



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 513 009 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
09.03.2005 Patentblatt 2005/10

(51) Int Cl.7: **G03C 5/26**, G03C 7/44,
B65D 1/02, B67D 3/00

(21) Anmeldenummer: **04103186.5**

(22) Anmeldetag: **06.07.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL HR LT LV MK

(71) Anmelder: **AgfaPhoto GmbH**
51373 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder: **Wichmann, Ralf**
51469, Bergisch-Gladbach (DE)

(30) Priorität: **29.08.2003 DE 10339828**
19.12.2003 DE 10359626

(54) **Photochemikalien-Gebinde**

(57) Ein Gebinde zum gleichzeitigen Nachfüllen von Chemikalien zur Verarbeitung farbfotografischer Silberhalogenidmaterialien in ein automatisches Verarbeitungsgerät, wobei das Gebinde wenigstens eine Flasche mit der Nachfülllösung für einen Farrentwickler und wenigstens zwei Flaschen mit Nachfülllösungen für

ein Bleichfixierbad enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Flasche mit der Nachfülllösung für den Farrentwickler pro 1 l Flaschenvolumen mehr als 60 g Farrentwicklersubstanz enthält, zeichnet sich dadurch aus, dass die Reichweite des Gebindes erhöht wird.

EP 1 513 009 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Gebinde zum gleichzeitigen Nachfüllen von Chemikalien zur Verarbeitung farbfotografischer Silberhalogenidmaterialien (Fotomaterialien) in ein automatisches Verarbeitungsgerät, wobei das Gebinde wenigstens eine Flasche mit der Nachfülllösung für einen Far Rentwickler und wenigstens zwei Flaschen mit Nachfülllösungen für ein Bleichfixierbad enthält.

[0002] Üblicherweise werden zum Ansatz von Far Rentwicklerlösungen drei verschiedene Konzentrate verwendet, da bestimmte Bestandteile des Entwicklerbades bei längerer Standzeit nicht miteinander verträglich sind. So enthält z.B. ein Konzentrat das Oxidationsschutzmittel, ein Hilfslösemittel und einen Weißtöner, ein zweites Konzentrat die Far Rentwicklersubstanz, z.B. 4-(N-Ethyl-N-2-methylsulfonylaminoethyl)-2-methyl-phenylendiaminsesquisulfat (CD-3) oder 4-(N-Ethyl-N-2-hydroxyethyl)-2-methylphenylendiaminsulfat (CD-4) und ein drittes Konzentrat eine Puffersubstanz, Alkali und ein Kalkschutzmittel.

[0003] In den letzten Jahren werden in zunehmendem Maße auch einteilige ein- oder mehrphasige Entwicklerkonzentrate angeboten. Diese besitzen den Vorteil, dass sie den Ansatz der Arbeitslösung vereinfachen und Fehler beim Ansetzen oder Ergänzen einer Entwicklerlösung vermieden werden können.

[0004] In modernen Minilabs, in denen Bilddaten digital verarbeitet werden können, werden in zunehmendem Maße auch Gebinde, meist Pappkartons, für mehrere Chemikalien-Konzentrate als Nachfüllsysteme eingesetzt. Die darin verwendeten Konzentratflaschen bestehen aus Kunststoff und enthalten die Chemikalien als Feststoffe in Form von Tabletten oder Granulaten oder als hochkonzentrierte flüssige Lösungen. In den meisten Geräteausführungen werden die Konzentratflaschen in einem gemeinsamen Karton in der Maschine auf dem Kopf stehend gelagert, wobei sich die Ausgußöffnungen vom Kartonboden aus gesehen auf gleicher Höhe befinden. Bei Bedarf wird das Siegel, mit dem die kopfstehenden Flaschen verschlossen sind, maschinenseitig mit einem Dom durchstoßen und die Konzentrate fließen über Kunststoffschläuche jeweils in einen geeigneten Regeneratorvorratsbehälter (Regeneratorbehälter) in der Maschine. Es werden immer alle Flaschen eines Gebindes gleichzeitig geöffnet, so dass die einzelnen Chemikalienlösungen so bemessen sein müssen, dass sie zur gleichen Zeit verbraucht sind. Nach dem Auslaufen der Konzentrate werden die Kartons mit den entleerten Flaschen aus dem Gerät entnommen und anschließend entsorgt.

