



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 590 364 A2**

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

Anmeldenummer: **93114390.3**

Int. Cl.<sup>5</sup>: **G03C 5/315, G03C 5/26, G03C 5/395, G03D 5/04, G03D 3/06**

Anmeldetag: **08.09.93**

Priorität: **28.09.92 DE 4232452**

Anmelder: **DU PONT DE NEMOURS (DEUTSCHLAND) GMBH**  
**Du-Pont-Strasse 1**  
**D-61343 Bad Homburg v.d.H.(DE)**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**06.04.94 Patentblatt 94/14**

Erfinder: **Patzelt, Manfred Franz Klaus**  
**Auf den Ellern 3**  
**D-61184 Karben(DE)**  
Erfinder: **Knapp, Herrmann**  
**Luisenstrasse 11**  
**D-63303 Dreieich(DE)**

Benannte Vertragsstaaten:  
**DE FR GB IT**

**Verfahren und Vorrichtung zur Verarbeitung eines lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterials für gerbende Entwicklung.**

Beim Auswaschen gerbentwickelter Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterialien mit Wasser fallen Abwässer an, die kritische Mengen der ausgewaschenen Komponenten enthalten und nur schwer zu reinigen sind. Verwendet man eine Auswaschflüssigkeit mit eingestelltem, vorzugsweise saurem, pH-Wert, so bilden die ausgewaschenen Bestandteile Flocken, die leicht durch Filtrieren abtrennbar sind. Verfahren und Vorrichtung sind anwendbar bei der Herstellung pigmentierter Reliefbilder zur Reproduktion und bei Farbprüfverfahren in der Druckindustrie.

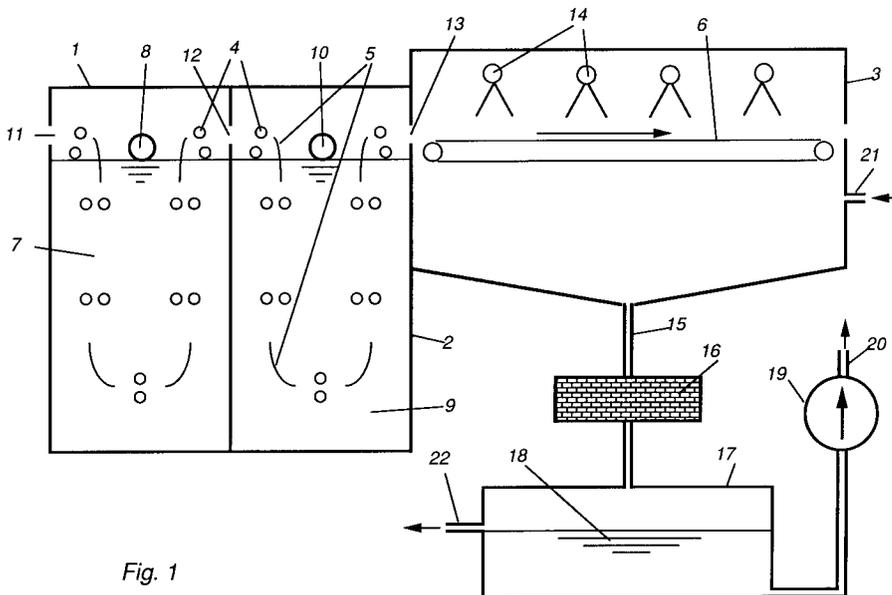


Fig. 1

**EP 0 590 364 A2**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Verarbeitung eines belichteten gerbentwickelbaren lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, welches in mindestens einer seiner Schichten mindestens ungehärtete Gelatine, ein lichtempfindliches Silberhalogenid, ein Pigment und eine gerbende Entwicklersubstanz enthält.

5 Es sind Verfahren zur Bildaufzeichnung bekannt, bei denen eine lichtempfindliche Aufzeichnungsschicht, die ungehärtete Gelatine als Bindemittel für ein Silberhalogenid enthält, durch Belichtung und Entwicklung mit einem gerbenden Entwickler bildmäßig gehärtet werden kann. Die ungehärteten Nichtbildteile können dann mit einer Flüssigkeit, beispielsweise mit warmem Wasser, aus der Schicht ausgewaschen werden, wodurch das Bild als Relief entsteht.

10 Wenn die Schicht noch ein stark färbendes Pigment wie etwa Ruß enthält, kann auch bei geringer Schichtdicke bzw. Relieftiefe ein Bild hinreichender Dichte erhalten werden. Es ist auch bekannt, den gerbenden Entwickler in das Aufzeichnungsmaterial zu inkorporieren, sodaß zur Entwicklung nur ein alkalischer Aktivator benötigt wird.

15 Beim Auswaschen gehen die Bestandteile der Nichtbildstellen der Aufzeichnungsschicht fast vollständig in die Auswaschflüssigkeit über. Dazu gehören unbelichtetes Silberhalogenid, Bindemittelkomponenten und ggf. die gerbende Entwicklersubstanz. Daher kann die gebrauchte Auswaschflüssigkeit heute nicht mehr einfach als Abwasser in die Kanalisation gegeben werden.

20 In der DE 28 32 530-C2 werden lichtempfindliche Materialien für die Gerbentwicklung und Verarbeitungsverfahren dafür beschrieben. Dabei wird das belichtete Material mit einem alkalischen Gerbentwickler bzw. Aktivator behandelt und danach mit warmem Wasser ausgewaschen. Zwischen Entwicklung und Auswaschen kann noch ein essigsäures Stoppbad angewendet werden. Über die Behandlung des gebrauchten Auswaschwassers wird nichts gesagt.

