

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 512 311 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92106781.5**

51 Int. Cl.⁵: **G03C 7/413**

22 Anmeldetag: **21.04.92**

30 Priorität: **03.05.91 DE 4114481**

71 Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.11.92 Patentblatt 92/46

W-5090 Leverkusen 1(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

72 Erfinder: **Wernicke, Ubbo, Dr.**
Alte Kölner Strasse 7
W-5064 Rösrath-Kleineichen(DE)
Erfinder: **Buttner, Peter, Dr.**
Im Kälchen 16
W-5064 Rösrath 3(DE)

54 **Entwicklungslösung für Verfahren mit geringem Chemieüberlauf.**

57 Ein Verarbeitungsverfahren für fotografische Silberhalogenidmaterialien, deren Silberhalogenide zu wenigstens 95 Mol-% aus Silberchlorid bestehen, mit den Verfahrensschritten (a) Entwickeln, (b) Bleichen, (c) Fixieren, (d) Stabilisieren oder Wässern und (e) Trocknen, wobei die Schritte (b) und (c) zu einem Schritt zusammengefaßt, zwischen den einzelnen Schritten Wässerungsschritte vorgesehen werden können und bei dem die Entwicklerlösung einen Farbreaktanzentwickler der p-Phenylendiaminreihe und zusätzlich 10 bis 150 g KCl/l enthält, liefert einwandfreie sensitometrische Ergebnisse, obgleich nur eine geringe Menge hochchloridhaltigen Überlaufs entsorgt werden muß.

EP 0 512 311 A2

Beim fotografischen Entwicklungsprozess werden aus den Silberhalogenidemulsionsschichten Halogenidionen freigesetzt, die die Entwicklung behindern, wenn sie sich im Entwickler anreichern.

Bisher wurden die freigesetzten Halogenidionen durch hohe Regenerierquoten des Entwicklers mit halogenidfreiem Regenerator ausgeschwemmt. Die Regenerierquoten betragen ca. 1,8 Liter pro m² Film; ca. 350 ml/m² Papier. Der halogenidbeladene Überlauf mußte entsorgt werden und weist entsprechend den hohen Regenerierquoten einen geringen Halogenidgehalt von 0,6 bis 3 g/l auf.

In den letzten Jahren haben sich Rejuvenierverfahren durchgesetzt, bei denen der halogenidhaltige Entwickler-Überlauf mit Ionenaustauscher-Harzen behandelt wird, an denen das Halogenid gebunden und so aus der Lösung entfernt wird. Der Entwickler konnte dadurch teilweise zurückgewonnen werden.

Dieses Recycling-System verminderte zwar die Menge des ins Abwasser gelangenden Entwicklers deutlich, führt aber dennoch zu ökologischen Folgeproblemen:

Wird das Austauscherharz nur einmal verwendet, so lange und so weit es Halogenidionen aufnehmen kann, dann muß das Harz entsorgt werden.

Wird andererseits das Harz erneut aufbereitet, so fällt ein Eluat an, das nunmehr die vorher vom Harz aufgenommenen Substanzen enthält. Außerdem muß das Harz gespült werden, ehe es erneut zur Aufbereitung von Entwicklerlösungen eingesetzt werden kann. Damit fallen belastete Spülwässer an.

Aufgabe der Erfindung war die Bereitstellung eines Entwicklungsverfahrens, das hinsichtlich der Entsorgung des gebrauchten Entwicklers weitere ökologische Vorteile bietet, ohne daß die sensitometrischen Eigenschaften des verarbeiteten Materials verschlechtert werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Entwicklerlösung eines Farbentwicklers der p-Phenylendiaminreihe große Mengen an Chlorid toleriert, wenn der pH-Wert gegenüber dem Standard-RA 4-Verfahren erhöht wird. Dadurch ist es möglich, daß im Dauerbetrieb nur geringe Volumina, die hohe Chloridkonzentrationen aufweisen, ausgeschleust werden müssen, was ihre Entsorgung erleichtert. Das erfindungsgemäße Verarbeitungsverfahren eignet sich für die Verarbeitung fotografischer Silberhalogenidmaterialien, deren Silberhalogenide zu mehr als 95 Mol-%, vorzugsweise zu mehr als 98 Mol-%, aus Silberchlorid bestehen. Die verbleibende Menge bis 5 Mol-%, vorzugsweise bis zu 2 Mol-%, ist insbesondere Silberbromid.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verarbeitungsverfahren für fotografische Silberhalogenidmaterialien, deren Silberhalogenide zu wenigstens 95 Mol-% aus Silberchlorid bestehen, mit den Verfahrensschritten (a) Entwickeln, (b) Bleichen, (c) Fixieren, (d) Stabilisieren oder Wässern und (e) Trocknen, wobei die Schritte (b) und (c) zu einem Schritt zusammengefaßt, zwischen den einzelnen Schritten Wässerungsschritte vorgesehen werden können und die Entwicklerlösung einen Farbentwickler der p-Phenylendiaminreihe enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklerlösung zusätzlich 10 bis 150 g Kaliumchlorid/l, vorzugsweise 15 bis 100 g/l, insbesondere 20 bis 80 g/l enthält.

