

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 524 414 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92109877.8**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **G03C 7/44**, G03D 3/06,  
G03C 5/26

22 Anmeldetag: **12.06.92**

30 Priorität: **25.06.91 DE 4120867**

71 Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**27.01.93 Patentblatt 93/04**

**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: **Went, Werner, Dipl.-Ing.**  
**Schwalbenweg 17**  
**W-5653 Leichlingen(DE)**

54 **Fotographisches Verarbeitungsverfahren und Vorrichtung dafür.**

57 Ein Verfahren zur Verarbeitung fotografischer Silberhalogenidmaterialien mit wäßrigen Verarbeitungsbädern, die während der Verarbeitung regeneriert werden, bei dem zur Regeneration wenigstens eines Verarbeitungsbades wenigstens eine chemische Substanz in Form einer Vielzahl von festen Körpern, geometrisch definierter Form und gleicher Größe und Zusammensetzung zugefügt wird, zeichnet sich durch geringen Chemikalienverbrauch und geringen Anfall von zu entsorgendem Überlauf aus.

**EP 0 524 414 A1**

Die Erfindung betrifft ein fotografisches Verarbeitungsverfahren mit wäßrigen Verarbeitungsbädern, die während der Verarbeitung regeneriert werden.

Bekanntlich wird bei maschinell ausgeführten fotografischen Prozessen die Aktivität der verschiedenen Verarbeitungsbäder im Dauergebrauch durch Regenerierung aufrechterhalten.

5 Dabei werden den Verarbeitungsbädern diejenigen Chemikalien zugeführt, die durch die chemischen Reaktionen des Entwicklungsprozesses verbraucht werden. Auch erfolgt durch die Regeneratoren ein Ausgleich für den Einfluß des Luftsauerstoffs auf reduzierende Verarbeitungsbäder wie Entwickler und Umkehrbäder oder für den Einfluß von Kohlendioxid auf alkalische Bäder.

10 Die Menge der Regenerierung erfolgt im allgemeinen in Proportionalität zur Fläche der verarbeiteten Fotomaterialien. Die Regeneratoren sind wäßrige Lösungen wie die Verarbeitungsbäder ("Arbeitslösungen") selbst und weisen zum Ausgleich der Aktivität der Arbeitslösungen meist eine 20-100 % höhere Konzentration auf als die Arbeitslösungen selbst.

15 Diese extrem überhöhten Konzentrationen der Regeneratoren sind erforderlich, um mit geringen Regenerier-Volumina arbeiten zu können und um vor allem bei Bädern, in die das Material bereits feucht einläuft, die Arbeitskonzentration aufrecht zu erhalten, die im Dauerbetrieb sonst durch das vom Fotomaterial eingeschleppte Wasserfortlaufend vermindert würde.

Die Dosierung der Regeneratoren ist daher von mehreren Faktoren gleichzeitig abhängig:

- chemischer Umsatz
- Luftoxidation
- 20 - CO<sub>2</sub>-Einfluß
- Wasser-oder Chemikalieneinschleppung
- Chemikalienverlust durch Ausschleppung.

Die Dosierung der Regenerierlösungen führt in der Praxis zu einer Reihe von Schwierigkeiten, von denen einige beispielhaft angegeben sind:

25 1. Die Regeneratoren befinden sich in Behältern oberhalb der Verarbeitungstanks. Durch Öffnen eines Ventils wird ein Meßglas gefüllt. Beim Erreichen der eingestellten Füllhöhe wird eine Sonde aktiviert, die das Zulaufventil schließt und das Ablaufventil öffnet. Bei diesem weit verbreiteten Verfahren kommt es laufend durch Versagen der Ventile oder der Sonde zu ungenauen Dosierungen. Die aggressiven Chemikalien begünstigen die Fehlerfunktion.

30 2. Weit verbreitet sind auch Balgenpumpen deren Fördermengen durch Excenter-Räder justiert werden können, was jedoch umständlich und ungenau ist. Luftblasen können die gewünschte Funktion dieses Regeneriersystems beenden.

35 3. Um wenigstens den Einfluß von CO<sub>2</sub> und Luftsauerstoff auf die Regeneratoren auszuschließen und um diese zusätzliche Ungenauigkeit zu beseitigen werden die Regeneratorbehälter mit Schwimmdeckeln versehen, oder Inertgase eingesetzt oder die Regeneratoren erst kurz vor Einsatz aus Konzentraten gemischt. Dazu werden die verschiedenen Regeneratorbestandteile, z.B. A, B und C, mittels Kleiner Dosierpumpen in einen Mischbehälter gegeben, in dem sich eine geringe Menge Wasser befindet. Diese frisch gemischte Regeneratorlösung wird der Arbeitslösung zugefügt. Aber gerade bei diesen Dosiervorrichtungen führen kleinste Ungenauigkeiten der Dosierpumpen zu gravierenden sensitometrischen Auswirkungen im Dauerbetrieb.