[0005] Übliche Verarbeitungsgeräte für Fotomaterialien besitzen Regeneratortanks, aus denen die Verarbeitungslösungen in den Verarbeitungstanks in Abhängigkeit von der Menge an verarbeitetem Material durch Zudosieren der darin befindlichen Regeneratorlösungen regeneriert werden. Um Kundenaufträge möglichst schnell erledigen zu können, werden heute oft kleine Verarbeitungsgeräte für Fotomaterialien, sogenannte Minilabs, direkt in den Geschäften aufgestellt. Da die Regeneratorbehälter von Minilab-Geräten aufgrund der Bauweise im Gerät ein bestimmtes vorgegebenes Volumen (Regeneratorvolumen) besitzen, kann mit einer vorgegebenen Regenerier rate nur eine bestimmte Menge an Fotomaterial verarbeitet werden. So besitzt z.B. ein marktübliches Minilabgerät ein vorgegebenes Regeneratorvolumen für den Far Rentwickler von 4,5 Liter, das dadurch erhalten wird, dass der Verschluss (Siegel) einer Flasche mit dem Far Rentwicklerkonzentrat aus dem Gebinde durchstoßen wird, das Konzentrat in den Regeneratorvorratsbehälter fließt und dort automatisch mit Wasser auf das Regeneratorvolumen von 4,5 Litern aufgefüllt wird. Beträgt die Regenerierquote z.B. 60 ml/m² Material, so können maximal 75 m² Papier verarbeitet werden, bevor das Regeneratorvolumen verbraucht ist und ein neues Gebinde an dem Gerät angedockt werden muß. Eine höhere Reichweite, d.h. eine größere Menge verarbeitetes Material, ist so nicht möglich.

[0006] Eine erhöhte Reichweite kann jedoch erreicht werden, wenn die Regenerierquote verringert wird. Bei einem vorgegebenen Regeneratorvolumen von 4,5 l müßte für eine Erhöhung der Reichweite eines Gebindes auf 100 m² die Far Rentwickler-Regenerierquote theoretisch auf 45 ml/m² verringert werden. Bei einer derart geringen Regenerierquote besteht jedoch die Gefahr, dass aufgrund der Flüssigkeitsverschleppung durch das Material aus dem Far Rentwicklertank und der zusätzlichen Verdunstung im Verarbeitungstank das Flüssigkeitsniveau im Far Rentwicklertank stetig absinkt und der Tank dadurch trocken läuft bzw. dessen Mindestniveau unterschritten wird.

[0007] Weiter muss bei der Dimensionierung von Nachfüllgebinden die Randbedingung berücksichtigt werden, dass die Regenerierquoten für die Verarbeitungsbäder üblicherweise nicht gleich sind und insbesondere, dass die Regenerierquoten in der Regel nicht unabhängig voneinander eingestellt werden können. So besitzt zum Beispiel ein marktübliches Verarbeitungsgerät für Fotopapier einen 4,5l Regeneratorbehälter für die Far Rentwicklerlösung, einen 7,5 l Regeneratorbehälter für die Bleichfixierlösung und einen 4,5l Regeneratorbehälter für die Stabilisierlösung. Damit die Behälter immer zur selben Zeit nachgefüllt werden können, ist geräteseitig das Verhältnis der Regenerierquoten von Far Rentwicklerlösung, Bleichfixierlösung und Stabilisierlösung auf 1 : 1²/₃ : 1 festgelegt. Wird manuell beispielsweise eine Regenerier rate für den Far Rentwickler von 60 ml / m² eingestellt, ergibt sich daraus eine Regenerier rate für die Bleichfixierlösung von 100 ml / m² und eine Regenerier rate für die Stabilisierlösung von ebenfalls 60 ml / m². Die Chemikalienmengen in einem Nachfüllgebinde müssen somit genau die passenden Konzentrationen in den Regeneratorbehältern ermöglichen, die für die gekoppelten Regenerier rates erforderlich sind.