Der pH-Wert der Entwicklerlösung ist insbesondere $\geq 10,2$, vorzugsweise $\geq 10,7$. Der gewünschte pH-Wert wird insbesondere durch Puffergemische eingestellt und konstant gehalten. Als Puffer sind pro Liter Entwicklerlösung vorzugsweise 0,1 bis 0,3 Mol Phosphatpuffer, Boratpuffer, Carbonatpuffer, Glycinpuffer oder andere Puffersubstanzen geeignet. Auch Mischungen unterschiedlicher Puffer kommen in Betracht.

Als Farbentwickler der p-Phenylendiaminreihe werden bevorzugt Salze des 1-[N-Ethyl-N-(2-methylsulfonylaminoethyl)]-3-methyl-p-phenylendiamins (CD3) oder des 1-[N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)]-3-methyl-p-phenylendiamins (CD4) oder Mischungen aus CD3 und CD4 verwendet. Auch homologe CD-4-Entwickler, wie 1-[N-Ethyl-N-(2-hydroxy-n-propyl)- und -(2-hydroxy-n-butyl)]-3-methyl-p-phenylendiamin, sind geeignet.

Vorzugsweise wird CD3 eingesetzt und zwar in einer Menge von 4,5 bis 9 g/l, insbesondere 6 bis 8 g/l. Eine gegenüber dem Standard-RA-4-Entwickler erhöhte Menge ist meist vorteilhaft.

Die Entwicklerlösung kann darüber hinaus geringe Anteile Bromidionen enthalten, beispielsweise von 0,005 bis zu 1,5 g KBr/l.

Die Phosphat-Ionen werden vorzugsweise als K₃PO₄ oder K₂HPO₄ eingebracht. Die Borationen werden vorzugsweise als NaBO₂ eingebracht.

Als weitere Bestandteile kommen optische Aufheller, Gleitmittel, z.B. Polyalkylenglykole, Tenside, Natrium- und Kaliumsulfid, Kalkschutzmittel, Oxidationsschutzmittel und Mittel zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes in Frage.

Die gebrauchsfertige Lösung kann aus den einzelnen Bestandteilen oder aus sogenannten Konzentraten hergestellt werden, wobei in den Konzentraten die einzelnen Bestandteile wesentlich höher konzentriert gelöst werden. Die Konzentrate sind so zusammengesetzt, daß sie entweder direkt zur gebrauchsfertigen Lösung gegeben werden, um diese zu regenerieren oder daß sich aus ihnen ein sogenannter Regenerator herstellen läßt, d.h. eine Lösung, die etwas höhere Konzentrationen an den einzelnen Bestandteilen als die gebrauchsfertige Lösung aufweist, einerseits durch weiteres Verdünnen und Zusatz des Starters eine gebrauchsfertige Lösung ergibt und andererseits ständig einer in Gebrauch befindlichen Entwicklerlösung

zugesetzt wird, um die beim Entwickeln verbrauchten oder aus der Entwicklerlösung ausgeschleppten Chemikalien zu ersetzen, wobei für den KCl-Gehalt besondere Maßnahmen, wie nachfolgend dargestellt, zu beachten sind.

Da das Verfahren eine große Chloridkonzentration im Entwickler toleriert, können die Regenerierquoten erniedrigt werden, und es fällt eine geringe Menge an Überlauf an, die eine hohe Chloridkonzentration aufweist. Dieser Überlauf enthält auch Entwicklersubstanz, jedoch, verglichen mit der Menge bereits entwickelten Materials, in so geringer Menge, daß man auf eine Wiedergewinnung verzichtet.

Die so entstehende Überlaufmenge läßt sich nach Sammlung kostengünstig beispielsweise durch Eindampfen und Deponieren entsorgen.