25 Ein Auswaschverfahren, welches auch zur Behandlung von gerbentwickelten Silberhalogenidmaterialien geeignet ist, beschreibt die DE 37 34 097-A1. Dabei kann zwischen Aktivierung und Auswaschen eine Fixage mit einem ein Silberlösungsmittel enthaltenden handelsüblichen sauren Fixierbad eingeschoben werden. Dadurch wird ein großer Teil des unbelichteten unentwickelten Silberhalogenids vor dem Auswaschen aus der Schicht entfernt. Für die Auswaschflüssigkeit ist vorgesehen, daß sie aufbereitet und wiederverwendet werden kann.

30 Eine Vorrichtung zur Behandlung gerbentwickelbarer Aufzeichnungsmaterialien wird von der Anmelderin unter der Bezeichnung DP 26 WOLF® vertrieben und ist in der Firmenschrift "WOLF® Wash-Off System" (April 1989) dargestellt. Sie enthält einen Aktivator tank zur Aufnahme eines alkalischen Aktivatorbades, einen Fixiertank für das Fixierbad, einen Auswaschtank sowie einen Trockner. Die im Sumpf des Auswaschtanks vorhandene Auswaschflüssigkeit wird von einer Hochdruckpumpe mit einer Förderleistung von ca. 50 l je min in die Sprühdüsen gedrückt, spritzt auf das entwickelte Aufzeichnungsmaterial, wäscht dessen ungegerbte Bereiche aus und sammelt sich wieder im Sumpf. Durch ein grobes Filter im Kreislauf der Auswaschflüssigkeit wird vermieden, daß Feststoffteilchen die Sprühdüsen verstopfen können. Um zu vermeiden, daß sich die ausgewaschenen Bestandteile der Aufzeichnungsschichten in der Auswaschflüssigkeit unbegrenzt anreichern, wird laufend ein beträchtlicher Teil der Flüssigkeit als Abwasser aus dem Kreislauf entfernt und durch warmes Frischwasser ersetzt.

40 Die bekannten Verarbeitungs- und Auswaschverfahren für gerbentwickelte Materialien sind jedoch noch unbefriedigend. Beispielsweise wird das silberhaltige Fixierbad in den Auswaschteil verschleppt und verursacht eine noch immer zu hohe Belastung des Abwassers mit gelöstem Silber.

45 Der Auswaschvorgang selbst erfordert relativ große Wassermengen, beispielsweise etwa 50 l je m<sup>2</sup> verarbeiteten Materials. Selbst bei der oben beschriebenen Vorrichtung mit dem Teilkreislauf ist die Abwassermenge noch so groß, daß eine vollständige Reinigung und Entsilberung vor dem Einleiten in die Kanalisation für die Praxis zu aufwendig wäre.

50 Insbesondere die Gelatine ist in gelöster Form im Auswaschwasser vorhanden und daher durch Filtrieren nicht abtrennbar. Aber auch das dispergierte Pigment mit einer Teilchengröße weit unter 1 µm kann nur durch sehr feine Filter entfernt werden. Wollte man ein solch feines Filter für den erforderlichen Durchsatz auslegen, käme man zu völlig unakzeptablen Abmessungen.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren zur Verarbeitung eines lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterials für gerbende Entwicklung anzugeben, bei dem das Abwasser weitgehend frei von Silber und anderen Bestandteilen des Aufzeichnungsmaterials ist. Eine weitere Aufgabe ist die Bereitstellung einer Vorrichtung für die Durchführung dieses Verfahrens.

55 Die Aufgabe wird durch ein Verfahren nach dem Anspruch 1 und eine Vorrichtung nach dem Anspruch 10 gelöst.

Es wurde nämlich überraschenderweise gefunden, daß die in der warmen Auswaschflüssigkeit gelösten oder fein dispergierten Bestandteile der ausgewaschenen Aufzeichnungsschicht bei bestimmten pH-Werten

der Auswaschflüssigkeit filtrierbare Flocken, deren Größe überwiegend etwa zwischen 0,1 und 2 mm liegt, bilden. Diese Flocken enthalten neben der Gelatine und ggf. den anderen Bindemitteln der Aufzeichnungsschicht das unentwickelte Silberhalogenid und überraschenderweise auch das gesamte dispergierte Pigment.

5 Der pH-Wert der Auswaschflüssigkeit liegt bevorzugt im sauren Bereich. Besonders bevorzugt ist der Bereich von 4,0 bis 5,0.

Um die Flocken von der übrigen Auswaschflüssigkeit zu trennen, kann man ein relativ grobes Filtermaterial verwenden. Bevorzugt werden Tiefenfilter, da sie eine größere Menge Feststoff aufzunehmen vermögen, bevor sie verstopft sind. Geeignet sind beispielsweise Filtervliese. Selbstverständlich können  
10 auch andere Filtervorrichtungen, insbesondere automatisch rückspülende Filter, wie sie zur Abtrennung von Schlämmen aus Abwässern bekannt sind, oder Filterzentrifugen, verwendet werden.

Mit solchen Filtern lassen sich auch bei begrenzter Filterfläche die erforderlichen Mengen Auswaschflüssigkeit aufarbeiten. Daher wird bevorzugt der gesamte Strom der gebrauchten Auswaschflüssigkeit durch den Filter geleitet.