[0008] Die bekannten, üblicherweise quaderförmigen Gebinde (Kartons) besitzen oft eine geringe Tiefe (kürzeste Seite der Grundfläche). Obwohl die Gründe für diese Dimensionierung im einzelnen nicht bekannt sind, kann ange-

nommen werden, dass die preiswerte Verfügbarkeit von Standardflaschen und Befüllmaschinen sowie die leichtere Handhabbarkeit (leichteres Festhalten) dafür verantwortlich sind. Solche Kartons sind jedoch bei stehender Lagerung sehr instabil und kippen sowohl gefüllt als auch entleert leicht um. Durch einen gefüllten, mehrere Kilogramm schweren Karton können beim Umkippen erhebliche Schäden entstehen und im schlimmsten Fall können sogar die Chemikalien auslaufen. Da ein entleerter Karton nicht vollständig leerläuft, können nach dem Umkippen ebenfalls Chemikalienreste auslaufen. Um diesen Nachteil teilweise auszugleichen, werden die in derartigen Gebinden verwendeten hohen Standardflaschen häufig nur unvollständig aufgefüllt, um den Gewichtsschwerpunkt der verwendeten Kartons nach unten zu verlagern und damit eine verbesserte mechanische Stabilität bei der stehenden Lagerung zu erzielen. Häufig ergibt sich eine unvollständige Füllung auch durch die unterschiedlichen, maximal möglichen Chemikalienkonzentrationen in den einzelnen Flaschen und die genannten Randbedingungen bzgl. der Regenerieraten.

[0009] Dadurch ergeben sich aber erhebliche Nachteile, wie z.B. eine erhöhte Luftoxidation des Konzentrates und eine verringerte Reichweite des aus dem Konzentrat angesetzten Regenerators. Die bisher verwendeten Nachfüllgebilde besitzen außerdem den Nachteil, dass sie bei geringer Regenerierquote des Farbentwicklers oder bei längeren Standzeiten des Farbentwicklerregenerators zu einer deutlichen Erhöhung des Schleiers des verarbeiteten Fotomaterials führen. Im Extremfall kann es in den Regeneratorbehältern zu Verteerungen kommen.

[0010] Eine noch stärkere Verringerung der Reichweite ergibt sich bei Verwendung von kleineren (weniger hohen) Standardflaschen, da diese meist nur in groben Volumenabstufungen erhältlich sind, wie z.B. 0,5, 1,0 und 2,0 Liter. Wenn im Folgenden von Flaschenvolumina die Rede ist, handelt es sich jeweils um das Normmaß der Flasche, das mit einer gewissen Toleranz behaftet ist. Eine 1 Liter Flasche hat z.B. ein Füllvolumen von etwa 1 Liter, das je nach Hersteller variiert und von Flasche zu Flasche bzw. Produktionscharge zu Produktionscharge üblicherweise eine Toleranz von +/- 50 ml aufweist.

[0011] Zudem hat es sich als unvorteilhaft erwiesen, wenn in einem Gebinde unterschiedlich hohe Flaschen verwendet werden. Da die Flaschenöffnungen des Gebindes auf gleicher Höhe angeordnet sein müssen, verbleibt hinter den kürzeren Flaschen ein Hohlraum, in den die Flaschen beim Öffnen (Durchstoßen des Siegels) hineingedrückt werden können und dann nicht entleert werden. Wegen des hohen Drucks, der während des Öffnens auf die Flasche wirkt, hat es sich auch als zu aufwändig erwiesen, die Flaschen z. B. durch zusätzliche Einlagen in dem Karton zu sichern.

[0012] Die bekannten Nachfüllgebilde haben auch eine unzureichende Reichweite, wodurch solche Gebilde häufig gewechselt werden müssen. Dies bedingt einen erheblichen Zeitaufwand für das Bedienpersonal und verkürzt die Zeit, in der das Gerät unbeaufsichtigt betrieben werden kann.

[0013] Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Gebinde zum Nachfüllen von Verarbeitungskemikalien bereitzustellen, das eine erhöhte Reichweite ermöglicht, also nur selten gewechselt werden muss, das standfest und gut zu handhaben ist, leicht entleert (durchstossen) werden kann, eine gute Haltbarkeit der enthaltenen Chemikalienkonzentrate sowie der daraus angesetzten Regeneratorlösungen gewährleistet und das bei der Verarbeitung von farbfotografischem Material eine gute Bildqualität, insbesondere geringe Minimaldichten und hohe Maximaldichten ermöglicht.

