

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 512 318 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92106846.6**

51 Int. Cl.⁵: **G03C 5/26**

22 Anmeldetag: **22.04.92**

30 Priorität: **04.05.91 DE 4114599**

71 Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.11.92 Patentblatt 92/46

W-5090 Leverkusen 1(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

72 Erfinder: **Wernicke, Ubbo, Dr.**
Alte Kölner Strasse 7
W-5064 Rösrath-Kleineichen(DE)

54 **Fotografisches Verarbeitungsverfahren.**

57 Ein Verfahren zur Verarbeitung fotografischer Silberhalogenidmaterialien mit mehreren Verarbeitungsstufen, bei dem auf wenigstens zwei chemische Behandlungsstufen jeweils eine Wässerung und eine Trocknung erfolgt, zeichnet sich durch einen verringerten Chemikalienverbrauch und einen geringeren Anfall von zu entsorgender Abfalllösung aus.

EP 0 512 318 A2

Die Erfindung betrifft ein fotografisches Verarbeitungsverfahren, das besondere ökonomische und ökologische Vorteile bietet.

Die Verarbeitung fotografischer Silberhalogenidmaterialien umfaßt verschiedene chemische Behandlungsstufen, die je nach Material und angewendetem Verfahren unterschiedlich sein können. Als chemische
5 Behandlungsstufen werden insbesondere Entwickeln, Bleichen, Fixieren, Bleichfixieren, Conditionieren und Umkehren verstanden, wobei Entwickeln sowohl die Erzeugung eines Silberbildes als auch die Erzeugung eines Farbbildes umfaßt.

Die Verarbeitung fotografischer Materialien geschieht üblicherweise in wäßrigen Bädern, wobei das zu verarbeitende Material nur in das erste Verarbeitungsbad trocken einläuft, üblicherweise ist dies das
10 Entwicklungsbad.

In alle nachfolgenden Verarbeitungsbäder werden vom Fotomaterial Wasser oder Chemikalienlösungen eingeschleppt.

Das führt zu einer Verdünnung der Arbeitslösung. Diese Verdünnung der Arbeitslösung muß durch entsprechend höher konzentrierte Regeneratoren ausgeglichen werden. Einschleppung von Wasser und
15 Regeneratordosierung führt zu Volumenvergrößerung der Arbeitslösungen.

Aus den verschiedenen Arbeitslösungen resultieren Badüberläufe die entsorgt werden müssen. Zur rationellen Entsorgung werden die Badüberläufe gemeinsam eingedampft.

Hierzu sind Vakuum-Verdampfungsgeräte im Handel. Das eingedampfte Konzentrat ist für Fotozwecke unbrauchbar und muß entsorgt werden.

Aufgabe der Erfindung ist, Badüberläufe zu vermindern oder zu vermeiden und ein ökonomisch und
20 ökologisch verbessertes Verarbeitungsverfahren für fotografische Materialien bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß auf wenigstens zwei chemische Behandlungsstufen innerhalb der Verarbeitung fotografischer Materialien jeweils eine Wässerung bzw. Stabilisierung und eine Trocknung erfolgt.

In den Fällen, in denen die Wässerungsrate unter 1 l/m² vermindert wird, kann es nämlich zweckmäßig sein, dem Wasser zur Verhinderung von Ausfällungen und evtl. Ablagerungen von Ca-Salzen, geringe Mengen von Komplexbildnern vom Typ der Aminopolycarbonsäuren und/oder der organischen Phosphon-
25 säuren zuzusetzen und/oder zum Schutz vor dem Wachstum von Mikroorganismen handelsübliche Biozide, z.B. vom Typ der Isothiazolinone, und/oder zum Schutz von Färbungen durch Oxidationsprodukte, Oxidationsschutzmittel wie Sulfit, Hydroxylamin und Diethylhydroxylamin zuzusetzen oder den pH-Wert auf Werte
30 zwischen 3,5 und 9,5 einzustellen bzw. Netzmittel zuzusetzen. Die Zusätze zur Wässerung erfolgen vorzugsweise in Konzentrationen von 0,0001 bis 0,01 Mol/l.

