



⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
14.09.94 Patentblatt 94/37

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

②① Anmeldenummer : **90111253.2**

②② Anmeldetag : **14.06.90**

⑤④ **Fotografisches Verarbeitungsverfahren.**

③⑩ Priorität : **27.06.89 DE 3920922**

⑦③ Patentinhaber : **Agfa-Gevaert AG**
Kaiser-Wilhelm-Allee
D-51373 Leverkusen (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
02.01.91 Patentblatt 91/01

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)

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
14.09.94 Patentblatt 94/37

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
BE DE FR GB IT

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 158 369
EP-A- 0 296 854

EP 0 405 237 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

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

5 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
10 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
15 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
20 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.

25 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.

30 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.

35 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 Gebrauchszustand 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.

40 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
45 - 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.

50 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}
55 bis 5×10^{-2} Mol/l Hexametaphosphat. Geeignete Fungizide sind z.B. Benzoessäure, Sorbinsäure und Isothiazolone.

Grundsätzlich läßt sich zwar dieser Niederschlag im Stabilisierbad durch Komplexbildner aller bekannten Klassen verhindern, z.B. durch Aminopolycarbonsäuren, Aminopolyphosphonsäuren, Citronensäure, Polymal-

einsäure oder Phosphonobutantricarbonsäure. Da jedoch die meisten davon die Wirkung des im Stabilisierbad üblicherweise enthaltenen 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.

5

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.

10

Schichtaufbau:

15

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

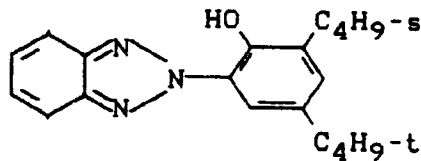
20

25

30

35

40



45

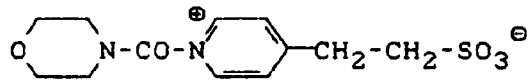
- 0,045g 2,5-Dioctylhydrochinon
0,04 g TKP
6. Schicht (rotempfindliche Schicht)
rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,5 µm) aus 0,3 g AgNO₃ mit
0,75 g Gelatine
0,36 g Blaugrünkuppler C
0,36 g TKP
7. Schicht (UV-Schutzschicht)
0,35 g Gelatine
0,15 g UV-Absorber gemäß 5. Schicht
0,2 g TKP
8. Schicht (Schutzschicht)

50

55

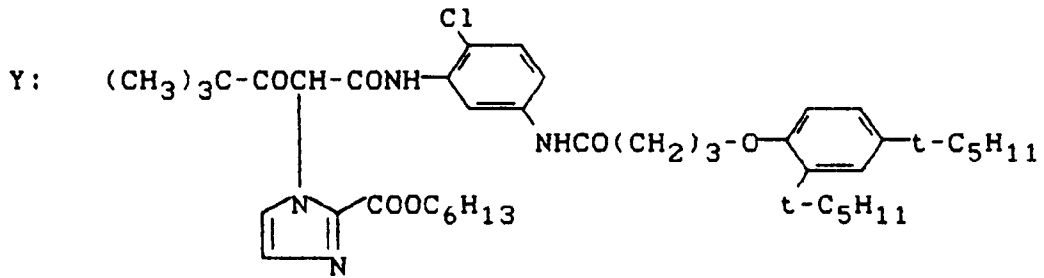
0,9 g Gelatine
0,3 g Härtungsmittel H der folgenden Formel

5



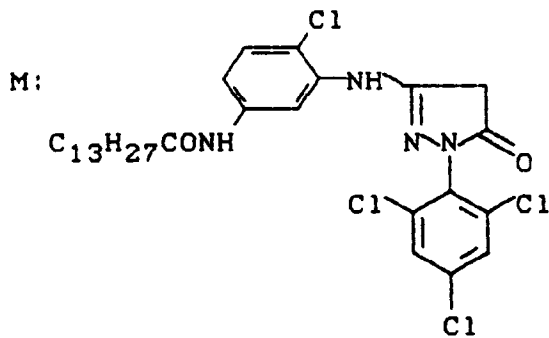
Die Kuppler entsprechen folgenden Formeln:

10



15

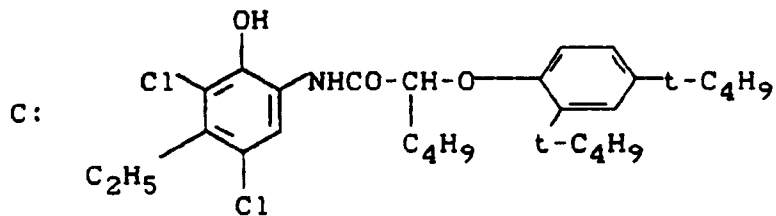
20



25

30

35



40

Beispiel 1 (Vergleich)

