

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 405 237 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90111253.2

(51) Int. Cl.⁵: **G03C 7/30, G03C 5/39**

(22) Anmeldetag: 14.06.90

(30) Priorität: 27.06.89 DE 3920922

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.01.91 Patentblatt 91/01

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT

(71) Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

D-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: **Spriewald, Erika**
Kockelsberg 34
D-5090 Leverkusen(DE)
Erfinder: **Tappe, Gustav, Dipl.-Ing.**
Kurt-Schumacher-Ring 84
D-5090 Leverkusen(DE)
Erfinder: **Meckl, Heinz, Dr.**
Am Katterbach 54
D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

(54) **Fotografisches Verarbeitungsverfahren.**

(57) Ein wässerungsfreies Verarbeitungsverfahren führt dann zu guten fotografischen Eigenschaften, ohne daß sich im Stabilisierbad ein Niederschlag absetzt, wenn das Bleichfixierbad als Bleichmittel eine Verbindung der Formel

$\text{Fe(X)}_2\text{DTPA}$,

worin

X Alkali oder Ammonium bedeutet,

und das Stabilisierbad ein Fungizid, HEDP und ein Hexametaphosphat enthält.

EP 0 405 237 A1

FOTOGRAFISCHES VERARBEITUNGSVERFAHREN

Die Erfindung betrifft ein fotografisches Verarbeitungsverfahren für Colorpapier mit den Schritten Entwickeln, Bleichfixieren und Stabilisieren

Die Herstellung farbfotografischer Aufsichtsbilder wurde bisher nahezu ausschließlich von großen Entwicklungsanstalten vorgenommen, die die angelieferten Negativfilme entwickelten und unter Benutzung von Farbnegativpapier die farbigen Aufsichtsbilder herstellten. Der Vorteil der großen Entwicklungsanstalten liegt unter anderem darin, gut für eine Entsorgung der anfallenden verbrauchten Verarbeitungslösungen, insbesondere des Waschwassers für die Schlußwässerung sorgen zu können. Nachteilig ist, daß der Kunde oft längere Zeit auf seine Bilder warten muß.

Aus diesem Grunde wurden kleine Vorrichtungseinheiten entwickelt, die in Kundennähe installiert werden und dem Kunden die fertigen Bilder im Extremfall bereits eine Stunde nach dem Einliefern des belichteten Filmes aushändigen können. Diese Vorrichtungen wurden unter anderem durch die Entwicklung einer Prozeßvariante möglich, die auf die Schlußwässerung verzichtet und anstelle dessen die entwickelten, gebleichten und fixierten Bilder mit einer Stabilisierungslösung behandelt. Die neuen Vorrichtungen ("Minilab") kommen daher ohne Frischwasserzufuhr aus und produzieren auch kein Abwasser. Die verbrauchten Verarbeitungslösungen werden in Kanistern gesammelt und von Zeit zu Zeit entsorgt.

Die Stabilisierungslösung hat die Aufgabe, die in den Aufsichtsbildern verbleibenden Chemikalien, die sowohl aus dem Material selbst als auch aus den Verarbeitungslösungen stammen und die infolge der fehlenden Wässerung nicht mehr ausgewaschen werden, in eine Form zu überführen, die das Bild auch über lange Zeit in seiner Qualität nicht beeinträchtigt.

Bleichen und Fixieren wird in Minilabs üblicherweise gemeinsam in einem Bleichfixierbad durchgeführt, wobei das Eisenammoniumkomplexsalz der Ethylendiamintetraessigsäure (FeNH_4EDTA) ein gebräuchliches Bleichmittel und Ammonium- oder Natriumthiosulfat ein gebräuchliches Fixiermittel sind.

So beschreibt beispielsweise EP-B 158 369 ein wässerungsfreies Verarbeitungsverfahren aus Farbwicklung, Bleichfixieren, Stabilisieren und Trocknen, bei dem die Bleichfixierlösung FeNH_4EDTA , freie EDTA, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ und die Stabilisierlösung Essigsäure, Formaldehyd, Thiabenzazol, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und Kaliumalaun enthält.