15 Der Filter hält praktisch die Gesamtmenge des bei der Verarbeitung aus der Aufzeichnungsschicht ausgewaschenen Silberhalogenids und Pigments zurück. Bei geeigneter Wahl des Filtermaterials können lange Standzeiten erreicht werden. Die genannten Abfallstoffe sind dabei im Filtermaterial stark angereichert, sodaß ihre Rückgewinnung bzw. Entsorgung wirtschaftlich ist.

Das Aufzeichnungsmaterial wird beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt mit einem sauren Stoppbad behandelt. Diese Behandlung geschieht nach der mit dem alkalischen Aktivatorbad und vor dem Auswaschen. Das Stoppbad enthält bevorzugt kein Silberlösungsmittel, wie beispielsweise Natrium- oder Ammoniumthiosulfat. Dadurch wird erreicht, daß das unentwickelte Silberhalogenid auch in der Auswasch-  
20 stufe noch als Feststoff vorliegt.

Die gebrauchte Auswaschflüssigkeit wird bei einer weiter bevorzugten Ausführung filtriert und über eine  
25 Pumpe wieder der Auswaschvorrichtung zugeführt. Es kann die gesamte Auswaschflüssigkeit im Kreislauf geführt werden. Man kann aber auch ein Teil im Kreislauf führen, den Rest der Kanalisation zuführen und durch Frischwasser ersetzen. Vorzugsweise führt man wenigstens 90 % der Auswaschflüssigkeit im Kreislauf. Wenn der Frischwasseranteil gering ist, kann man kaltes Leitungswasser verwenden. Die von der Hochdruckpumpe erzeugte Wärme reicht dann zum Anwärmen des Frischwasseranteils auf die Auswasch-  
30 temperatur aus. Damit entfällt vorteilhafterweise die Notwendigkeit einer Warmwasserinstallation. Je nach Zusammensetzung der Aufzeichnungsschicht kann es beim Auswaschen zur Bildung von Schaum kommen. Dieser Schaum kann den überwiegenden Anteil der Flocken enthalten. In diesem Fall wird bevorzugt vor dem Filtrieren der Schaum von der Auswaschflüssigkeit getrennt, beispielsweise mittels eines Überlaufs, mit einer Filterzentrifuge filtriert, und das Filtrat wieder dem Kreislauf zugefügt.

35 Das Stoppbad wird bei der Ausführung des Verfahrens durch die vom Aufzeichnungsmaterial aus dem alkalischen Aktivatorbad mitgeschleppte Flüssigkeit zwangsläufig nach und nach neutralisiert. Es ist daher notwendig, entsprechend dem Materialdurchsatz das Stoppbad zu regenerieren, damit pH und Ionenstärke stabilisiert und gleichmäßige Ergebnisse erzielt werden. Dies geschieht üblicherweise, indem man frisches Stoppbad oder ein Konzentrat zufügt. Dadurch läuft ein Teil des Bades über und muß aufgefangen und  
40 entsorgt werden.

Wenn die Auswaschflüssigkeit ganz oder teilweise im Kreislauf geführt wird muß auch deren Säuregrad geregelt werden. Es sind dabei zwei entgegengesetzt wirkende Einflüsse zu berücksichtigen: Die Verschleppung von saurem Stoppbad erniedrigt den pH, während die Verdünnung durch Frischwasser ihn erhöht. Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Anteil des  
45 Frischwassers so eingestellt, daß der pH-Wert der Auswaschflüssigkeit allein durch das verschleppte Stoppbad im bevorzugten Bereich von 4,0 bis 5,0 aufrechterhalten wird.

Die Regenerierung der Auswaschflüssigkeit geschieht am einfachsten, indem an irgendeiner Stelle des Kreislaufs Frischwasser zudosiert wird. Dies kann beispielsweise im Ablauf des Auswaschbereichs oder, wenn Frischwasser ausreichenden Drucks vorhanden ist, in die Druckleitung von der Pumpe zur Auswasch-  
50 einrichtung geschehen.

Der pH-Wert des sauren Stoppbades beträgt bevorzugt 4,0 bis 4,6. Es kann beispielsweise eine hinreichend verdünnte, vorzugsweise schwache Säure sein. Geeignet sind unter anderen Essigsäure, Citronensäure, Ameisensäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Phosphorsäure.

Besonders bevorzugt ist ein Stoppbad, welches gepuffert ist. Man erreicht dadurch, daß der pH-Wert  
55 durch verschlepptes alkalisches Aktivatorbad nicht unzulässig erhöht wird. Andererseits wirkt sich die Pufferung wegen der Verschleppung des Stoppbades in die Auswaschvorrichtung auch günstig für die Stabilität des pH-Wertes der Auswaschflüssigkeit aus.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält das Stoppbad Essigsäure und ist gegebenenfalls mit Alkaliacetat gepuffert.

Der durch die Regenerierung der Auswaschflüssigkeit auftretende Überschuß über die normale Füllmenge wird durch einen Überlauf aus der Auswascheinrichtung entfernt. Dieser befindet sich zweckmäßig hinter dem Filter.

Die überlaufende Auswaschflüssigkeit kann, bevor sie dem Kanal zugeführt wird, zur Beseitigung etwaiger Feststoffreste noch durch einen Feinfilter mit einer Porenweite von 5 bis 30  $\mu\text{m}$  geführt werden. Dies kann beispielsweise ein Kerzenfilter, ein Beutelfilter oder ein ebener Papierfilter sein.