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

45

Entwickeln 45 s 35° C

50

Bleichfixieren 45 s 35° C

Wässern 4-stufige Gegenstromkaskade,
je

55

22,5 s 30° C

Trocknen

Die einzelnen Verarbeitungsbäder hatten die folgende Zusammensetzung:

Entwickler

5	Wasser	800 ml
	Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)	3,0 g
10	4,5-Dihydroxy-1,3-benzoldisulfonsäure, Di-natriumsalz	0,3 g
	Natriumchlorid	2,0 g
	Triethanolamin	8,0 g
15	N,N-Diethyl-hydroxylamin, 85 gew.-%ig	5,0 ml
	4-(N-Ethyl-N-2-methansulfonylaminoethyl)- 2-methylphenylendiamin-sesquisulfatmonohy- drat (CD3)	5,0 g
20	Kaliumcarbonat	25,0 g

mit Wasser auffüllen auf 1 liter ; pH 10

25 Bleichfixierbad

	Wasser	800 ml
30	Natriumsulfit	20 g
	Ammoniumthiosulfat	110 g
	Fe(NH ₄) ₂ DTPA	140 g
	DTPA	8 g
35	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.

Ergebnisse siehe Tabelle.

45 Beispiel 2 (Vergleich)

Material gemäß Beispiel 1 wird in einem wässerungsfreien Prozeß verarbeitet.

50	Entwickler	45 s	35°
	Bleichfixierbad	45 s	35°
	Stabilisierbad	4-stufige Gegenstrom- kaskade, je	
55		22,5 s	35°
	Trocknung		

Entwickler und Bleichfixierbad entsprachen Beispiel 1

Zusammensetzung des Stabilisierbades A

5	Wasser	800 ml
	Ethylendiamintetraessigsäure	0,5 g
	Natriumsulfit	2 g
10	Hydroxyethandiphosphonsäure	4 g
	Benzoessäure	1 g

Mit Wasser auf 1 Liter auffüllen, auf pH 5,0 stellen.

15 Herstellung des Gebrauchszustandes in den vier zu einer Kaskade zusammengefaßten Stabilisierbadtanks:

Tank 1 : 800 ml Stabilisierbad + 200 ml Bleichfixierbad

Tank 2 : 960 ml Stabilisierbad + 40 ml Bleichfixierbad

Tank 3 : 992 ml Stabilisierbad + 8 ml Bleichfixierbad

20 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 Keilen gelagert. Ergebnisse siehe Tabelle.

25 Beispiel 3 (Vergleich)

Material und Verarbeitung mit Ausnahme des Stabilisierbades entsprachen Beispiel 2.

30 Stabilisierbad B

35	Wasser	800 ml
	Ethylendiamintetraessigsäure	5 g
	Natriumsulfit	2 g
	Hydroxyethandiphosphonsäure	4 g
	Benzoessäure	1 g

40 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.

45 Lagerung gemeinsam mit den Keilen der Beispiele 1 und 2 unter den angegebenen Bedingungen. Ergebnisse siehe Tabelle

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

50 Material und Verarbeitung mit Ausnahme des Stabilisierbades entsprachen Beispiel 2.

55

Stabilisierbad C

5	Wasser	800 ml
	Natriumhexametaphosphat	2 g
	Natriumsulfit	2 g
	Hydroxyethandiphosphonsäure	4 g
10	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.

15 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

20

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.

25

Tabelle

30

	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 Nieder- schlag
Beispiel 4 Stabilisierbad C	11	3	0	Kein Nieder- schlag

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 Schleierhöhung (Anstieg D_{\min}) erkauft werden muß.

50

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

Patentansprüche

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 $Fe(X)_2DTPA$, worin X Alkali oder Ammonium bedeutet, und das Stabilisierbad ein Fun-

gizid, 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.

5

Claims

1. A no-rinse process for the production of colour photographs by development, bleaching/fixing, stabilization and drying, characterized in that the bleaching/fixing bath contains a compound with the formula $\text{Fe}(\text{X})_2\text{DTPA}$, where X is an alkali metal or ammonium, as bleaching agent while the stabilizing bath contains a fungicide, hydroxyethanediphosphonic acid and a hexametaphosphate.

10

2. A process as claimed in claim 1, characterized in that $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{DTPA}$ or FeNa_2DTPA is used as the bleaching agent.

15

Revendications

1. Procédé sans lavage pour produire des images colorées par développement, blanchiment-fixage, stabilisation et séchage, caractérisé en ce que le bain de blanchiment-fixage contient comme agent de blanchiment un composé de formule $\text{Fe}(\text{X})_2\text{DTPA}$ dans laquelle X signifie un alcali ou l'ammonium et que le bain de stabilisation contient un fongicide, de l'acide hydroxyéthanediphosphonique et un hexamétaphosphate.

20

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise comme agent de blanchiment du $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{DTPA}$ ou FeNa_2DTPA .

25

30

35

40

45

50

55