



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
21.07.93 Patentblatt 93/29

⑤① Int. Cl.⁵ : **G03D 3/06**

②① Anmeldenummer : **90906191.3**

②② Anmeldetag : **19.04.90**

⑧⑥ Internationale Anmeldenummer :
PCT/EP90/00633

⑧⑦ Internationale Veröffentlichungsnummer :
WO 91/16667 31.10.91 Gazette 91/25

⑤④ **ENTWICKLUNGSEINRICHTUNG FÜR FOTOGRAFISCHE SCHICHTTRÄGER.**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
18.03.92 Patentblatt 92/12

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
21.07.93 Patentblatt 93/29

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
AT BE DE DK ES FR GB IT NL SE

⑦③ Patentinhaber : **DEVAPPA Dr. Ing. R. Zinsser &
Ing. K. Prestl
Starenstrasse 50
W-8420 Kelheim/Donau (DE)**

⑦② Erfinder : **HEISS, Heinz
Veilchenstr. 12
W-8420 Kelheim (DE)**

⑦④ Vertreter : **Göbel, Matthias, Dipl.-Ing.
Pruppacher Hauptstrasse 5-7
W-8501 Pyrbaum-Pruppach (DE)**

EP 0 474 643 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 eine Entwicklungseinrichtung für fotografische Schichtträger, z.B. Filmmaterialien, Fotopapiere, Grafiken, mit einem Entwicklerflüssigkeits-, einem Fixierflüssigkeits- und einem Waschflüssigkeitsbad, bei der die Bäder an eine gemeinsame Abflusssammelleitung anlegbar sind und das Fixierflüssigkeitsbad über eine Kreislaufführung mit einer ersten, eine Elektrolysezelle aufweisenden Baueinheit zur Regeneration der Fixierflüssigkeit hydraulisch permanent verbunden ist.

Bei einer bekannten Entwicklungseinrichtung obiger Gattung (US-A-4081816) ist vorgesehen, die Bäder für die Entwicklerflüssigkeit, der Fixierflüssigkeit und der Waschflüssigkeit in eine Abfluß-Sammelleitung zu entleeren, die in einen Sammelbehälter ausmündet und das so erhaltene Bäderflüssigkeitsgemisch nach Neutralisation vermittels Chemikalien in eine Kanalisation abzugeben. Zusätzlich steht das Bad für die Fixierflüssigkeit mit einem vor der Abfluß-Sammelleitung abgezweigten Aufbereitungsbehälter einer Vorrichtung zur elektrolytischen Wiedergewinnung des in der Fixierflüssigkeit befindlichen Silbers in Verbindung. Abgesehen davon, daß die gemeinsame Neutralisation des Bäderflüssigkeitsgemisches nur ungenau und unsicher bewirkt werden kann, ist die Behandlung des Bäderflüssigkeitsgemisches mit Chemikalien auch nicht als effektive Entsorgungsmaßnahme zu werten.

Es ist Aufgabe der Erfindung, bei fotografischen Entwicklungseinrichtungen, die Bäderflüssigkeiten arbeitstechnisch optimal und sicher zu entsorgen und die wirtschaftlich aufwendigen Inhaltsstoffe wiederverwendbar zu machen.

Erfindungsgemäß ist hierzu vorgesehen, daß die Bäder ausschließlich über drei weitere Baueinheiten mit der Abflusssammelleitung für die Regeneration und/oder Entsorgung der Bäderflüssigkeiten hydraulisch verbunden sind, die erste Baueinheit zusätzlich in der Elektrolysezelle eine Filteranordnung aufweist, die erste der weiteren Baueinheiten mit einem Pufferbehälter, einem Ionenaustauscher und einer Filteranordnung versehen ist, die zweite der weiteren Baueinheiten mit einer Osmoseeinrichtung und einem Vorfilter versehen ist, die erste und die zweite der weiteren Baueinheiten seriell miteinander über eine Kreislaufführung mit dem Waschflüssigkeitsbad verbunden sind, die dritte der weiteren Baueinheiten einen Pufferbehälter, einen Umwälzbehälter sowie eine weitere Elektrolysezelle und Filtereinrichtung zur anodischen Oxydation aufweist und mit dem Entwicklerflüssigkeitsbad sowie der Kanalisation verbindbar ist und daß die zweite und die dritte der weiteren Baueinheiten miteinander in Verbindung stehen. Hierbei kann die erste Baueinheit zusätzlich zu der Elektrolysezelle eine Filteranordnung aufweisen und mit einem der Elektrolysezelle und der Filteranordnung vorgestellten Pufferbehälter versehen sein, wobei als Filteranordnung zweckmäßig ein Aktivkohlefilter dient. Die das Entsorgungssystem für die Entwicklungseinrichtung bildenden Baueinheiten lassen insgesamt eine wirkungsvolle Einzelaufbereitung der Bäderflüssigkeiten zu und erlauben darüberhinaus eine den Anforderungen entsprechende Kombination miteinander und mit der Entwicklungseinrichtung unter Bildung einer kompakten Anlage. Es entspricht der Erfindung, daß die erste Baueinheit gegebenenfalls um weitere Elektrolysezellen, die insbesondere hydraulisch miteinander in Reihe und elektrisch parallel geschaltet sind, erweitert werden kann.