Vorzugsweise wird am Material nach der Wässerung bzw. Stabilisierung anhaftende Flüssigkeit vor der Trocknung durch Abquetschwalzen weitgehend entfernt.

Insbesondere erfolgt nach allen chemischen Behandlungsstufen des jeweils benutzten fotografischen Verarbeitungsverfahrens die erfindungsgemäße Kombination von Wässerung und Trocknung.

Es folgt, daß in jede chemische Behandlungsstufe ein weitgehend trockenes Material einläuft.

Die Trocknung erfolgt vorzugsweise durch IR-Strahlung, Heißluft, Mikrowellen oder heiße Rollen oder Walzen oder beliebige Kombinationen dieser Trocknungsarten.

Standardisierte Prozesse ändern sich durch die erfindungsgemäßen Merkmale beispielsweise wie folgt:

	bisher	nach Erfindung
RA-4/AP 94 (Minilab)	Farbentwickeln Bleichfixieren Wässern	Farbentwickeln Wässern Bleichfixieren Wässern
RA-4/AP 94 (Finisher)	Farbentwickeln Stoppen Bleichen Fixieren Wässern	Farbentwickeln Wässern Bleichen Wässern Fixieren Wässern
C41/AP 70	Farbentwickeln Bleichen Fixieren Wässern	Farbentwickeln Wässern Bleichen Wässern Fixieren Wässern

In den bekannten, vorstehend aufgeführten Verfahren wird nur nach der Schlußwässerung getrocknet, wobei die Wässerung z.T. durch eine sogenannte Stabilisierung ersetzt sein kann. Die damit verbundenen Nachteile sind vorstehend aufgeführt. Bei den erfindungsgemäßen Verfahren wird nach jeder Wässerung oder Stabilisierung getrocknet.

Erfindungsgemäß wird dadurch die Menge der zur fotografischen Verarbeitung benötigten Einsatzstoffe vermindert, so daß unmittelbar eine Entlastung des Abwassers und der Umwelt resultiert.

Beispiel 1 (Vergleich)

Ein handelsübliches Colorpapier wurde wie folgt verarbeitet:

Entwickler		45	s/33 ° C
Wässerung		22,5	s/35 ° C
Bleichen		45	s/33 ° C
Wässerung		22,5	s/25 ° C
Fixieren		45	s/33 ° C
Wässerung	3 x	22,5	s/25 ° C

Das Bleichbad hat folgende Zusammensetzung:

Ammonium-Eisen EDTA	50 g/l
Ammonium-Bromid	100 g/l
pH	5,5.

Die Regenerierquote beträgt 60 ml/m².

Der Regenerator hat die doppelte Konzentration an NH₄Fe EDTA und NH₄Br.

Das Tankvolumen beträgt 51.

Es wird nach Verarbeitung von 100 m² Colorpapier die Zusammensetzung des Bleichbades analytisch ermittelt:

NH ₄ Br	93 g
NH ₄ Fe EDTA	47 g

d.h., durch eine Regenerierquote von 60 ml/m² mit einem Regenerator mit doppelter Konzentration bezogen auf die Arbeitslösung, wird die Verdünnung der Arbeitslösung durch eingeschlepptes Wasser knapp

kompensiert. Die Regenerierquote hätte ca. 64 ml/m² betragen müssen, um die ursprünglichen Konzentrationen an Ammoniumbromid und Ammoniumeisen EDTA aufrechtzuerhalten.

Die Menge an Badüberlauf wurde mit 5790 ml ermittelt. Der Badüberlauf hat die gleiche chemische Zusammensetzung wie die Arbeitslösung.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wird das Fotomaterial nach dem Verlassen der ersten Wässerung mit Gummiwalzen abgequetscht und anschließend mit einem Keramik-IR-Strahler 3 x 400 Watt von 75 cm Länge 22 s bestrahlt. Erst anschließend wurde das Fotomaterial in den Bleichbadtank geleitet.

Die Regenerierquote betrug 60 ml/m², die Regeneratorkonzentration betrug nicht 200 %, sondern nur 110 % der Konzentration der Arbeitslösung.