Diese Kombination aus Bleichfixierbad und Stabilisierbad weist Nachteile auf.

Bleichfixierbäder werden in Minilabs mit einem möglichst geringen Volumen pro m^2 regeneriert.

So ergibt sich ein wesentlich langsamerer Austausch der Badlösung als im Normalfall, besonders bei Minilabs mit relativ geringem Durchsatz an Colorpapier. Daraus folgt, daß das Sulfid der Badlösung durch den Luftsauerstoff oxidiert wird, die Stabilität des Thiosulfats nicht mehr gesichert ist und schließlich ein Niederschlag aus Schwefel ausfällt.

Diesen Mißstand kann man weitgehend beheben, wenn man anstelle von FeNH_4EDTA das Eisenammoniumsalz der Diethylentriaminpentaessigsäure ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{DTPA}$) verwendet.

Der Nachteil einer Kombination dieses vorteilhaften Bleichfixierbades mit einem nachfolgenden Stabilisierbad, das HEDP enthält, besteht darin, daß im Gebrauchs zustand des Stabilisierbades ein Niederschlag entsteht. Die durch Einschleppung im Stabilisierbad entstehende Konzentration des DTPA kann diesen Niederschlag nicht verhindern. Ebenso wenig gelingt das mit den in manchen Stabilisierbädern im Bereich von 0,2 bis 2 g/l enthaltenen Aminopolycarbonsäuren.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein System zur Verfügung zu stellen, bei dem Bleichfixierbad und Stabilisierbad so aufeinander abgestimmt sind, daß die vorerwähnten Nachteile nicht auftreten und dennoch farbige Aufsichtsbilder hervorragende Qualität - insbesondere hinsichtlich Farbdichte, Restsilbergehalt und Stabilität - erhalten werden.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß als Bleichmittel des Bleichfixierbades eine Verbindung der Formel $\text{Fe}(\text{X})_2\text{DTPA}$, worin X Alkali oder Ammonium bedeutet, vorzugsweise $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{DTPA}$ oder FeNa_2DTPA , eingesetzt wird und das Stabilisierbad ein Fungizid, HEDP und ein Hexametaphosphat enthält.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein wässerungsfreies Verfahren zur Herstellung farbiger Aufsichtsbilder durch Entwickeln, Bleichfixieren, Stabilisieren und Trocknen, dadurch gekennzeichnet, daß das Bleichfixierbad als Bleichmittel eine Verbindung der Formel $\text{Fe}(\text{X})_2\text{DTPA}$, worin X Alkali oder Ammonium bedeutet, und das Stabilisierbad ein Fungizid, HEDP und ein Hexametaphosphat enthält.

Vorzugsweise enthält das Bleichfixierbad das Bleichmittel in einer Menge von 0,1 bis 0,5 Mol/l. Vorzugsweise enthält das Stabilisierbad 1×10^{-3} bis 5×10^{-2} Mol/l Fungizid, 1×10^{-3} bis 5×10^{-2} Mol/l HEDP und 5×10^{-4} bis 5×10^{-2} Mol/l Hexametaphosphat. Geeignete Fungizide sind z.B. Benzoesäure, Sorbinsäure und Isothazolone.

Grundsätzlich läßt sich zwar dieser Niederschlag im Stabilisierbad durch Komplexbildner aller bekann-

ten Klassen verhindern, z.B. durch Aminopolycarbonsäuren, Aminopolyphosphonsäuren, Citronensäure, Polymaleinsäure oder Phosphonobutantricarbonsäure. Da jedoch die meisten davon die Wirkung des im Stabilisierbad üblicherweise enthaltenden HEDP als Eisenmaskierungsmittel behindern und somit die bei Tropenlagerung entstehende Vergilbung nicht genügend unterdrücken, bleibt, wie überraschend gefunden wurde, nur die Klasse der Phosphor- und der Phosphonsäuren als geeignet übrig, im optimalen Fall Natriumhexametaphosphat.