Im Einzelfall berechnet sich der ökologische Vorteil wie folgt:

Statt 160 ml Überlauf pro m² Papier mit 5 g CD 3/1 und 1 g KCl/l fallen z.B. 1,6 ml Überlauf mit 100 g KCl/l aber gleichem CD 3-Gehalt an, d.h. hinsichtlich der CD 3-Belastung wird eine Verbesserung um den Faktor 10², hinsichtlich der zu entsorgenden Lösungsmenge ebenfalls eine Verbesserung um den Faktor 10² erreicht.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren mit einer nachfolgenden Behandlungsstufe kombiniert, in der die durch das fotografische Material verschleppten Substanzen weitestgehend zurückgewonnen und dem Entwickler, gegebenenfalls nach Aufkonzentrierung, wieder zugeführt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine gebrauchsfertige Entwicklerlösung für ein farbfotografisches Verarbeitungsverfahren, die einen Farentwickler der p-Phenylendiaminreihe enthält, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 10 bis 150 g KCl/l enthält und auf einen pH-Wert $\geq 10,7$ eingestellt ist.

Beispiel 1

(Referenz, Minilab-Prozeß mit Bleichfixierbad)

25

Fotografische Colorpapiere verschiedener Hersteller auf Basis von Silberchlorid wurden im Standardprozeß RA 4/AP 94 entwickelt. Material Kodak 2001 (a), Konika QA (b), Agfa Typ 9 (c).

30

| Prozeß | Zeiten | Temperatur |
|-----------------|----------|------------|
| Farbentwickler | 45 sek | 35 ° C |
| Bleichfixierbad | 45 sek | 35 ° C |
| Wässerung 4 x | 22,5 sek | 25-35 ° C |

35

Der Farbentwickler ist mit dem von Beispiel 2 identisch. Das Bleichfixierbad enthält pro Liter 50 g Ammoniumthiosulfat, 10 g Natriumsulfit und 50 g Ammoniumeisen-EDTA und ist auf pH 5,5 eingestellt.

Die sensitometrischen Ergebnisse sind gekennzeichnet durch Schleier (D-Min) Gamma 1, Gamma 2 (Fuß- und Schultergradation) und Maximaldichte (D-Max).

40

Beispiel 2 (Referenz, Finisher-Prozeß mit getrenntem Bleich- und Fixierbad)

45

| | Zeit | Temperatur |
|----------------|--------|------------|
| Farbentwickler | 45 sek | 35 ° C |
| Wässerung | 45 sek | 20 ° C |
| Bleichbad | 90 sek | 35 ° C |
| Wässerung | 45 sek | 20 ° C |
| Fixierbad | 45 sek | 35 ° C |
| Wässerung | 45 sek | 20 ° C |

50

55

EP 0 512 311 A2

| Farbentwickler | |
|----------------------|--------------|
| CD 3 | 5 g |
| Polyglykol 400 | 15 ml |
| Ethylenglykol | 5 ml |
| Diethylhydroxylamin | 4 g |
| Pottasche | 20 g |
| Nitrilotriessigsäure | 2 g |
| pH-Wert | 10,2 mit KOH |
| KCl | 1,5 g |

| Bleichbad | |
|---------------------|-------|
| Ammoniumbromid | 100 g |
| Ammonium Eisen EDTA | 50 g |
| Natriumsulfit | 5 g |
| pH | 5,5 |

| Fixierbad | |
|---------------------|-------|
| Ammonium-thiosulfat | 100 g |
| Natriumsulfit | 15 g |
| pH-Wert | 7,5 |

Alle Mengenangaben beziehen sich auf 1 l gebrauchsfertige wäßrige Lösung.

Diskussion der Ergebnisse der Referenzentwicklungen an den Beispielen 1 und 2:

1. Die Minimaldichten variieren bei den drei Papieren zwischen 0,100 und 0,139.
2. Die Gamma 1-Werte unterscheiden sich nur geringfügig bei 1,65 bis 1,89.
3. Die Gamma 2-Werte differieren zwischen 2,75 und 4,08.
4. Die Maximaldichten differieren zwischen 2,33 und 2,68.

Trotz abweichender sensitometrischer Werte führen alle Papiere zu verkäuflichen Bildkopien von den derzeitig erhältlichen Color-Negativ-Filmen.

Beispiel 3

Es wurde wie im Beispiel 2 verfahren, jedoch wurde dem Entwickler 100 g Kalium-Chlorid/l zugesetzt, um die Anreicherung der normalerweise aus dem Fotomaterial freigesetzten Hemmstoffe vorwegzunehmen.