Auch das alkalische Aktivatorbad wird beim bekannten Verfahren üblicherweise durch Zufügen von frischer Aktivatorlösung oder von einem Konzentrat regeneriert, um Verluste durch die Entwicklungsreaktion und durch Verschleppen auszugleichen. Das dabei überlaufende Bad wird aufgefangen und muß ggf. entsorgt werden. Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist es nun möglich, die Regenerierung und damit die Überlaufmengen des alkalischen Aktivatorbades und des sauren Stoppbades sowie die Menge der ablaufenden schwach sauren Auswaschflüssigkeit so aufeinander abzustimmen, daß bei der Vermischung der drei Ströme eine verdünnte neutrale Lösung resultiert. Da diese Lösung neben einer mäßigen Neutralsalzfracht nur geringe Mengen an organischen sauerstoffzehrenden Stoffen enthält kann sie ohne Schwierigkeiten durch die Kanalisation entsorgt werden.

Das für die Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zu verwendende gerbentwickelbare Aufzeichnungsmaterial besteht aus einem Schichtträger, auf dessen einer Seite eine oder mehrere Schichten angeordnet sind, die als essentielle Bestandteile mindestens ungehärtete Gelatine, ein lichtempfindliches Silberhalogenid, ein dispergiertes Pigment und eine Gelatine gerbende Entwicklersubstanz enthalten. Die andere Seite des Schichtträgers kann entweder einen gleichen oder ähnlichen lichtempfindlichen Schichtaufbau oder eine nicht lichtempfindliche Hilfsschicht, beispielsweise eine Anticurl- oder Antistatiksicht, tragen oder unbeschichtet sein.

Die genannten essentiellen Bestandteile können in einer Schicht gemeinsam vorhanden sein. Es ist aber auch möglich, sie auf mehrere Schichten einer Seite zu verteilen. Beispielsweise kann das Pigment in einer ersten Schicht unmittelbar auf dem Schichtträger, das Silberhalogenid in einer zweiten, über der ersten angeordneten Schicht und die gerbende Entwicklersubstanz in einer dritten äußeren Schicht enthalten sein, wobei in allen drei Schichten ungehärtete Gelatine als Bindemittel vorhanden ist. Ein solcher Schichtaufbau ist in der EP 02 03 468-B1 beschrieben. Auch eine andere Verteilung ist möglich, wenn sichergestellt ist, daß der Stofftransport für die bilderzeugenden Vorgänge bei der Verarbeitung, nämlich die Entwicklung des belichteten Silberhalogenids durch die gerbende Entwicklersubstanz und die Härtung der Gelatine in der das Pigment enthaltenden Schicht, nicht behindert wird.

Die beschriebenen Schichtstrukturen kann man herstellen, indem man Dispersionen, welche das Pigment, das Silberhalogenid, die gerbende Entwicklersubstanz und jeweils Gelatine als Bindemittel enthalten, nacheinander oder - mit Hilfe einer Mehrfachbeschichtungseinrichtung - auch gleichzeitig auf den Schichtträger aufträgt und trocknet. Wenn eine Schicht mehrere Komponenten enthalten soll, werden die Dispersionen vor dem Beschichten gemischt. Für eine äußere Schicht, die nicht das Pigment enthält, kommen auch nichtgerbbare Bindemittel, beispielsweise Polyvinylalkohol, in Frage.

Das Silberhalogenid liegt bevorzugt in Form einer nach konventionellen Methoden hergestellten photographischen Silberhalogenidemulsion vor. Solche Methoden sind beispielsweise in der Research Disclosure 308119 (Dezember 1989) beschrieben. Es können sowohl Emulsionen von Silberchlorid, Silberbromid und Silberiodid als auch solche, die Mischkristalle dieser Komponenten enthalten oder Mischungen solcher Emulsionen verwendet werden. Bevorzugt werden Silberchlorid, Silberbromid und Silberchlorobromid. Die Emulsionen können grob- oder feinkörnig sein; ein bevorzugter Bereich der mittleren Korngröße liegt zwischen 0,1 und 0,7  $\mu\text{m}$ .

Die in der silberhalogenidhaltigen Schicht und ggf. in Hilfsschichten enthaltene ungehärtete Gelatine ist bevorzugt eine alkalisch aufgeschlossene Qualität. Besonders bevorzugt ist Knochengelatine.

Die Silberhalogenidemulsionen können durch Fällung nach dem Einstrahl- oder nach dem Doppelstrahlverfahren, gegebenenfalls auch mit Regelung des pAg-Wertes, hergestellt werden. Ihre Mikrokristalle können unregelmäßig begrenzt sein oder beispielsweise auch die Form von Würfeln, Oktaedern, Tetradekaedern oder auch von flachen Tafeln haben.

Bevorzugt werden Emulsionen, bei denen nach der Fällung die löslichen Salze durch bekannte Verfahren entfernt wurden. Bevorzugt wird das Flockverfahren angewendet, bei dem die Emulsion einen sauren Polyelektrolyten, beispielsweise nach der US 27 72 165, oder eine sauer, beispielsweise mit Succin- oder Phthalsäureanhydrid, modifizierte Gelatine enthält und nach der Fällung des Silberhalogenids auf einen sauren pH-Wert eingestellt wird. Die so erhaltenen Emulsionsflocken werden mit Wasser oder verdünnter Säure gewaschen und danach durch Einstellung eines neutralen oder schwach alkalischen pH-

Wertes, gegebenenfalls in Gegenwart von zusätzlicher Gelatine, wieder redispergiert.