Beispiel

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, welches für das erfindungsgemäße Verarbeitungsverfahren geeignet ist, wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger auf beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben.

Schichtaufbau:

1. Schicht (Substratschicht):

0,2 g Gelatine

2. Schicht (blauempfindliche Schicht):

blauempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,8 µm) aus 0,63 g AgNO₃ mit

1,38 g Gelatine

0,95 g Gelbkuppler Y

0,29 g Trikresylphosphat (TKP)

3. Schicht (Schutzschicht)

1,1 g Gelatine

0,06 g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,06 g Dibutylphthalat (DBP)

4. Schicht (grünempfindliche Schicht)

grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,6 µm) aus 0,45 g AgNO₃ mit

1,08 g Gelatine

0,41 g Purpurkuppler M

0,08 g 2,5-Dioctylhydrochinon

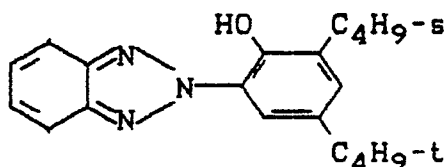
0,34 g DBP

0,04 g TKP

5. Schicht (UV-Schutzschicht)

1,15 g Gelatine

0,6 g UV-Absorber der Formel



0,045g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,04 g TKP

6. Schicht (rotempfindliche Schicht)

rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,5 µm) aus 0,3 g AgNO₃ mit

0,75 g Gelatine

0,36 g Blaugrünkuppler C

0,36 g TKP

7. Schicht (UV-Schutzschicht)

0,35 g Gelatine

0,15 g UV-Absorber gemäß 5. Schicht

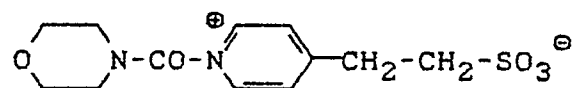
0,2 g TKP

5 8. Schicht (Schutzschicht)

0,9 g Gelatine

0,3 g Härtungsmittel H der folgenden Formel

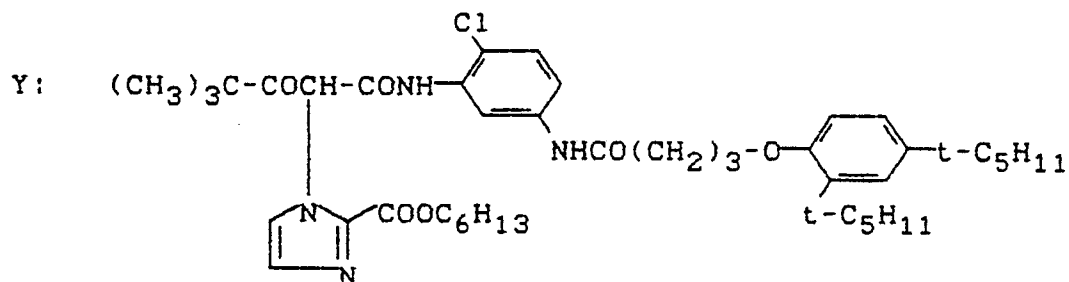
10



Die Kuppler entsprachen folgenden Formeln:

15

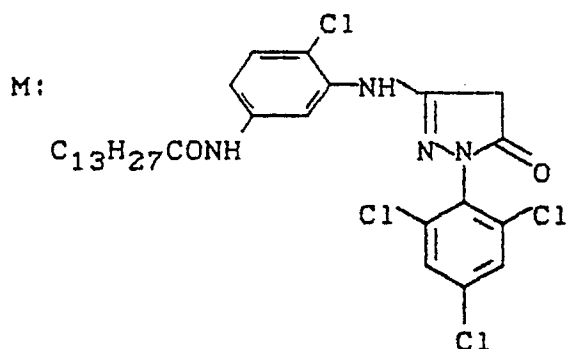
20



25

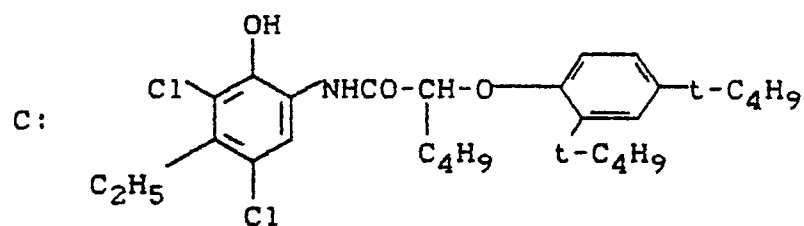
30

35



40

45



Beispiel 1 (Vergleich)