45 Da fast alle üblicherweise verwendeten Fotochemikalien fest sind und eine Verwendung von Feststoffen wegen der beim Umgang mit Chemikalien auftretenden Chemie-Staub-Belastung nicht erwünscht ist, stellt die fotochemische Industrie seit Jahren, z.T. mit großem Aufwand flüssige Konzentrate her, aus denen die Regeneratoren gemischt werden, während früher der Ansatz der Regeneratoren aus pulverförmigen Chemikalien erfolgte.

Aufgabe der Erfindung ist, die mit flüssigen Regeneratoren verbundenen Probleme zu vermeiden, ohne Staubprobleme dafür einzutauschen.

50 Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß wenigstens eine Regeneratorchemikalie zur Regenerierung einer Arbeitslösung dieser in Form einer Vielzahl von festen Körpern geometrisch definierter Form und gleicher Größe und Zusammensetzung zugefügt wird.

Vorzugsweise werden alle von Natur aus festen Verarbeitungschemikalien in dieser Form der Arbeitslösung zugegeben, wobei mehrere Regenerierchemikalien für eine Arbeitslösung gemeinsam in eine geometrisch definierte Form gleicher Größe und Zusammensetzung gebracht werden können.

55 Zur sicheren Handhabung der Dosierung sollten die festen Regenerate nicht zu klein und nicht zu groß sein, weil im ersten Fall die Dosierung aufwendig und im zweiten Fall die Schwankungen in der Chemikalienkonzentration in der Arbeitslösung zu groß würden.

Volumina der einzelnen Körper können zweckmäßiger Weise zwischen 1 und 100, vorzugsweise 3 und 30 cm<sup>3</sup> liegen.

Geeignete geometrische Formen sind Würfel, Quader, Kugeln, Zylinder und Ellipsoide, von denen z.B. jeweils eine für eine bestimmte Regenerierchemikalie oder Regenerierchemikalienmischung in stets gleicher Größe ausgewählt wird.

Zur Herstellung der geometrischen Formen werden die festen Chemikalien oder Chemikaliermischungen gegebenenfalls unter Zusatz eines geeigneten Bindemittels in geeigneten Vorrichtungen in gewünschter Weise gepreßt. Bei Chemikalienmischungen haben alle Preßlinge stets die gleiche Zusammensetzung.

Die Verarbeitungsvorrichtung wird zweckmäßigerweise so gestaltet, daß in Abhängigkeit von der Fläche des verarbeiteten Materials die Zugabe der Regeneratorpreßlinge mit definierter Form, Größe und Zusammensetzung zur Arbeitslösung gesteuert wird, z.B. dadurch, daß die Preßlinge übereinander angeordnet sind und durch Schwerkraft in eine Position gelangen, aus der sie mittels eines elektrisch betätigten Schiebers in die Arbeitslösung befördert werden, oder dadurch, daß die Preßlinge linear angeordnet sind und durch einen motorisch gesteuerten Beförderungsschritt in die Arbeitslösung gelangen.

An übliche Verarbeitungstanks ist in Höhe des Flüssigkeitsniveaus häufig noch ein im Verhältnis zum Verarbeitungstank kleiner Behälter angebracht, der mit dem Verarbeitungstank in Verbindung steht ("Balkon") und notwendige Vorrichtungsteile wie Pumpe zum Umpumpen, Rührer, Thermometer, Einlauf der Regeneratorlösung usw. enthält. Vorzugsweise werden die Preßlinge in diesen Behälter zur Regenerierung der Verarbeitungslösung eingebracht.

Um eine Blockierung der üblicherweise vorhandenen Umpumpung zu verhindern, gelangen die Preßlinge bevorzugt zunächst in ein Auffangsieb, das sich unter dem Niveau der Arbeitslösung im Balkon befindet und das von der umgepumpten Arbeitslösung selbst durchströmt wird. Dadurch wird einmal die Auflösung beschleunigt, zum anderen werden plötzlich lokale Zunahmen der chemischen Aktivitäten der Lösungen durch die festen Chemikalien verhindert.