In Ausbildung der Entwicklungseinrichtung ist vorgesehen, der Osmoseeinrichtung und dem Vorfilter der zweiten der weiteren Baueinheiten bevorzugt einen Vorlagebehälter mit oder ohne Wärmetauscher zuzuordnen, während die erste der weiteren Baueinheiten mit einer externen Regeneriereinrichtung hydraulisch permanent verbindbar ist.

Schließlich ist in weiterer Ausbildung noch vorgesehen, die Entsorgung verbrauchter Konzentrate vermittels anodischer Oxydation vorzunehmen. Hierzu münden die Abläufe des Entwicklerflüssigkeits- und des Fixierflüssigkeitsbads sowie der Ablauf der zweiten der weiteren Baueinheiten in den Pufferbehälter der dritten der weiteren Baueinheiten aus. Der Abbau der Abwasserinhaltsstoffe erfolgt durch Autoxydation an der Anode der Elektrolysezelle der dritten der weiteren Baueinheiten, wobei gegebenenfalls durch Zugabe von Chemikalien (Säuren/Laugen) bzw. Oxydationsmitteln der Abbau optimierbar ist. Bevorzugt sind die Konzentrate im Umwälzbereich so lange zu fahren, bis sich der gewünschte Behandlungseffekt einstellt. Die erzielte Entgiftung der flüssigen Rückstände erlaubt deren Abführung in die Kanalisation ohne daß hierbei Grenzwerte des Wasserrechts überschritten werden.

Wie die Erfindung ausführbar ist, verdeutlichen die in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiele. Es zeigen:

- Fig. 1 eine Entwicklungseinrichtung mit integrierten Baueinheiten (Modulen), perspektivisch,
- Fig. 2 eine Entwicklungseinrichtung mit einer modularen Entsorgungsanlage, schematisch.
- Fig. 3 ein Fließschema einer Baueinheit (Modul) zur Fixierbadflüssigkeitsentsilberung
- Fig. 4 und 5 Fließschemen von Baueinheiten (Modulen) mit Wasserkreislaufführung und
- Fig. 6 ein Fließschema einer Baueinheit (Modul) zur Entsorgung verbrauchter Konzentrate.

In Fig. 1 ist mit 1 eine fotografische Entwicklungseinrichtung bezeichnet, die einen Eingabebereich 2 für

Schichtträger, einen Naßbereich 3 mit Bädern 10, 11, 12 (Fig. 2) für Entwicklerflüssigkeit, Fixierflüssigkeit und Waschflüssigkeit sowie einen nachgeschalteten Trockner 4 aufweist. Mit 5 ist ein Raum für die Aufnahme von elektronischen Steuerungsmitteln bezeichnet. Beim Ausführungsbeispiel ist die Entwicklungseinrichtung 1 als Tischgerät ausgebildet, die auf mit der Entwicklungseinrichtung integrierten Baueinheiten 6, 7, 8, 9, (Modulen) aufgestellt ist. Die Baueinheiten (Module) 6 bis 9 dienen der Entsorgung der Abwässer von giftigen Bestandteilen und der Wiederverwendbarmachung von in den Abwässern enthaltenen Chemikalien und Metallen.

