

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 844 527 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
27.05.1998 Patentblatt 1998/22

(51) Int. Cl.⁶: **G03C 7/44**, G03C 7/42

(21) Anmeldenummer: **97119764.5**

(22) Anmeldetag: **12.11.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(30) Priorität: **25.11.1996 DE 19648760**

(71) Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**
51373 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• **Quilitzsch, Udo, Dr.**
42799 Leichlingen (DE)
• **Mitzinger, Herbert**
51789 Lindlar (DE)

(54) **Verarbeitung farbfotografischer Materialien**

(57) Die Verarbeitung belichteter farbfotografischer Materialien durch wenigstens die Schritte Far Rentwickeln und Bleichfixieren unter elektrolytischer Entsilberung der gebrauchten Bleichfixierlösung führt zu einer besseren Ausnutzung der Verarbeitungschemikalien und einem geringeren Anfall zu entsorgender Flüssigkeit, wenn das Bleichfixieren in 2 Stufen durchgeführt wird, wobei in der 1. Stufe ein pH-Wert von $\geq 7,4$ und in der 2. Stufe ein pH-Wert von ≤ 7 eingestellt wird, das Bleichfixierbad der 1. Stufe elektrolytisch entsilbert und der 2. Stufe Säure zur Aufrechterhaltung des pH-Wertes zugeführt wird.

EP 0 844 527 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verarbeitung belichteter farbfotografischer Materialien mit Wenigstens den Schritten Farbentwicklung und Bleichfixieren unter Regenerierung der Verarbeitungsbäder und Entsilberung des Bleichfixierbadüberlaufs.

Die Verarbeitung farbfotografischer Materialien durchläuft Wenigstens die Stufen (a) Farbentwicklung, (b) Bleichen und (c) Fixieren, wobei (b) und (c) zum Bleichfixieren zusammengefallen werden können. Im kontinuierlichen Betrieb werden die Verarbeitungsbäder regeneriert, d.h. es werden ihnen stets die Substanzen zugeführt, die durch die Verarbeitung verbraucht werden. Gleichzeitig wird ein Überlauf erzeugt, wenn durch die Regenerierung das Flüssigkeitsvolumen ansteigt oder das Verarbeitungsbad wird kontinuierlich umgepumpt, damit bei der Verarbeitung entstehende Substanzen, die die Verarbeitung stören könnten, ausgeschleust werden können. Der Überlauf bzw. die umgepumpte Verarbeitungslösung kann rejuveniert werden, da er noch für die Verarbeitung wertvolle Substanzen enthält. Rejuvenierung/Recycling heißt, daß unerwünschte Substanzen entfernt werden und notwendige verbrauchte Chemikalien durch Rejuvenatorkonzentrate ergänzt werden. Das Rejuvenat wird dem Überlauf des Verarbeitungsbades zugeführt, nachdem die störenden Substanzen entfernt wurden, so daß wieder ein typgemäßer Regenerator entsteht.

Rejuvenierung und Regenerierung sorgen dafür, daß erstens die Verarbeitungskemikalien besser ausgenutzt werden und zweitens ein geringerer Anfall zu entsorgender Flüssigkeit entsteht.

Im Bleichfixierbad reichern sich lösliche Silbersalze an, die durch Überlauf oder Umpumpung ausgeschleust werden. Der Überlauf wird üblicherweise durch Elektrolyse entsilbert, um das wertvolle Silber zurück zu gewinnen. Danach erfolgt Zugabe der Rejuvenatorkonzentrate, so daß ein Bleichfixierbad-Regenerator entsteht, der wiederverwendet werden kann.

Da einerseits das Bleichfixierbad des AP94/RA4-Prozesses einen pH-Wert von etwa 6 aufweist, andererseits eine befriedigende Silberelektrolyse erst bei pH-Werten $\geq 7,4$ durchgeführt werden kann, war es bisher erforderlich, den Bleichfixierbadüberlauf mit Alkali auf pH $\geq 7,4$ zu bringen und nach Entsilberung wieder bis wenigstens pH 6 anzusäuern. Die Silberelektrolyse konnte daher nur getrennt durchgeführt werden (off-line). Wünschenswert wäre aber eine mit Verarbeitung, bei der die Bleichfixierbad-Tankfüllung direkt (on-line) entsilbert wird.