Die Emulsionen werden nach der Entfernung der löslichen Salze vorzugsweise chemisch gereift, beispielsweise durch Digerieren in Gegenwart von Schwefelverbindungen, Edelmetallsalzen und/oder Reduktionsmitteln. Sie können durch Zugabe bekannter Farbstoffe zu einem beliebigen Zeitpunkt der Herstellung für bestimmte Spektralbereiche sensibilisiert werden.

Die Menge der Silberhalogenidemulsion wird bevorzugt so gewählt, daß der Silbergehalt des lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterials zwischen 0,3 und 3 g je m<sup>2</sup> liegt.

Neben Gelatine als gerbbarem Bindemittel können die Schichten des lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterials auch noch andere polymere oder hochmolekulare Stoffe enthalten. Diese können wasserlöslich sein oder, wenn sie nicht wasserlöslich sind, als Dispersion vorliegen. Beispiele sind Dextran, Polyvinylalkohol, Latices aus Polyacrylaten, gegebenenfalls mit funktionellen Gruppen wie Carbonsäuregruppen oder quaternären Ammoniumgruppen.

Als gerbende Entwicklersubstanzen werden hier solche Stoffe bezeichnet, die einerseits gegenüber belichtetem Silberhalogenid als Entwickler wirken, andererseits im Verlaufe der Entwicklungsreaktion Stoffe bilden, welche die Gelatine vernetzen und dadurch unlöslich machen. Es kommen alle mit dieser Eigenschaft bekannten Stoffe in Frage. Beispiele sind Hydrochinon und insbesondere seine diffusionsgehinderten Derivate, beispielsweise nach der EP 01 05 108-B1, Pyrogallol und seine Derivate, Brenzcatechin und seine Derivate sowie Polyhydroxy-spiro-bis-indane nach der US 34 40 049.

Eine Reihe dieser gerbenden Entwicklersubstanzen ist im neutralen Milieu nicht wasserlöslich. Solche Substanzen können für das Inkorporieren in die Beschichtungslösungen in bekannter Weise entweder in einem hochsiedenden Lösungsmittel gelöst oder fein gemahlen und mit einem geeigneten Netzmittel in Wasser oder in der wäßrigen Lösung eines geeigneten hydrophilen Bindemittels dispergiert werden.

Die Menge der gerbenden Entwicklersubstanz wird unter anderem nach der Menge des vorhandenen Silberhalogenids festgelegt und beträgt vorzugsweise 0,5 bis 5 Grammäquivalent je mol Silberhalogenid.

Die gerbende Entwicklersubstanz wird bevorzugt in die äußere Schicht des Aufzeichnungsmaterials inkorporiert. Diese Schicht kann statt Gelatine auch ein nichtgerbbares Bindemittel, beispielsweise Polyvinylalkohol, enthalten.

Als farbgebende Komponenten werden bevorzugt wasserunlösliche Pigmente verwendet. Sie dürfen die Silberhalogenidemulsion nicht nachteilig beeinflussen, beispielsweise durch Verschleierung, Desensibilisierung oder durch Gerbung der Gelatine. Dies läßt sich gegebenenfalls durch eine Vorbehandlung mit hydrophilen Bindemitteln, Netzmitteln und dergleichen, beispielsweise nach der DE 28 32 530-C2, erreichen.

Geeignet sind organische Pigmente, z.B. Phthalocyanin-, Chinacridon- und Dioxazinpigmente. Für schwarze Bilder kann beispielsweise Ruß oder metallisches Silber verwendet werden. Bevorzugt werden Gas- oder Furnaceruße.

Gegenstand der Erfindung ist auch eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Sie wird in ihren wesentlichen Teilen beispielhaft anhand der beigefügten Zeichnungen beschrieben. Es zeigen:

Fig. 1 eine aus Behandlungsstationen für den Aktivator und für das saure Bad sowie aus der Auswaschvorrichtung bestehende Vorrichtung zur Verarbeitung eines gerbentwickelbaren lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterials,

Fig. 2 eine vorteilhafte Ausgestaltung des Puffergefäßes der Auswaschvorrichtung.

Die Vorrichtung zur Verarbeitung des gerbentwickelbaren lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterials besteht aus den Behandlungsstationen Aktivator- oder Entwicklungstank **1**, Tank für das saure Bad **2** und Auswaschvorrichtung **3**. Außerdem ist eine Transportvorrichtung vorhanden, die das zu verarbeitende Aufzeichnungsmaterial in die Vorrichtung einzieht, durch die einzelnen Stationen fördert und ausgibt. Diese Transportvorrichtung wird in an sich bekannter Weise aus Transportrollen **4** und Leitblechen **5** sowie aus einem Förderband **6** gebildet. Als vierte Behandlungsstation nach der Auswaschvorrichtung kann auch noch ein hier nicht gezeichneter Trockner vorhanden sein.

Der Aktivatorstank **1** enthält das alkalische Aktivatorbad **7**, dessen Spiegel durch einen Überlauf **8** begrenzt wird. Analog enthält der Tank **2** das saure Bad **9**, das durch den Überlauf **10** überfließen kann. Einrichtungen zum Regenerieren des Aktivatorbades und des sauren Bades, welche die Regeneratlösungen in die Tanks **1**, **2** fördern, sind ebenfalls vorgesehen, hier der Einfachheit wegen aber nicht gezeichnet. Transportrollen **4** und Leitbleche **5** fördern das Aufzeichnungsmaterial in den Tanks **1**, **2** jeweils auf einer U-förmigen Bahn durch die Bäder. Das Aufzeichnungsmaterial wird durch die Öffnung **11** in den Tank **1** eingezogen, durch die Öffnung **12** in den Tank **2** überführt und schließlich durch die Öffnung **13** in den Auswaschbehälter **3** transportiert.