Erneut wurde nach Verarbeitung von 100 m² Colorpapier die chemische Zusammensetzung der Arbeitslösung analytisch überprüft:

NH ₄ Br	96 g
NH ₄ Fe	48,5 g.

Durch die erfindungsgemäße Zwischentrocknung des Materials können demnach die Konzentrationen der Regeneratoren von 200 % auf weniger als 110 % vermindert werden.

Die Menge an Badüberlauf wurde mit 370 ml bestimmt, d.h. die Verschieppung von Bleichbad aus dem Tank durch das Fotomaterial betrug etwas weniger als die Regenerierquote von 60 ml/m². Durch die erfindungsgemäße Zwischentrocknung wird der zu entsorgende Badüberlauf um mehr als 90 % vermindert.

Beispiel 3 (Vergleich)

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wird zusätzlich auch das Fixierbad einbezogen.

Das Fixierbad hat folgende chemische Zusammensetzung:

Natriumthiosulfat	70 g/l
Kaliumsulfid	15 g/l
pH	7,0

Der Regenerator zum Fixierbad hat die doppelte Chemikalienkonzentration.

Die Regenerierquote beträgt wiederum 60 ml/m².

Nach der Verarbeitung von 100 m² Colorpapier wird die Zusammensetzung des Fixierbades analytisch überprüft.

Natriumthiosulfat	68 g/l
Kaliumsulfid	12 g/l

Durch die Regenerierung wird somit die chemische Zusammensetzung der Arbeitslösung praktisch konstant gehalten, obwohl das Fotomaterial Wasser in das Fixierbad einschleppt. Der Fixierbad-Überlauf beträgt 5930 ml.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

Es wird wie in Beispiel 3 verfahren, jedoch wird das Fotomaterial nach dem Verlassen der Wässerung vor dem Fixierbad mit Gummiwalzen abgequetscht und durch einen engen Kanal von 11 cm Breite, 40 cm Länge und 2 cm Höhe geleitet.

An der Einlaufseite des Fotomaterials in den Kanal strömt aus zwei flachen Düsen heiße Luft (ca. 80 ° C) in den Kanal. Zwischen diesen Düsen läuft das Fotomaterial hindurch.

Die Luftgeschwindigkeit im Kanal beträgt bis 5- bis 50-fache der Vorschubgeschwindigkeit des Fotomaterials je nach gewünschtem Trocknungsgrad.

Das derart zwischentrocknete Fotomaterial läuft dann weitgehend trocken in das Fixierbad ein.

Die Regenerierquote beträgt wiederum 60 ml/m².

Die Regenerator-Zusammensetzung entspricht nur der Konzentration der Arbeitslösung.

Nach Verarbeitung von 100 m² Fotopapier wird die Zusammensetzung des Fixierbades analytisch überprüft.

5

Natriumthiosulfat	66,5 g
Kaliumsulfid	11,3 g

10 Die Menge an Fixierbad-Überlauf beträgt 480 ml.

Durch die erfindungsgemäße Zwischentrocknung wird die erforderliche Chemikalienmenge in etwa halbiert (halbe Regeneratorkonzentration). Außerdem wird die Menge an Fixierbadüberlauf um ca. 90 % vermindert. Die gefundenen 480 ml Rest-Überlauf resultieren daraus, daß das einlaufende Papier noch eine sehr geringe Restfeuchte aufweist und daß weiterhin die vom Fotomaterial ausgeschleppte Fixierbadmenge

15 nicht exakt der eingestellten Regenerierquote entspricht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verarbeitung fotografischer Silberhalogenidmaterialien mit mehreren Verarbeitungsstufen, dadurch gekennzeichnet, daß auf wenigstens zwei chemische Behandlungsstufen jeweils eine Wässerung oder Stabilisierung und eine Trocknung erfolgt.

20

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als chemische Behandlungsstufen folgende Prozesse in Frage kommen:

25

Entwickeln
Bleichen
Fixieren
Bleichfixieren
Conditionieren
Umkehren.

30

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung durch IR-Strahlung, durch Heißluft, durch Mikrowellen oder durch heiße Rollen oder Walzen oder beliebige Kombinationen dieser Trocknungsarten erfolgt.

35

40

45

50

55