Das Zusammenwirken des Naßbereichs der Entwicklungseinrichtung 1 mit den Baueinheiten (Modulen) 6 bis 9 ist schematisch in Fig. 2 verdeutlicht. Die Fig. 2 zeigt, daß das Fixierflüssigkeitsbad 11 über eine Kreislauflöpfung 13 mit der Baueinheit 6 in Verbindung steht. Außerdem ist erkennbar, daß das Waschflüssigkeitsbad 12 über eine weitere Kreislauflöpfung 14 an der Baueinheit 7 und weiter über eine Brücke 15 mit der Baueinheit 8 verbunden ist. Mit 16 ist ein externes Regeneriermodul für die Baueinheit 7 bezeichnet, während 17 ein an der Baueinheit 8 anliegender Konzentrationsbehälter ist. Die Baueinheit 8, das Entwicklerflüssigkeitsbad 10 sowie das Fixierflüssigkeitsbad 11 liegen an die Baueinheit 9 an. Die Baueinheit 9 ist mit der Kanalisation 20 verbindbar.

Der Aufbau der Baueinheit 6 ist in Fig. 3 wiedergegeben. Das Fixierflüssigkeitsbad 11 liegt über eine Rohrleitung 13' an einem Pufferbehälter 22 an, der über eine Pumpe 21 an eine Elektrolysezelle 23 ausmündet. Die Elektrolysezelle 23 ist durch eine Rohrleitung 24 mit einer Filteranordnung (Aktivkohlefilter) 25 verbunden, die über eine Rohrleitung 13'' an das Fixierflüssigkeitsbad 11 liegt. Mit 26' sind Rohrblenden bezeichnet, während Magnetventile 27 und Absperrhähne 28 die Durchlässe in den Rohrleitungen öffnen bzw. schließen. So ist möglich über ein Magnetventil 27 die Elektrolysezelle 23 unter Umgehung der Filteranordnung 25 mit dem Fixierflüssigkeitsbad 11 zu verbinden. Die Fixierflüssigkeit wird durch die Kreislauflöpfung kontinuierlich auf ein möglichst niedriges Niveau gehalten um die erforderliche Menge an Auffrischerlösung zu reduzieren. Gegebenenfalls ist die Baueinheit 6 um eine weitere Elektrolysezelle 23 (nicht gezeigt) erweiterbar und die Fixierbadflüssigkeit über einen Bypass 29 zu fahren. Die Zuführung einer Auffrischerlösung kann über eine zusätzliche Dosierpumpe (nicht gezeigt) erfolgen.

Die Baueinheit 7 der Fig. 4 zeigt eine Wasserkreislauflöpfung. Infolge Einschleppungen von Chemikalien aus dem Fixierflüssigkeitsbad 11 und Verunreinigungen vom Entwicklerflüssigkeitsbad 10 in das Waschflüssigkeitsbad 12 ist die Waschflüssigkeit schadstoffbelastet. Der Überlauf 21 des Waschflüssigkeitsbades 12 liegt an einem durch einen Niveau-Schalter 30 beeinflussbaren Pufferbehälter 31 an, von dem Waschflüssigkeit durch eine Pumpe 32 mit Motor 32' an eine Filterkassette 33 abgezogen wird und weiter Ionenaustauschern 34 und 34' zugeführt wird. Als Ionenaustauscher sind Anionenaustauscher vorgesehen, wobei beladene Ionenaustauscher gegen regenerierte Ionenaustauscher ausgetauscht und extern regeneriert werden. Mit 57 ist eine Druckanzeige bezeichnet, während 58 eine Dosierpumpe (Option) darstellt. Der Ablauf der Ionenaustauscher 34, 34' liegt einerseits an einer externen Regeneriereinrichtung 16 (Fig. 2) und andererseits an einen Vorlagebehälter 35 der Baueinheit 8 gemäß Fig. 5 an. Von diesem gelangt die Waschflüssigkeit durch eine Hochdruckpumpe 59 mit Motor 59' über einen Vorfilter 36 zu einer Osmoseeinrichtung 37, die beim Ausführungsbeispiel, z.B. nach dem Membranverfahren arbeitet. Die Osmoseeinrichtung 37 liegt über eine Rückleitung 38 an einen Zwischenbehälter 39 bzw. unmittelbar an das Waschflüssigkeitsbad 12 an. Das Konzentrat der Osmoseeinrichtung 37 kann über eine Leitung 40 in den Vorlagebehälter 35 zurückgeführt werden. Mit 17 ist ein mit dem Vorlagebehälter 35 verbundener Konzentrationsaufbewahrungsbehälter bezeichnet und mit 42 ist als Option ein Wärmetauscher zur Kühlung von Waschflüssigkeit. Der Vorfilter 36 ist insbesondere für die Betriebsart "offener Kreislauf" notwendig, da es durch die Aufkonzentration zu möglichen Ausfällungen der Inhaltsstoffe kommt.