50

Ein Stufenkeil wird auf das oben beschriebene fotografische Aufzeichnungsmaterial aufbelichtet und wie folgt verarbeitet:

55

5

Entwickeln	45s	35 ° C
Bleichfixieren	45s	35 ° C
Wässern	4-stufige Gegenstromkaskade, je	
Trocknen	22,5s	30 ° C

10

Die einzelnen Verarbeitungsbäder hatten die folgende Zusammensetzung:

15

Entwickler	
Wasser	800 ml
Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)	3,0 g
4,5-Dihydroxy-1,3-benzoldisulfonsäure, Di-natriumsalz	0,3 g
Natriumchlorid	2,0 g
Triethanolamin	8,0 g
N,N-Diethyl-hydroxylamin, 85 gew.-%ig	5,0 ml
4-(N-Ethyl-N-2-methansulfonylaminoethyl)-2-methylphenylendiamin-sesquisulfatmonohydrat (CD3)	5,0 g
Kaliumcarbonat mit Wasser auffüllen auf 1 Liter; pH 10	25,0 g

25

30

35

Bleichfixierbad	
Wasser	800 ml
Natriumsulfit	20 g
Ammoniumthiosulfit	110 g
Fe(NH ₄) ₂ DTPA	140 g
DTPA	8 g
3-Mercapto-1,2,4-triazol	1 g
Silberchlorid	4 g
Mit Wasser auf 1 Liter auffüllen und auf pH 5,0 stellen.	

40

Der Gesamtwasserverbrauch beträgt 2 Liter pro m².

Die damit erhaltenen Stufenkeile werden einer Lagerung bei 60 ° C und 90 % relativer Feuchte über 7 Tage unterworfen.

45

Ergebnisse siehe Tabelle.

Beispiel 2 (Vergleich)

50

Material gemäß Beispiel 1 wird in einem wässerungsfreien Prozeß verarbeitet.

55

5

10

Entwickler	45 s	35 °
Bleichfixierbad	45 s	35 °
Stabilisierbad	4-stufige Gegenstromkaskade, je	
Trocknung	22,5 s	35 °
Entwickler und Bleichfixierbad entsprachen Beispiel 1		

15

20

Zusammensetzung des Stabilisierbades A	
Wasser	800 ml
Ethylendiamintetraessigsäure	0,5 g
Natriumsulfit	2 g
Hydroxyethandiphosphonsäure	4 g
Benzoessäure	1 g
Mit Wasser auf 1 Liter auffüllen, auf pH 5,0 stellen.	

25

Herstellung des Gebrauchszustandes in den vier zu einer Kaskade zusammengefaßten Stabilisierbad-

tanks:

30

Tank 1 : 800 ml Stabilisierbad + 200 ml Bleichfixierbad

Tank 2 : 960 ml Stabilisierbad + 40 ml Bleichfixierbad

Tank 3 : 992 ml Stabilisierbad + 8 ml Bleichfixierbad

Tank 4 : 998 ml Stabilisierbad + 2 ml Bleichfixierbad

Der Stabilisierbadverbrauch beträgt 250 ml/m².

Die mit diesem Prozeß erhaltenen Stufenkeile werden gemeinsam mit den in Beispiel 1 gewonnenen

35

Keilen gelagert. Ergebnisse siehe Tabelle.

Beispiel 3 (Vergleich)

40

Material und Verarbeitung mit Ausnahme des Stabilisierbades entsprachen Beispiel 2.