Zur Auswaschvorrichtung gehören sowohl der Auswaschbehälter **3** mit dem Transportband **6** und den Sprührohren **14** als auch die Einrichtungen zum Fördern, Aufbereiten und Entsorgen der Auswaschflüssigkeit. Der Auswaschbehälter **3** weist an seiner tiefsten Stelle einen Ablauf **15** auf, der die nach dem Auswaschen ablaufende Auswaschflüssigkeit direkt zu einem Filter **16** führt, ohne daß sich ein Sumpf bildet.

5 Der Filter **16** ist an seiner Ausgangsseite mit einem Puffergefäß **17** verbunden. Bevorzugt werden Filter und Puffergefäß unter dem Auswaschtank angeordnet, sodaß die Auswaschflüssigkeit **18** allein durch die Schwerkraft durch den Filter **16** zum Puffergefäß **17** gelangt. Eine Pumpe **19** ist in eine Förderleitung **20** eingefügt, die vom Puffergefäß **17** zu den Sprührohren **14** führt. Dadurch wird der Kreislauf der Auswaschflüssigkeit geschlossen. Durch einen Einlauf **21** kann Frischwasser zur Regenerierung der Auswaschflüssigkeit in den Auswaschbehälter **3** eindosiert werden.

10 Das Puffergefäß **17** ist außerdem mit einem Überlauf **22** versehen, durch den der infolge der Regenerierung auftretende Überschuß an Auswaschflüssigkeit abfließen kann.

Fig. 2 zeigt im Ausschnitt eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung. Dabei sind Teile, die den Teilen in der Fig. 1 entsprechen, mit um 100 höheren Bezugszeichen versehen; die Bezugszeichen weiterer Teile schließen sich an. Bei dieser Ausführung wird der Filter **116** in das Puffergefäß **117** integriert. Er bildet dann eine weitgehend horizontale Fläche, welche einen oberen Teil **123** des Puffergefäßes von einem unteren Teil **124** trennt. Der untere Teil **124** ist mit einem Ablauf **120** versehen, der mit der Hochdruckpumpe (**19**) verbunden ist. Im allgemeinen ist der Vorrat an Auswaschflüssigkeit **118** im Puffergefäß so groß, daß er nicht nur den unteren Teil **124** sondern auch teilweise den oberen Teil **123** des Puffergefäßes **117** füllt. Der Filter **116** liegt also bevorzugt in einer horizontalen Ebene zwischen dem Boden des Puffergefäßes und dem höchstmöglichen Flüssigkeitsstand und trennt so einen Anteil ungefilterter Auswaschflüssigkeit im oberen Teil des Puffergefäßes von einem gefilterten Anteil im unteren Teil.

25 Als Filter wird bevorzugt ein Tiefenfilter, insbesondere ein Filtervlies mit einer Dicke von 0,5 bis 5 cm und einem Flächengewicht von 50 bis 500 g/m<sup>2</sup>, verwendet. Die Porenweite muß der Größe der Flocken entsprechen, aber auch einen ausreichenden Durchsatz ermöglichen. Das Filtervlies wird in bekannter Weise, beispielsweise durch ein Sieb oder eine Lochplatte, die hier nicht gezeichnet sind, gestützt. Es kann beispielsweise aus Zellulose, Polyethylen, Polypropylen, Polycarbonat, Polyester oder auch aus Mineralfasern bestehen. Für die Rückgewinnung des in dem Filterrückstand enthaltenen Silbers durch Verbrennung ist es günstig, Filter aus verbrennbarem Material, vorzugsweise aus Viskose, zu wählen.

30 Das Puffergefäß ist bevorzugt mit einem Überlauf **122** versehen. Um zu erreichen, daß nur Auswaschflüssigkeit, die den Filter **116** passiert hat, überlaufen kann, ist ein Wehr **125** vorgesehen. Während des Stillstands der Auswaschvorrichtung sammelt sich die gesamte Auswaschflüssigkeit **118** im Puffergefäß. Ein Überschuß über das vorgesehene Füllvolumen fließt dann durch den Überlauf **122** ab.

35 Der Überlauf **122** des Puffergefäßes **117** ist besonders bevorzugt noch mit einem Feinfilter **126** verbunden. Dieser kann beispielsweise ein Papier- oder Kerzenfilter mit einer mittleren Porenweite von etwa 5 bis 30 µm sein.

40 Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist die Schaumbildung in der Auswaschstufe wesentlich geringer als bei den Verfahren nach dem Stand der Technik. Dies hängt möglicherweise damit zusammen, daß die schaubildenden Bestandteile der abgewaschenen Aufzeichnungsschicht in den Flocken gebunden und nicht frei im Wasser gelöst sind. Daher kann auf den bisher üblichen Zusatz von Antischaummitteln zur Auswaschflüssigkeit verzichtet werden. Von Vorteil ist auch, daß die ausgewaschenen Pigmente nahezu vollständig aus der Auswaschvorrichtung entfernt werden und nicht zu lästigen Verschmutzungen führen.

45 Das erfindungsgemäße Verfahren hat einen gegenüber dem Stand der Technik wesentlich verminderten Bedarf an warmem Frischwasser und ermöglicht eine beträchtliche Einsparung von Wasser und Energie. Außerdem entfallen die Kosten für die Bereitstellung und Entsorgung eines Fixierbades.