Es ist aber auch möglich, das Auffangsieb, in das die Preßlinge gelangen, direkt im Verarbeitungstank zu installieren, vorzugsweise an einer Stelle die größtmöglichen Abstand vom zu verarbeitenden Material hat.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Vorrichtung zur Verarbeitung fotografischer Materialien mittels Verarbeitungslösungen bestehend aus die Verarbeitungslösungen enthaltenden Tanks und gegebenenfalls einem an wenigstens einem Tank in Höhe des Flüssigkeitsniveaus der Verarbeitungslösung im Tank angebrachten und mit dem Tank in Verbindung stehenden Behälter ("Balkon") wobei der Tank übliche Transportmittel für das fotografische Material und der Balkon Mittel zur Umpumpung der Verarbeitungslösung im System Tank/Balkon enthält, dadurch gekennzeichnet, daß Mittel vorgesehen sind, in denen Preßlinge von Regenerierchemikalien in einer Weise angeordnet sind, daß sie einer nach dem anderen in eine Verarbeitungslösung transportiert werden können, z.B. senkrecht übereinander oder waagrecht nebeneinander, und Mittel, mit denen die Preßlinge (z.B. nacheinander) in die Verarbeitungslösung gefördert werden.

Diese Förderung kann so gesteuert werden, daß pro Zeiteinheit so viele Preßlinge in die Arbeitslösung gelangen, wie für die Konstanthaltung der Chemikalienkonzentration der Verarbeitungslösung erforderlich sind.

Flüssige Verarbeitungschemikalien werden weiterhin als Flüssigkeiten zudosiert; in Einzelfällen gelingt es aber, sie gemeinsam mit festen Chemikalien zu festen, nicht Klebenden Preßlingen zu verarbeiten und erfindungsgemäß einzusetzen.

Fig. 1 zeigt eine Skizze einer geeigneten erfindungsgemäßen Vorrichtung.

An den Chemikaliertank (1) ist ein weiterer Behälter (2, "Balkon") angebracht, dessen Inhalt mit dem Inhalt des Tanks in Verbindung steht. Eine Pumpe (3) fördert den Inhalt des Tanks in der Richtung der Pfeile durch den Balkon. Am Balkon (2) ist eine Vorrichtung (4) angebracht, in der sich übereinander würfelförmige Preßlinge (5) einer fotografischen Verarbeitungschemikalie oder -chemikalienmischung befinden, die mittels einer Fördervorrichtung (6) in das im Balkon befindliche Sieb (7) nach Bedarf gefördert werden.

50 Beispiel 1

Ein handelsübliches Colorpapier wurde die folgt verarbeitet:

Entwickler	45 sek.	35° C
Bleichfixierbad	45 sek.	35° C
Wässerung Trocknung.	4 x 22,5 sek.	25-35° C

## EP 0 524 414 A1

### 1a (Vergleich)

Der Entwickler wurde aus dem zugehörigen Entwickler-Regenerator durch Zusatz von Starter und Wasser frisch hergestellt Ergebnis siehe Tabelle.

### 1b (Vergleich)

5 Es wurde wie im Beispiel 1a verfahren, jedoch wurde der Regenerator nach dem Ansatz zunächst 14 Tage stehen gelassen. Danach wurde der Starter zugesetzt und die Verarbeitung durchgeführt. Ergebnis siehe Tabelle.

### 1c (erfindungsgemäß)

10 Die Substanzen des Regenerators wurden gepulvert, gemischt und zu zwei Würfeln verschiedener chemischer Zusammensetzung gepreßt

Die Regeneratorwürfel wurden 14 Tage offen stehengelassen. Anschließend wurden sie in Wasser aufgelöst, Starter zugesetzt und die Lösung zur Verarbeitung des Fotomaterials verwendet. Ergebnis siehe Tabelle.

15 Es zeigt sich, daß die Beständigkeit der Würfel wesentlich besser ist als die Beständigkeit eines fertig präparierten Regenerators, der sich normalerweise für längere Zeit im Regenerator-Vorrats-Tank befindet, denn die Ergebnisse aus 1c sind nahezu identisch mit 1a während 1b verschlechterte Ergebnisse bringt.

### Regenerator

20

Farbentwickler CD3	7 g
Sulfit	1,5 g
Pottasche	30 g
Nitriлотriessigsäure-Natrium (NTA)	3 g
Wasser bis 1 l.	

25

### Starter

30

30 ml enthaltend:	
Pottasche	4 g
Kaliumhydrogencarbonat	6 g
KCl	3 g
KBr	0,02 g

35

40

### Ansatz

700 ml Regenerator

+ 30 ml Starter

45 + Wasser bis 1000 ml.