45

50

Stabilisierbad B	
Wasser	800 ml
Ethylendiamintetraessigsäure	5 g
Natriumsulfit	2 g
Hydroxyethandiphosphonsäure	4 g
Benzoessäure	1 g
Mit Wasser auf 1 Liter auffüllen und auf pH 5,0 stellen.	

Der Gebrauchszustand der 4 Stabilisierbadtanks wurde wie in Beispiel 2 hergestellt.

55

Der Stabilisierbadverbrauch entspricht Beispiel 2.

Lagerung gemeinsam mit den Keilen der Beispiele 1 und 2 unter den angegebenen Bedingungen.

Ergebnisse siehe Tabelle

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

Material und Verarbeitung mit Ausnahme des Stabilisierbades entsprachen Beispiel 2.

5

10

15

Stabilisierbad C	
Wasser	800 ml
Natriumhexametaphosphat	2 g
Natriumsulfit	2 g
Hydroxyethandiphosphonsäure	4 g
Benzoessäure	1 g
Mit Wasser auf 1 Liter auffüllen und auf pH 5,0 stellen.	

Der Gebrauchszustand der 4 Stabilisierbadtanks wurde wie in Beispiel 2 hergestellt.

Der Stabilisierbadverbrauch entspricht Beispiel 2.

Die mit diesem Prozeß erhaltenen Stufenkeile werden gemeinsam mit den Keilen der Beispiele 1, 2 und 3 unter den angegebenen Bedingungen gelagert.

Stehprüfung

25

Von den Stabilisierbädern der Beispiele 2, 3 und 4 wurden jeweils aus Tanks Proben entnommen und 4 Tage lang bei Raumtemperatur stehengelassen. Über das eventuelle Auftreten eines Niederschlags siehe Tabelle.

Tabelle

30

35

40

	Differenz von D_{\min} nach 7 Tagen bei 60 °C, 90 % rel. F. (x 100)			Niederschlag nach 4 Tagen Stehzeit
	gelb	purpur	blaugrün	
Beispiel 1 Wässerung	12	5	1	-
Beispiel 2 Stabilisierbad A	13	5	1	Niederschlag
Beispiel 3 Stabilisierbad B	19	7	2	Kein Niederschlag
Beispiel 4 Stabilisierbad C	11	3	0	Kein Niederschlag

45

Die Tabelle zeigt, daß beim Übergang von der Verarbeitung mit Wässerung zu einem wässerungsfreien Verfahren ein Niederschlag im ersten Stabilisierlösungstank auftritt, der zwar durch Erhöhung der Menge an Aminopolycarbonsäure unterbunden wird, daß dieser Vorteil aber mit einer erheblichen Schleiererhöhung (Anstieg D_{\min}) erkauft werden muß.

Natriumhexametaphosphat verhindert ebenfalls die Niederschlagsbildung, sogt aber zusätzlich sogar für eine Schleiererniedrigung gegenüber normal gewässerten Proben.

50

Ansprüche

55

1. Wässerungsfreies Verfahren zur Herstellung farbiger Aufsichtsbilder durch Entwickeln, Bleichfixieren, Stabilisieren und Trocknen, dadurch gekennzeichnet, daß das Bleichfixierbad als Bleichmittel eine Verbindung der Formel $\text{Fe}(\text{X})_2\text{DTPA}$, worin X Alkali oder Ammonium bedeutet, und das Stabilisierbad ein Fungizid, Hydroxyethandiphosphonsäure und ein Hexametaphosphat enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Bleichmittel $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{DTPA}$ oder FeNa_2DTPA verwendet wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 1253

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D, A	EP-A-0 158 369 (KONISHIROKU) * Ansprüche 3,7 * ---	1	G 03 C 7/30 G 03 C 5/39
A	EP-A-0 296 854 (KONICA) * Seite 111, Zeilen 5-41; Seite 121, Zeilen 11-25 * -----	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			G 03 C 7/00 G 03 C 5/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 04-10-1990	Prüfer STOCK H
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			