Der Gegenstand der Erfindung kann bei der Herstellung von pigmentierten Reliefbildern aus gelatinehaltigen Schichten angewendet werden. Solche Bilder finden beispielsweise bei der Reproduktion in der Druckindustrie als Strich- und Rasterbilder sowie bei Farbprüfverfahren in der Druckvorstufe Anwendung.

50 Ausführungsbeispiele

In den folgenden Beispielen sind die Mengen der Emulsionsbestandteile auf 1 mol Silberhalogenid bezogen, soweit nichts anderes angegeben ist.

55

Beispiel 1

Auf einen mit einer Haftschrift versehenen Polyethylenterephthalat-Schichtträger wurden die folgenden Begießlösungen gleichzeitig aufgetragen:

5 Untere Schicht: 100 g Furnace-Ruß (Teilchengröße 40 nm, Oberfläche 50 m<sup>2</sup>/g) wurden in Gegenwart von 40 g Polyethylenoxid (Molmasse 1000), 40 g 2-Methylpentandiol-2,4 und 10 g Polyvinylpyrrolidon (Molmasse 40000) in 340 g Wasser mit einem schnelllaufenden Rührer dispergiert. Diese Dispersion wurde in eine Lösung von 100 g alkalisch aufgeschlossener Knochengelatine und 2 g Natriumlaurylsulfonat in 1100 ml Wasser eingerührt und noch 40 g einer wäßrigen Dispersion eines Acrylsäure-Acrylat-Copolymers mit  
10 einem Feststoffgehalt von 40 Gewichtsprozent zugesetzt. Das Auftragsgewicht dieser Schicht war so bemessen, daß sich nach dem Trocknen eine optische Dichte von 3,0 ergab.

Mittlere Schicht: Nach dem Zweistrahilverfahren mit pAg-Steuerung wurde eine Silberchlorobromidemulsion mit 30 Molprozent Bromidanteil, einem Gelatinegehalt von 20 g und einer mittleren Korngröße von 0,4 µm hergestellt. Nach dem Entfernen der löslichen Salze mittels des Flockverfahrens nach der US 27 72  
15 165 wurde die geflockte Emulsion mit weiteren 50 g Gelatine redispersiert und einer Schwefel-Gold-Reifung unterzogen. Danach wurde ein optischer Sensibilisator zugesetzt und mit 0,7 g 5-Hydroxy-7-methyltetraazainden stabilisiert. Vor dem Beschichten wurden noch 5 g Polyethylenglykol (Molmasse 1000), 2,5 g Polyoxyethylen(4)laurylether und 4,7 g eines Alkylarylsulfonat-Netzmittels zugesetzt. Das Auftragsgewicht entsprach 1 g Silber je m<sup>2</sup>.

20 Obere Schicht: 200 g Polyvinylalkohol (Molmasse 10000, Verseifungsgrad 98 %) wurden in 2300 ml heißen Wassers gelöst und eine wäßrige Dispersion von 30 g 3,3,3',3'-Tetramethyl-5,6,5',6'-tetrahydroxy-spiro-bis-indan, 8 g Polyvinylpyrrolidon, 10 g Arylalkylsulfonatnetzmittel und 5 g Polyoxyethylen(4)-laurylether zugegeben. Das Auftragsgewicht entsprach 1,5 g Polyvinylalkohol je m<sup>2</sup>.

25 Proben des so hergestellten Aufzeichnungsmaterials wurden mit einem fünfzigprozentigen Rasterton im Kontakt belichtet und in einer Behandlungsvorrichtung für gerbentwickelbare Aufzeichnungsmaterialien (DP 26 WOLF® Processor) verarbeitet. Dabei wurde die Auswaschflüssigkeit nicht im Kreislauf geführt, sondern nach dem Auswaschen aufgefangen. Die Verarbeitungsbedingungen waren wie folgt:

1. Aktivatorbad, Dauer 15 s, Temperatur 40 °C, Zusammensetzung 150 g Kaliumcarbonat wasserfrei, 1 g Ethylendiamintetraessigsäure, Wasser zu 1 l.

30 Das Aktivatorbad wurde mit 80 ml je m<sup>2</sup> regeneriert.

2. Saures Bad, Dauer 15 s. Temperatur 20 °C.

Saures Bad AS: Handelsübliches Fixierbad ohne Härterzusatz, pH 4,6.

Saures Bad BS: 20 g Natriumacetat, 25 g Essigsäure, Wasser zu 1 l, pH mit Essigsäure auf 4,0 eingestellt.

35 Die sauren Bäder wurden jeweils mit 80 ml je m<sup>2</sup> Film einer Flüssigkeit gleicher Zusammensetzung regeneriert.

3. Auswaschen durch 15 s Besprühen mit Auswaschflüssigkeit von 35 °C.

Auswaschflüssigkeit AW: Leitungswasser.

Auswaschflüssigkeit BW: 1 g Natriumacetat, Wasser zu 1 l, pH mit Essigsäure auf 4,7 eingestellt.