Bei allen 3 Materialien ist die Entwicklung so stark gehemmt, daß die Maximaldichten Werte zwischen 0,3 und 1,35 annehmen.

Beispiel 4 (Vergleich)

Es wurde wie im Beispiel 3 verfahren, jedoch wurde Carbonat durch eine äquivalente Menge Phosphat ersetzt und der pH-Wert auf 11,5 eingestellt.

Die Maximaldichten Purpur und Blaugrün erreichen bereits annähernd typgemäße Werte. Gelb ist noch viel zu niedrig.

Beispiel 5 (erfindungsgemäß)

Es wurde wie im Beispiel 4 verfahren, jedoch wurde die CD 3-Konzentration um 1 g/l angehoben. Dadurch steigt die Maximaldichte Gelb auf annähernd typgemäße Werte und auch die Gamma 2-Werte sind im Fall 5a und 6b bereits ausreichend.

Beispiel 6 (erfindungsgemäß)

EP 0 512 311 A2

Es wurde wie im Beispiel 4 verfahren, jedoch wurde die CD 3-Konzentration um 2 g/l angehoben.
Jetzt erreicht auch das Beispiel 6c gute Gamme 2-Gelb-Werte.

Beispiel 7 (erfindungsgemäß)

5

Es wurde wie im Beispiel 6 verfahren, jedoch wurde dem Entwickler 50 mg Kalium-Bromid pro Liter zugefügt, obwohl dieser Zusatz bei den Entwicklern der Beispiele 1 und 2 zu ähnlich schlechten sensitometrischen Resultaten wie im Beispiel 3 führt. Im erfindungsgemäßen Entwickler ist dieser Zusatz jedoch positiv wirksam und senkt das Niveau der Minimaldichten wirksam ab.

10

Beispiel 8 (erfindungsgemäß)

Es wird wie im Beispiel 7 verfahren, jedoch wird 50 g KCl durch 50 g Na₂SO₄ ersetzt, das sich im Dauerbetrieb aus Sulfitzusatz bildet und sich ebenfalls anreichern kann.

15

Der sensitometrische Einfluß des Na₂SO₄ ist nicht nachteilig. Die sensitometrischen Werte sind nach wie vor annähernd typgemäß.

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt; gb bedeutet Gelb, pp Purpur und bg Blaugrün.