Bei der Baueinheit 9 der Fig. 6 findet ein Pufferbehälter 43 mit Schwimmerschalter 54 Anwendung, der über eine Rohrleitung 45 mit dem Ausgang der Osmoseeinrichtung 37, dem Ausgang 19 des Entwicklerflüssigkeitsbades 10 und dem Ausgang 19' des Fixierflüssigkeitsbades 11 (Fig. 2) in Verbindung steht. Mit 46 ist ein Umwälzbehälter mit Schwimmerschalter 54' bezeichnet, an dem sich eine weitere Elektrolysezelle 23' und ein Filter 47 anschließen. Die Abläufe 19, 19' aus den Entwicklerflüssigkeits- und Fixierflüssigkeitsbädern 10, 11 sowie der Ablauf für das Permeat der Osmoseeinrichtung 37 werden im Pufferbehälter 43 gesammelt. Der Abbau der Konzentrate erfolgt im System Umwälzbehälter/Elektrolysezelle. Für die Umwälzung sorgt eine Pumpe 48. Die Elektrolyse selbst wird über eine pH - und Redox-Messung bei 55 und 56 geregelt und durch Zugabe von Chemikalien (Säure/Lauge, bzw. Oxydationsmittel) aus Chemikalienbehältern 51, 52 mit Schwimmerschalter 53, 53' optimiert. Die bei der Behandlung entstehenden Gase (SO_2/NH_3) können über ein Überdruckventil 49 abgelassen und nachfolgend einer Wäsche unterzogen werden. Der Filter 47 in der Umwälzleitung 49' verhindert eine Verschlämmung der Elektrolysezelle 23'. Die Konzentrate werden im Umwälzbetrieb zweckmäßig so lange gefahren, bis das Behandlungsziel, d.h. eine Minimierung des CSB-Wertes erreicht ist. Dieser wird mit der Messung des Redox-Potentials festgelegt. Die Baueinheit 9 der Fig. 6 ist über ein Ventil 50 an eine Kanalisation 20 (Fig. 2 verdeutlicht) anlegbar. Vermittels der Baueinheit 9 erfolgt

eine Entgiftung durch Aufspaltung der Abwässer in organische Substanzen durch anodische Oxydation.

Patentansprüche

5

1. Entwicklungseinrichtung für fotografische Schichtträger, z.B. Filmmaterialien, Fotopapiere, Grafiken, mit einem Entwicklerflüssigkeits- (10), einem Fixierflüssigkeits- (11) und einem Waschflüssigkeitsbad (12), bei der die Bäder an eine gemeinsame Abflußsammelleitung (20) anlegbar sind und das Fixierflüssigkeitsbad (11) über eine Kreislaufführung mit einer ersten Elektrolysezelle (23) aufweisenden Baueinheit (6) zur Regeneration der Fixierflüssigkeit hydraulisch permanent verbunden ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Bäder (10,11,12) ausschließlich über drei weitere Baueinheiten (7,8,9) mit der Abflußsammelleitung (20) für die Regeneration und/oder Entsorgung der Bäderflüssigkeiten hydraulisch verbunden sind,
 - die erste Baueinheit (6) zusätzlich zu der Elektrolysezelle (23) eine Filteranordnung (25) aufweist,
 - die erste (7) der weiteren Baueinheiten mit einem Pufferbehälter (31), einem Ionenaustauscher (34,34') und einer Filteranordnung (33) versehen ist,
 - die zweite (8) der weiteren Baueinheiten mit einer Osmoseeinrichtung (37) und einem Vorfilter (36) versehen ist,
 - die erste (7) und die zweite (8) der weiteren Baueinheiten seriell miteinander über eine Kreislaufführung mit dem Waschflüssigkeitsbad (12) verbunden sind,
 - die dritte (9) der weiteren Baueinheiten einen Pufferbehälter (43), einen Umwälzbehälter (46) sowie eine weitere Elektrolysezelle (23') und Filtereinrichtung (47) zur anodischen Oxydation aufweist und mit dem Entwicklerflüssigkeitsbad (10) sowie der Kanalisation (20) verbindbar ist, und daß
 - die zweite (8) und die dritte (9) der weiteren Baueinheiten miteinander in Verbindung stehen.
2. Entwicklungseinrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Baueinheit (6) einen der Elektrolysezelle (23) und der Filteranordnung (25) vorgestellten Pufferbehälter (22) aufweist.
3. Entwicklungseinrichtung nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Filteranordnung (25) durch einen Aktivkohlefilter gebildet ist.
4. Entwicklungseinrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Osmoseeinrichtung (37) und dem Vorfilter (36) der zweiten der weiteren Baueinheiten (8) ein Vorlagebehälter (35) mit oder ohne Wärmetauscher zugeordnet ist.
5. Entwicklungseinrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste der weiteren Baueinheiten (7) mit einer externen Regeneriereinrichtung (16) hydraulisch permanent verbindbar ist.
6. Entwicklungseinrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Abläufe (19,19') des Entwicklerflüssigkeits- (10) und des Fixierflüssigkeitsbads (11) sowie der Ablauf (45) der zweiten der weiteren Baueinheiten (8) in den Pufferbehälter (43) der dritten der weiteren Baueinheiten (9) ausmünden.