40 Der Verbrauch an Auswaschflüssigkeit wurde auf 15 l je m<sup>2</sup> Film eingestellt. Die gebrauchte Auswaschflüssigkeit wurde durch ein Papierfilter mit 30 µm Porenweite filtriert. Die Beschaffenheit des Filtrats ist in der Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

45

Probe	Saures Bad	Auswaschflüssigkeit	Beschaffenheit des Filtrats		Bemerkungen
			Farbe	Silbergehalt (mg/l)	
1	AS	AW	schwarz	8	Stand der Technik Vergleich Vergleich Erfindung
2	BS	AW	schwarz	30	
3	AS	BW	farblos	8	
4	BS	BW	farblos	0,03	

55

Beispiel 2

Das im Beispiel 1 beschriebene Aufzeichnungsmaterial wurde wie dort beschrieben belichtet. Die Verarbeitung erfolgte durch 10 s Aktivieren mit einem Aktivatorbad der im Beispiel 1 angegebenen Zusammensetzung und Auswaschen mit der Auswaschflüssigkeit AW bzw. BW, d. h. ohne saures Bad. Nach dem Filtrieren durch ein Papierfilter war die Auswaschflüssigkeit AW weiter schwarz, BW war farblos.

Beispiel 3

Das wie im Beispiel 1 beschrieben hergestellte und belichtete Aufzeichnungsmaterial wurde in einer Vorrichtung nach Fig.1, jedoch mit einem gemäß Fig. 2 im Puffergefäß integrierten Filter, mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 150 cm/min bei einer Materialbreite von 60 cm verarbeitet. Die Verarbeitungsbedingungen waren die gleichen wie für die Probe 4 des Beispiels 1, jedoch wurde die Auswaschflüssigkeit im Kreislauf geführt. Je min wurde 0,5 l kaltes Leitungswasser in den Kreislauf eingespeist; etwa die gleiche Menge lief als Abwasser aus dem Puffergefäß ab. Die Hochdruckpumpe für des Kreislauf der Auswaschflüssigkeit förderte 50 l/min. Als Filter diente ein Filtervlies mit einer Fläche von 0,07 m<sup>2</sup>, einer Dicke von 2 cm und einem Flächengewicht von 200 g/m<sup>2</sup>.

Nach der Verarbeitung von 200 m<sup>2</sup> des Aufzeichnungsmaterials betrug der pH-Wert der Auswaschflüssigkeit nach wie vor 4,7. Der Silbergehalt des Abwassers war kleiner als 0,1 mg/l.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zum Verarbeiten eines bildmäßig belichteten lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterials, welches in einer oder in mehreren übereinander auf einem Schichtträger angeordneten Schichten mindestens ungehärtete Gelatine, ein lichtempfindliches Silberhalogenid, ein dispergiertes Pigment und eine gerbende Entwicklersubstanz enthält, wobei das Aufzeichnungsmaterial nacheinander mit einem wäßrigen alkalischen Aktivatorbad behandelt und durch Bespritzen mit einer wäßrigen Auswaschflüssigkeit ausgewaschen wird, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der Auswaschflüssigkeit so eingestellt wird, daß die ausgewaschenen Feststoffe in der Auswaschflüssigkeit filtrierbare Flocken bilden und daß die Auswaschflüssigkeit zumindest vor dem Ableiten in die Kanalisation filtriert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der Auswaschflüssigkeit 4,0 bis 5,0 beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufzeichnungsmaterial nach dem Behandeln mit dem Aktivatorbad und vor dem Auswaschen mit einem sauren Stoppbad behandelt wird, welches kein Silberlösungsmittel enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Auswaschflüssigkeit zu mindestens 90 % im Kreislauf geführt und dabei laufend filtriert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Filtrieren der Schaum von der Auswaschflüssigkeit getrennt und einer Filterzentrifuge zugeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der Auswaschflüssigkeit allein durch das verschlepte Stoppbad aufrechterhalten wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die infolge der Regenerierung überlaufenden Ströme des alkalischen Aktivatorbades, des sauren Stoppbades und der Auswaschflüssigkeit vor dem Einleiten in die Kanalisation vermischt werden und

daß die Regenerieraten des alkalischen Aktivatorbades und des sauren Stoppbades so eingestellt werden, daß die Mischung neutral ist.

- 5       **8.** Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
das saure Stoppbad einen pH-Wert von 4,0 bis 4,6 hat.
- 10       **9.** Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
das saure Stoppbad gepuffert ist.
- 15       **10.** Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
das saure Stoppbad Essigsäure enthält.
- 20       **11.** Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorangehenden Ansprüche, bestehend  
aus einer einen Aktivatortank **1**, einen Tank **2** für ein saures Bad und eine Auswaschvorrichtung **3**  
durchsetzende Transportvorrichtung **4**, **5**, **6** für einen eine lichtempfindliche Aufzeichnungsschicht  
tragenden Schichtträger, wobei die Auswaschvorrichtung **3** mit einem vollständig entleerenden Ablauf  
25       **15** versehen ist, in dem nacheinander ein Filter **16**, ein Puffergefäß **17** und eine Pumpe **19** angeordnet  
sind, und wobei die Pumpe mit ihrer Druckseite **20** an die Sprührohre **14** der Auswaschvorrichtung  
angeschlossen ist.
- 30       **12.** Vorrichtung nach Anspruch 11,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
der Filter **16**, **116** in das Puffergefäß **17**, **117** integriert ist.
- 35       **13.** Vorrichtung nach Anspruch 12,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
der Filter **116** im Puffergefäß **117** in einer horizontalen Ebene zwischen dem Boden und dem  
40       höchstmöglichen Flüssigkeitsspiegel angeordnet ist.
- 14.** Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 13,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
der Filter **16**, **116** aus einem Filtervlies besteht.
- 15.** Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 14,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
das Puffergefäß **17**, **117** mit einem Überlauf **22**, **122** zur Abwasserleitung versehen ist, der ein Feinfilter  
45       **126** enthält.
- 50
- 55



Fig. 2