Aufgabe der Erfindung war, die zweifache Veränderung des pH-Wertes zu vermeiden, dennoch eine möglichst große Silbermenge aus dem Bleichfixierbad zu entfernen und wieder zu gewinnen und die Entsilberung mit dem Verarbeitungsverfahren gekoppelt zu betreiben, ohne daß sich die Qualität der farbfotografischen Produkte verschlechtert. Da bei erhöhtem pH-Wert von

7,5 bei einer Bleichfixierzeit von 45 s erhöhte Mengen Restsilber im Material bleiben, bestand ferner die Aufgabe darin, eine on-line-Entsilberung des Bleichfixierbades durchzuführen und dennoch zu typgemäßen Restsilbermengen im Material zu kommen.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das Bleichfixieren in 2 Stufen durchgeführt wird, wobei in der 1. Stufe ein pH-Wert von $\geq 7,4$ und in der 2. Stufe ein pH-Wert von ≤ 7 eingestellt wird, das Bleichfixierbad der 1. Stufe regeneriert und elektrolytisch entsilbert, z.B. ständig zwischen Verarbeitungstank und Elektrolysetank umgepumpt oder vom Verarbeitungstank über den Elektrolysetank und wenigstens einen weiteren Tank (z.B. den Regeneratortank) dem Verarbeitungstank wieder zugeführt wird, wobei im Elektrolysetank das Bleichfixierbad durch Elektrolyse entsilbert wird, und der 2. Stufe Säure zur Aufrechterhaltung des pH-Wertes zugeführt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Verarbeitungsverfahren mit einem vorteilhaften Regeneriervorgang für das Bleichfixierbad kombiniert.

Dabei werden die zu erneuernden Chemikalien dem Verarbeitungsbad oder einem aus Überlauf oder umgepumpten und entsilbertem Bleichfixierbad erhaltenen Rejuvenat in Form von wenigstens zwei konzentrierten Lösungen unterschiedlicher Zusammensetzung zugegeben.

"Konzentrierte Lösungen" bedeutet, daß in ihnen die Verarbeitungschemikalien in höherer Konzentration vorliegen als dies im Verarbeitungsbad der Fall ist.

Durch die Direktdosierung der Konzentrate wird das Ansetzen einer gemeinsamen Regeneratorkonzentration vermieden; die Konzentrate sind wesentlich stabiler als die Regenerierlösung und verursachen geringere Kosten.

In einem Bleichfixierbad für Colorpapier werden bevorzugt wenigstens die folgenden Konzentrate mit den angegebenen charakteristischen Chemikalien eingesetzt:

Konzentrat A: enthält 350 bis 700 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{l}$

Konzentrat B: enthält 300 bis 610 g Eisenammoniummethyldiamineträessigsäurekomplex $(\text{FeNH}_4\text{EDTA})/\text{l}$

"Charakteristische Chemikalien" bedeutet, daß die genannten Verbindungen sinnvollerweise nur in dem jeweils genannten Konzentrat enthalten sind, nicht aber zusammen in einem Konzentrat, da sonst dessen Stabilität gefährdet wäre.

Zweckmäßig ist der Einsatz der folgenden weiteren Konzentrate, um das erfindungsgemäße Verfahren mit guten Ergebnissen durchzuführen.

Konzentrat C: enthält 500 bis 1.000 g Ammoniumhy-

drogensulfit/l oder vergleichbare Mengen an Natrium- oder Kaliumsulfid oder beliebiger Mischungen der Sulfite

Konzentrat D: enthält Alkali (z.B. Ammoniak, Soda oder Pottasche), um den gewünschten pH-Wert einzustellen, sofern das aus dem Entwickler eingeschleppte Alkali nicht ausreicht.

Beispiel

Ein Farbnegativpapier mit einem Träger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier und - vom Träger aus gesehen - einer blauempfindlichen, einer Gelbkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, einer Zwischenschicht, einer grünempfindlichen, einen Purpurkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, einer Zwischenschicht, einer rot-empfindlichen, einen Blaugrünkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, einer einen UV-Absorber enthaltenden Kolloidschicht und einer Schutzschicht mit einer Trockenschichtdicke des Schichtaufbaus von 9 μm , einem Silberhalogenidauftrag, berechnet als AgNO_3 von 1,1 g/m^2 , dessen Silberhalogenide zu 99 mol-% aus AgCl bestehen, und Gelatine als Bindemittel aller Schichten wird bildmäßig belichtet, typgemäß entwickelt und bleichfixiert:

Bleichfixierbad - 45 s - 35°C

55 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$
18 g Na_2SO_3
45 g FeNH_4EDTA

auffüllen mit Wasser auf 1 l, pH-Einstellung auf

Stufe 1: 7,5

Stufe 2: 6,0.

Nach dem Bleichfixieren erfolgt Wässern oder Stabilisieren.