40

Claims

1. Developer for photographic layer carriers, e.g. film materials, photographic papers and graphics, having a developing fluid bath (10), a fixing fluid bath (11) and a washing fluid bath (12), wherein the baths are attachable to a common discharge collecting pipe (20), and the fixing fluid bath (11) is permanently hydraulically connected, via a recycling conduit, to a first structural unit (6) provided with an electrolytic cell (23) for regenerating the fixing fluid, characterised in that the baths (10,11,12) are hydraulically connected, exclusively via three additional structural units (7,8,9), to the discharge collecting pipe (20) for the regeneration and/or removal of the bath fluids,
 - the first structural unit (6) has a filter arrangement (25) in addition to the electrolytic cell (23);
 - the first (7) of the additional structural units is provided with a buffer container (31), an ion exchanger (34,34') and a filter arrangement (33);
 - the second (8) of the additional structural units is provided with an osmosis device (37) and a preliminary filter (36);
 - the first (7) and the second (8) of the additional structural units are connected to the washing fluid bath (12) in series with one another via a recycling conduit;

50

55

- the third (9) of the additional structural units has a buffer container (43), a circulating container (46) and an additional electrolytic cell (23') and filtering means (47) for anodic oxidation and is connectable to the developing fluid bath (10) and the conduit system (20);

and in that

- the second (8) and the third (9) of the additional structural units are interconnected with one another.
2. Developer according to claim 1, characterised in that the first structural unit (6) has a buffer container (22), which is situated in front of the electrolytic cell (23) and the filter arrangement (25).
 3. Developer according to claims 1 and 2, characterised in that the filter arrangement (25) is formed by an active carbon filter.
 4. Developer according to claim 1, characterised in that a collecting vessel (35), with or without a heat exchanger, is associated with the osmosis device (37) and the preliminary filter (36) of the second (8) of the additional structural units.
 5. Developer according to claim 1, characterised in that the first (7) of the additional structural units is permanently hydraulically connectable to an external regenerator device (16).
 6. Developer according to claim 1, characterised in that the outlets (19,19') of the developing fluid bath (10) and of the fixing fluid bath (11), as well as the outlet (45) of the second (8) of the additional structural units, discharge into the buffer container (43) of the third (9) of the additional structural units.