### Regenerator-Würfel

50

Würfel A	CD3 + Sulfit
Würfel B	Pottasche + NTA

55 Bleichfixierbad

Ammonium-thiosulfat	60 g
Ammonium-Eisen EDTA	60 g
pH	5,5 g.
Wasser bis 1 l.	

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1

	Schleier	Gamma 1	Gamma 2	Maximal- dichte	
1 a	0,11 0,12 0,12	1,73 1,70 1,65	2,80 3,21 3,25	2,35 2,38 2,30	
1 b	0,15 0,15 0,15	1,69 1,64 1,64	2,69 3,14 3,30	2,24 2,29 2,31	
1 c	0,12 0,12 0,13	1,72 1,69 1,66	2,81 3,19 3,26	2,36 2,40 2,30	gb pp bg

gb: Gelb  
pp: Purpur  
bg: Blaugrün

50 Beispiel 2

2a

Ein handelsübliches Colorpapier durchläuft im Rahmen der fotografischen Verarbeitung folgenden Prozeß:

55

EP 0 524 414 A1

5

Entwickler	45 sek.	33 ° C
Wässerung	22,5 sek.	25-35 ° C
Bleichbad	45 sek.	33 ° C
Wässerung	22,5 sek	25-35 ° C
Fixierbad	45 sek.	33 ° C
Wässerung Trocknung.	45 sek.	25-35 ° C

Das Bleichbad hat folgende chemische Zusammensetzung:

10

Ammoniumbromid	100 g/l
Natrium-Eisen EDTA	50 g/l.

15

Der Regenerator zum Bleichbad hat die doppelte Konzentration.

Die Regenerierquote beträgt 60 ml/m<sup>2</sup>. Das Tankvolumen des Bleichbadtanks beträgt 5 Liter.

Es werden ca. 100 m<sup>2</sup> Colorpapier verarbeitet. Der Überlauf des Bleichbades wird aufgefangen. nach ca. 100 m<sup>2</sup> wird die Zusammensetzung des Bleichbades analytisch überprüft:

20

Ammoniumbromid	94,5 g/l
Natrium-Eisen EDTA	46,3 g/l

Die Überlaufmenge wurde mit 5,5 Liter gemessen.

25

2b

Es wurde wie im Beispiel 2a verfahren, jedoch wurde der Regenerator nicht in flüssiger Form, sondern als gepreßter Würfel zudosiert Jeder Würfel hatte folgende Zusammensetzung:

30

6,6 g	Ammoniumbromid
3,4 g	Natrium-Eisen EDTA

35

90 solcher Würfel wurden während der Verarbeitung von 100 m<sup>2</sup> Colorpapier dem Bleichbad zugefügt. Analytisch wurde wiederum die Zusammensetzung des Bleichbades überprüft:

40

102 g	Ammoniumbromid
52 g	Natrium-Eisen EDTA.

Die Überlaufmenge wurde mit 570 ml gemessen. Der Flüssigkeitsverlust wird über die von dem Material aus der vorangehenden Wässerung eingeschleppte und ins nächste Bad wieder ausgeschleppte Wassermenge (etwa 6 l/100m<sup>2</sup>) ausgeglichen).

45

Die Überlaufmenge wird somit auf ca 1/10 verringert.

In beiden Fällen werden typgemäße sensitometrische Ergebnisse erhalten.

Vergleich des Chemikalien-Einsatzes nach Beispielen 2a und 2b:

50 2a: 100 • 60 ml = 6 l Bleichbad-Regenerator enthalten

1200 g	NH <sub>4</sub> Br
600 g	NaFeEDTA

55

2b: 90 Würfel enthalten

594 g	NH <sub>4</sub> Br
306 g	NaFeEDTA

5 Der Chemikalieneinsatz wurde somit bei gleicher Leistung halbiert.

### Patentansprüche

- 10 1. Verfahren zur Verarbeitung fotografischer Silberhalogenidmaterialien mit wäßrigen Verarbeitungsbädern, die während der Verarbeitung regeneriert werden, dadurch gekennzeichnet, daß zur Regeneration wenigstens eines Verarbeitungsbades wenigstens eine chemische Substanz in Form einer Vielzahl von festen Körpern geometrisch definierter Form und gleicher Größe und Zusammensetzung zugefügt wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere chemische Substanzen gemeinsam in geometrisch definierter Form gleicher Größe und Zusammensetzung einem Verarbeitungsbad zur Regenerierung zugefügt werden.
- 20 3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die geometrisch definierten Formen Preßlinge in Form eines Würfels, eines Quaders, einer Kugel, eines Zylinders oder eines Ellipsoids sind.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Preßlinge ein Volumen von 1 bis 100 cm<sup>3</sup> aufweisen.
- 25 5. Vorrichtung zur Verarbeitung fotografischer Materialien mittels einer Verarbeitungslösung bestehend aus einem die Verarbeitungslösung enthaltenden Tank und gegebenenfalls einem am Tank in Höhe des Flüssigkeitsniveaus der Verarbeitungslösung im Tank angebrachten und mit dem Tank in Verbindung stehenden Behälter ("Balkon") wobei der Tank übliche Transportmittel für das fotografische Material und der Balkon Mittel zur Umpumpung der Verarbeitungslösung im System Tank/Balkon
- 30 enthält, dadurch gekennzeichnet, daß Mittel vorgesehen sind, in denen Preßlinge von Regenerierchemikalien in einer Weise angeordnet sind, daß sie einer nach dem anderen in eine Verarbeitungslösung transportiert werden können, und Mittel, mit denen die Preßlinge in die Verarbeitungslösung gefördert werden.

35

40

45

50

55

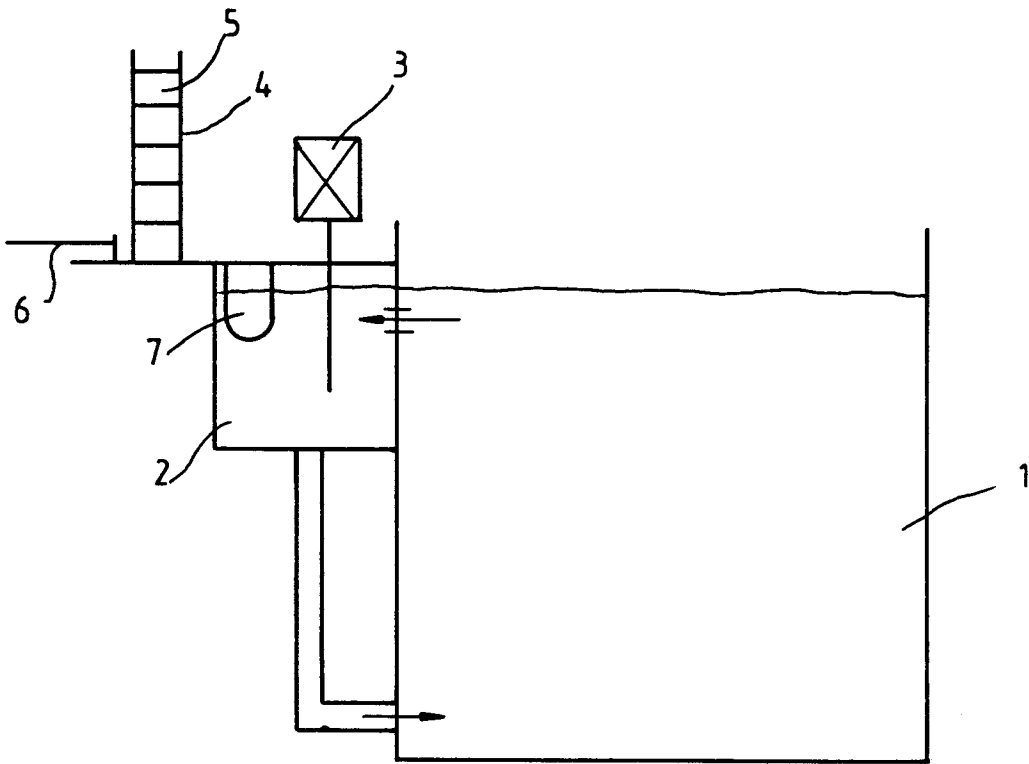


FIG. 1



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 9877

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	WO-A-9 107 698 (KODAK LTD.) * Zusammenfassung; Seite 9, Zeilen 7 - 23 *	1-4	G03C7/44 G03D3/06 G03C5/26
Y	US-A-2 196 901 (G. HAM) * das ganze Dokument *	1-4	
A	GB-A-1 405 948 (FUJI PHOTO FILM COMPANY) * Seite 4, Zeile 57 - Zeile 63 *	1	
A	US-A-2 074 200 (W. BARTH ET AL.) * das ganze Dokument *	1-4	
A	WO-A-8 907 284 (EASTMAN KODAK COMPANY) * Zusammenfassung *	5	
P,X	EP-A-0 469 877 (KONICA CORPORATION) * Seite 5, Zeile 32 - Zeile 51; Ansprüche *	1-5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			G03C G03D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 16 OKTOBER 1992	Prüfer STOCK H.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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	
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)