20

25

30

35

40

45

50

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Tabelle

| Beispiel | D-MIN | | Gamma 1 | | Gamma 2 | | D-MAX | | | | | |
|----------|-------|-------|---------|------|---------|------|-------|------|------|------|------|------|
| | gb | pp | gb | pp | gb | pp | gb | pp | | | | |
| 1a | 0,114 | 0,117 | 0,100 | 1,65 | 1,75 | 1,76 | 3,00 | 3,46 | 3,59 | 2,37 | 2,43 | 2,46 |
| b | 0,132 | 0,134 | 0,121 | 1,85 | 1,77 | 1,83 | 3,42 | 3,60 | 4,08 | 2,38 | 2,62 | 2,62 |
| c | 0,111 | 0,121 | 0,110 | 1,79 | 1,75 | 1,67 | 2,86 | 3,32 | 3,50 | 2,45 | 2,67 | 2,57 |
| 2a | 0,120 | 0,121 | 0,104 | 1,68 | 1,70 | 1,69 | 3,10 | 3,55 | 3,49 | 2,40 | 2,39 | 2,38 |
| b | 0,136 | 0,139 | 0,124 | 1,89 | 1,81 | 1,81 | 3,49 | 3,71 | 3,95 | 2,33 | 2,68 | 2,57 |
| c | 0,127 | 0,124 | 0,120 | 1,83 | 1,79 | 1,72 | 2,75 | 3,39 | 3,41 | 2,38 | 2,59 | 2,48 |
| 3a | 0,108 | 0,112 | 0,095 | | | | | | | 0,30 | 0,59 | 0,53 |
| b | 0,112 | 0,125 | 0,113 | | | | | | | 0,31 | 0,66 | 0,52 |
| c | 0,096 | 0,121 | 0,116 | | | | | | | 0,53 | 1,11 | 1,35 |
| 4a | 0,111 | 0,119 | 0,102 | 1,63 | 1,89 | 1,64 | | | | 1,68 | 2,40 | 2,32 |
| b | 0,128 | 0,139 | 0,127 | 1,34 | 2,03 | 2,13 | | | | 1,30 | 2,33 | 2,21 |
| c | 0,159 | 0,165 | 0,158 | 1,79 | 2,21 | 2,31 | | | | 1,74 | 2,45 | 2,34 |
| 5a | 0,114 | 0,120 | 0,105 | 1,91 | 1,85 | 1,69 | 3,26 | 3,49 | 2,73 | 2,47 | 2,50 | 2,44 |
| b | 0,139 | 0,147 | 0,148 | 1,98 | 1,93 | 1,98 | 2,91 | 3,70 | 3,50 | 2,28 | 2,58 | 2,25 |
| c | 0,178 | 0,174 | 0,178 | 1,95 | 2,02 | 2,20 | 2,58 | 3,97 | 3,76 | 2,38 | 2,51 | 2,27 |
| 6a | 0,115 | 0,120 | 0,105 | 1,92 | 1,85 | 1,69 | 3,45 | 3,68 | 3,00 | 2,63 | 2,51 | 2,47 |
| b | 0,140 | 0,148 | 0,149 | 2,01 | 1,94 | 2,01 | 2,99 | 3,92 | 3,59 | 2,42 | 2,64 | 2,28 |
| c | 0,193 | 0,184 | 0,189 | 1,99 | 2,07 | 2,23 | 2,81 | 3,94 | 3,82 | 2,35 | 2,54 | 2,33 |
| 7a | 0,110 | 0,115 | 0,102 | 1,82 | 1,82 | 1,74 | 3,30 | 3,31 | 2,80 | 2,51 | 2,51 | 2,44 |
| b | 0,132 | 0,138 | 0,143 | 1,96 | 1,85 | 1,93 | 3,12 | 3,44 | 3,46 | 2,39 | 2,64 | 2,28 |
| c | 0,129 | 0,138 | 0,143 | 1,94 | 1,86 | 1,98 | 2,84 | 3,91 | 3,83 | 2,45 | 2,65 | 2,34 |
| 8a | 0,112 | 0,113 | 0,104 | 1,75 | 1,79 | 1,77 | 3,21 | 3,39 | 3,25 | 2,44 | 2,49 | 2,45 |
| b | 0,134 | 0,136 | 0,139 | 1,91 | 1,81 | 1,87 | 3,22 | 3,54 | 3,79 | 2,36 | 2,60 | 2,44 |
| c | 0,124 | 0,129 | 0,131 | 1,85 | 1,79 | 1,88 | 2,85 | 3,52 | 3,75 | 2,49 | 2,67 | 2,46 |

Patentansprüche

55

1. Verarbeitungsverfahren für fotografische Silberhalogenidmaterialien, deren Silberhalogenide zu wenigstens 95 Mol-% aus Silberchlorid bestehen, mit den Verfahrensschritten (a) Entwickeln, (b) Bleichen, (c) Fixieren, (d) Stabilisieren oder Wässern und (e) Trocknen, wobei die Schritte (b) und (c) zu einem

EP 0 512 311 A2

Schritt zusammengefaßt, zwischen den einzelnen Schritten Wässerungsschritte vorgesehen werden können und die Entwicklerlösung einen Farentwickler der p-Phenylendiaminreihe enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklerlösung zusätzlich 10 bis 150 g Kaliumchlorid/l enthält.

- 5 **2.** Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklerlösung 15 bis 100 g KCl/l enthält.
- 3.** Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklerlösung 20 bis 80 g KCl/l enthält.
- 10 **4.** Verarbeitungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der Entwicklerlösung $\geq 10,2$, vorzugsweise $\geq 10,7$ ist.
- 5.** Verarbeitungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Farentwickler der p-Phenylendiaminreihe ein Salz des 1-[N-Ethyl-N-(2-methylsulfonylaminoethyl)]-3-methyl-p-phenylendiamins (CD3) oder des (1-[N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)]-3-methyl-p-phenylendiamins (CD4) oder eine Mischung aus CD3 und CD4 ist.
- 15 **6.** Verarbeitungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Farentwickler CD3 in einer Menge von 4,5 bis 9 g/l, vorzugsweise 6 bis 8 g/l eingesetzt wird.
- 20 **7.** Gebrauchsfertige Entwicklerlösung für ein farbfotografisches Verarbeitungsverfahren, die einen Farentwickler der p-Phenylendiaminreihe enthält, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 10 bis 150 g KCl/l enthält und auf einen pH-Wert $\geq 10,7$ eingestellt ist.
- 25 **8.** Gebrauchsfertige Entwicklerlösung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert mit einem Puffergemisch eingestellt wird.

30

35

40

45

50

55