Revendications

1. Dispositif de développement pour base d'émulsion photographique, par exemple des films, du papier photographique, des graphiques, comportant un bain de révélateur (10), un bain de fixateur (11), et un bain de liquide de lavage (12), les bains pouvant être reliés à une canalisation d'évacuation commune (20), et le bain de fixateur (11) étant relié de façon permanente hydrauliquement à une première unité modulaire (6), présentant une cellule d'électrolyse (23), pour la régénération du fixateur, en formant un circuit de recyclage, caractérisé en ce que les bains (10,11,12) sont reliés hydrauliquement à la canalisation d'évacuation (20), pour la régénération et/ou l'évacuation des liquides des bains, exclusivement par l'intermédiaire de trois autres unités modulaires (7,8,9),
 - la première unité (6) présente, en plus de la cellule d'électrolyse (23), un agencement de filtration (25),
 - la première (7) des autres unités est munie d'un récipient tampon (31), d'un échangeur d'ions (34,34'), et d'un agencement de filtration (33),
 - la deuxième (8) des autres unités est munie d'un dispositif d'osmose (37) et d'un préfiltre (36),
 - la première (7) et la deuxième (8) des autres unités sont reliées l'une à l'autre en série et au bain de liquide de lavage (12) en formant un circuit de recyclage,
 - la troisième (9) des autres unités présente un récipient tampon (43), un récipient de circulation (46), ainsi qu'une autre cellule d'électrolyse (23') et un dispositif de filtration (47) pour l'oxydation anodique et peut être reliée au bain de révélateur (10) ainsi qu'à la canalisation (20), et en ce que
 - la deuxième (8) et la troisième (9) des autres unités sont reliées l'une à l'autre.
2. Dispositif de développement selon la revendication 1, caractérisé en ce que la première unité (6) présente un récipient tampon (22) agencé en amont de la cellule d'électrolyse (23) et de l'agencement de filtration (25).
3. Dispositif de développement selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'agencement de filtration (25) est formé par un filtre au charbon actif.
4. Dispositif de développement selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dispositif d'osmose (37) et le préfiltre (36) de la deuxième (8) des autres unités sont associés à un récipient collecteur (35) avec ou sans échangeur thermique.
5. Dispositif de développement selon la revendication 1, caractérisé en ce que la première (7) des autres

unités peut être reliée, de façon permanente, hydrauliquement à un dispositif externe de régénération (16).

- 5 6. Dispositif de développement selon la revendication 1, caractérisé en ce que les sorties (19,19') du bain de révélateur (10) et du bain de fixateur (11), ainsi que la sortie (45) de la deuxième (8) des autres unités débouchent dans le récipient tampon (43) de la troisième (9) des autres unités.