Zur Entsilberung und Regenerierung wird das Bleichfixierbad (BX) wie folgt behandelt:

Variante 1

Regenerierung der Stufe 1 mit 215 ml BX-Regenerator/ m^2 enthaltend

Ammoniumthiosulfat 63 g/l
Sulfit (als Natriumsulfit berechnet) 40 g/l
Eisen-Ammoniumsulfat der Ethylendiamintetraessigsäure 50 g/l
pH 7,2 \pm 0,4

Nach elektrolytischer Entsilberung erfolgt Zugabe

der Rejuvenatorkonzentrate pro Liter BX Überlauf.

35 ml Teil A enthaltend 520 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ /l
25 ml Teil B enthaltend 570 g FeNH_4EDTA /l
5 10 ml Teil C enthaltend ca. 1.000 g Ammoniumhydrogensulfit/l

Regenerierung der Stufe 2 (einschließlich Niveau/Verdunstungsausgleich) 5 ml/m^2 60 gew.-%ige Essigsäure, so daß der pH-Wert im Toleranzbereich von 5,7 bis 7 in dieser BX-Stufe gehalten werden kann.

Variante 2

15 Regenerierung der Stufe 1 (Konzentratdosierung)

7 ml/m^2 Teil A enthaltend
520 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ /l
160 g K_2SO_3 /l
20 35 g Kaliumdisulfit/l
5 g EDTA/l
11 g Ammoniak/l
5 ml/m^2 Teil B enthaltend
570 g FeNH_4EDTA /l
25 2 ml/m^2 Teil C enthaltend
1.000 g Ammoniumhydrogensulfit/l

Das BX der ersten Stufe wird kontinuierlich zwischen BX-Tank des Processors und Elektrolyseeinheit umgepumpt (1 bis 10 l/Minute) und in der Elektrolyseeinheit entsilbert.

Regenerierung der Stufe 2 (einschließlich Niveau/Verdunstungsausgleich) 4 ml/m^2 60 gew.-%ige Essigsäure, so daß der pH-Wert im Toleranzbereich von 5,7 bis 7 in dieser BX-Stufe gehalten werden kann.

Die sensitometrischen Ergebnisse sind typgemäß und entsprechen denen, die mit einer üblichen Standardregenerierung erzielt werden, wobei bei einer Standardregenerierung eine einzige Regenerierlösung angesetzt wird, die alle zu regenerierenden Chemikalien in einer Konzentration enthält, die der des Verarbeitungsbades entspricht oder geringfügig höher ist.

Konzentrationen wie sie für die Konzentrate A bis D angegeben werden, sind bei einer einzigen Regeneratorlösung aus Stabilitätsgründen nicht realisierbar.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verarbeitung belichteter farbfotografischer Materialien durch wenigstens die Schritte Farbentwickeln und Bleichfixieren, dadurch gekennzeichnet, daß das Bleichfixieren in 2 Stufen durchgeführt wird, wobei in der 1. Stufe ein pH-Wert von $\geq 7,4$ und in der 2. Stufe ein pH-Wert von ≤ 7 eingestellt wird, das Bleichfixierbad der 1. Stufe regeneriert und elektrolytisch entsilbert und der 2. Stufe Säure zur Aufrechterhaltung des pH-Wertes zugeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bleichfixierbad der 1. Stufe zur elektrolytischen Entsilberung ständig zwischen Verarbeitungstank und Elektrolysetank umgepumpt wird. 5
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der 1. Stufe des Bleichfixierbades ein Überlauf entsteht, der vom Verarbeitungstank über den Elektrolysetank und wenigstens einen weiteren Tank nach Zugabe der Rejuvenatorkonzentrate dem Verarbeitungstank wieder zugeführt wird. 10
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Regenerierung der 1. Stufe mit wenigstens zwei konzentrierten Lösungen unterschiedlicher Zusammensetzung durchgeführt wird. 15
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wenigstens zwei konzentrierten Lösungen die folgenden charakteristischen Chemikalien enthalten: 20
- Konzentrat A: 350 bis 700 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{l}$ 25
- Konzentrat B: 300 bis 610 g $\text{FeNH}_4\text{EDTA/l}$.

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 11 9764

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	EP 0 219 841 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) * Ansprüche 1,11,12; Beispiel 1 * ---	1	G03C7/44 G03C7/42
Y	WO 90 08980 A (EASTMAN KODAK CO) * Seite 3, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 11 * ---	1	
A	US 3 879 203 A (SCHRANZ KARL-WILHELM ET AL) * Spalte 2, Zeile 17 - Zeile 27 * * Spalte 2, Zeile 64 - Spalte 3, Zeile 2 * * Spalte 3, Zeile 67 - Spalte 4, Zeile 27 * * * Spalte 5, Zeile 2 - Zeile 15 * -----	1-5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			G03C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 12.März 1998	Prüfer Bolger, W
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)