10

15

20

25

30

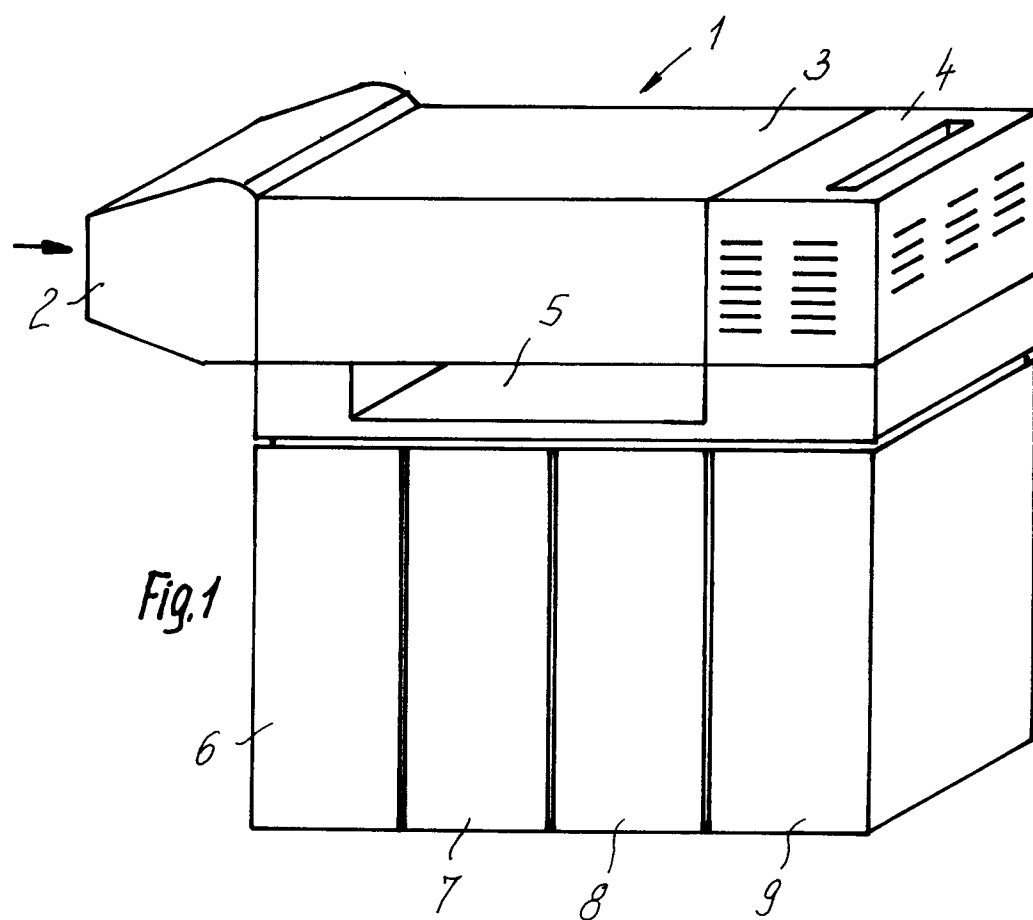
35

40

45

50

55



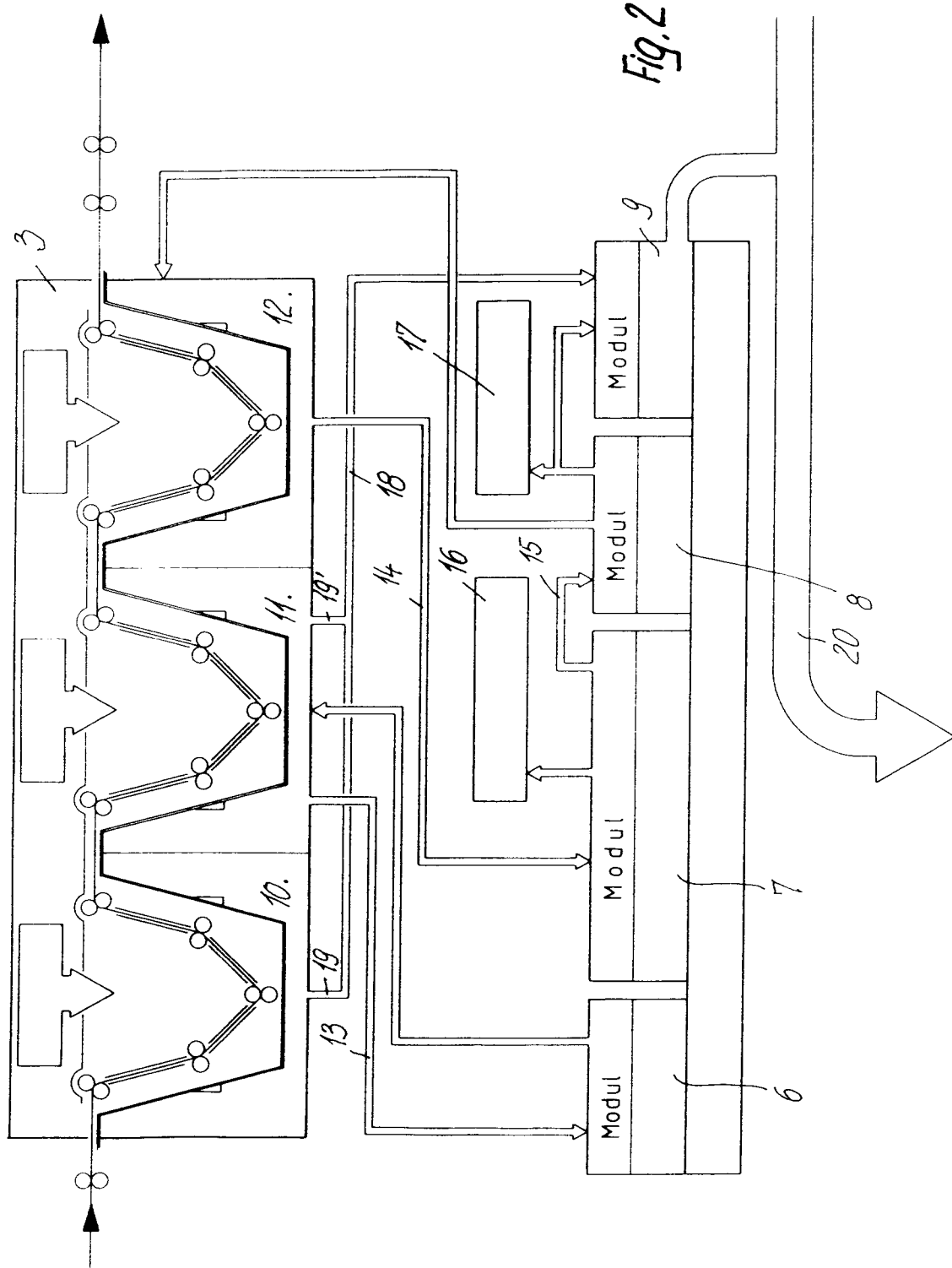


Fig. 2

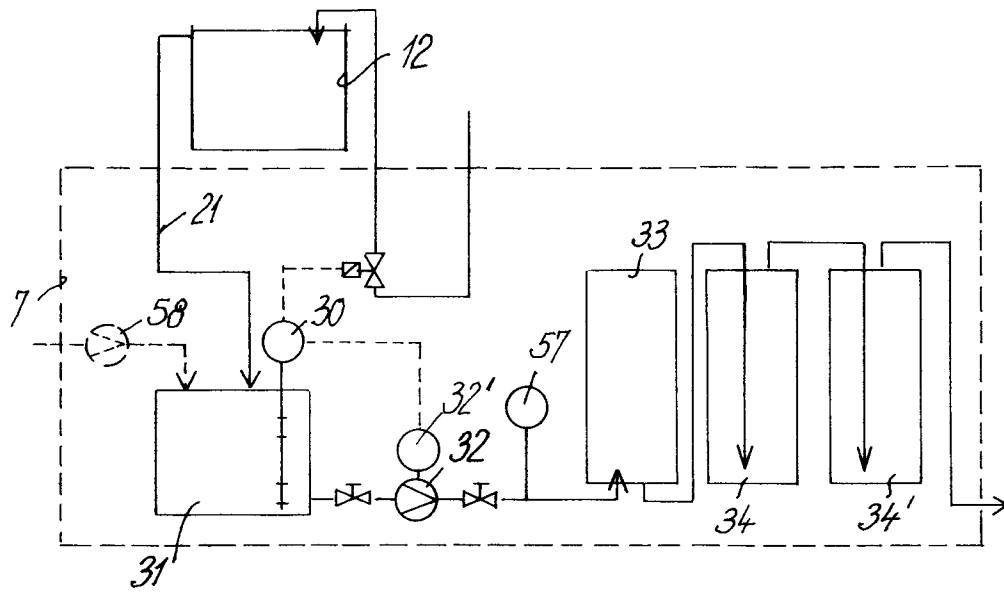


Fig. 4

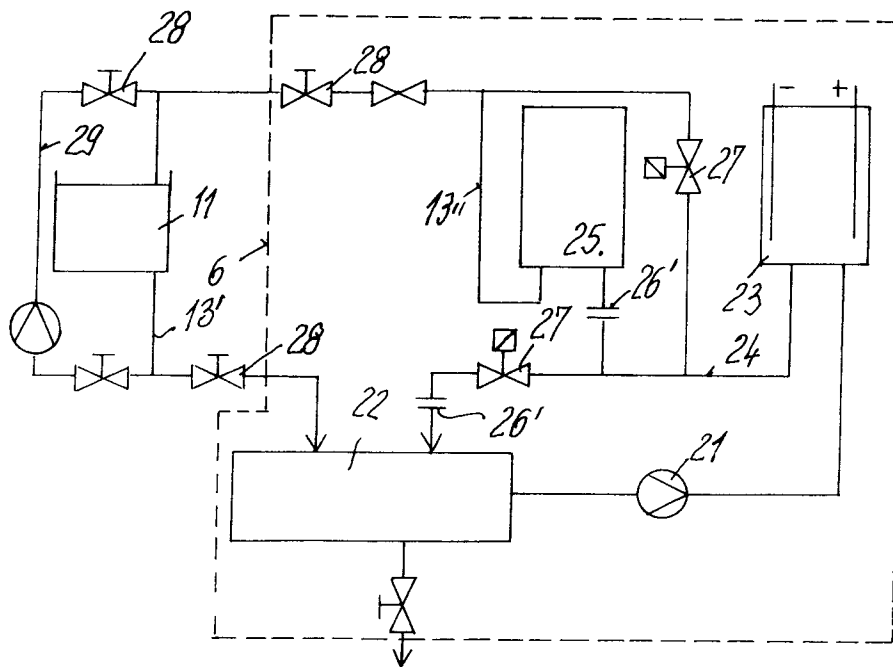


Fig. 3