[0014] Es wurde nun überraschend gefunden, dass dies mit einem Nachfüllgebilde für Fotochemikalien gelingt, das wenigstens eine Flasche für einen Farbentwickler und wenigstens zwei Flaschen für ein Bleichfixierbad enthält, wobei die Nachfüllflasche für den Farbentwickler pro 11 Flaschenvolumen mehr als 60 g, bevorzugt wenigstens 65 g, weiter bevorzugt wenigstens 70g und besonders bevorzugt wenigstens 75 g Farbentwicklersubstanz enthält.

[0015] Gegenstand der Erfindung ist daher ein Gebinde zum gleichzeitigen Nachfüllen von Chemikalien zur Verarbeitung farbfotografischer Silberhalogenidmaterialien in ein automatisches Verarbeitungsgerät, wobei das Gebinde wenigstens eine Flasche mit der Nachfülllösung für einen Farbentwickler und wenigstens zwei Flaschen mit Nachfülllösungen für ein Bleichfixierbad enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Flasche mit der Nachfülllösung für den Farbentwickler pro 11 Flaschenvolumen mehr als 60 g Farbentwicklersubstanz enthält.

[0016] Die eingesetzten Nachfüllsysteme enthalten Farbentwicklerkonzentrate, in denen die Farbentwicklersubstanz mindestens in einer Konzentration von 0,11 mol/l enthalten ist. Bevorzugt beträgt die Konzentration der Farbentwicklersubstanz mindestens 0,13 mol/l, und besonders bevorzugt mindestens 0,15 mol/l.

[0017] In den fertig angesetzten Regeneratorlösungen beträgt die Konzentration der Farbentwicklerlösung wenigstens 0,03 mol/l und besonders bevorzugt wenigstens 0,04 mol/l.

[0018] Bei den farbfotografischen Silberhalogenidmaterialien, für deren Verarbeitung die in dem erfindungsgemäßen Gebinde befindlichen Chemikalien vorgesehen sind, kann es sich um beliebige, Farbkuppler enthaltende Materialien handeln, bevorzugt handelt es sich jedoch um Farbpapier, insbesondere um solches mit chloridreichen Silberhalogenidemulsionen, das für den Process AP 94 geeignet ist.

[0019] Das erfindungsgemäße Gebinde kann neben der Nachfüllflasche für den Entwickler und den zwei Nachfüllflaschen für das Bleichfixierbad noch weitere Nachfüllflaschen enthalten. Bevorzugt enthält das Gebinde noch eine Nachfüllflasche für das Stabilisierbad.

[0020] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Gebinde Nachfülllösungen für die Verarbei-

tung von Colorpapier, insbesondere von AgClreichem Colorpapier und insbesondere handelt es sich bei den Nachfülllösungen um solche für einen AP 94- bzw. RA 4-kompatiblen Prozeß.

[0021] Für die Farbentwickler-Nachfülllösung können die bekannten Farbentwicklerzusammensetzungen verwendet werden, solange sie eine Konzentration von wenigstens 60 g Farbentwickler pro 11 Flaschenvolumen erlauben. Die Farbentwicklersubstanz wird in bekannter Weise in Abhängigkeit von dem zu verarbeitenden Material ausgewählt.

[0022] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der Farbentwicklersubstanz um 4-(N-Ethyl-N-2-methylsulfonylaminoethyl)-2-methylphenylendiaminesquisulfat (CD-3).

[0023] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich um ein Nachfüllgebilde, das genau eine Flasche mit der Nachfülllösung für einen Farbentwickler, genau zwei Flaschen mit Nachfülllösungen für ein Bleichfixierbad und genau eine Flasche mit der Nachfülllösung für ein Stabilisierbad enthält und dass für die Verarbeitung von Farb-Fotopapier verwendet wird.

[0024] In diesem Fall muss es sich bei der Farbentwickler-Nachfülllösung um ein einteiliges Farbentwickler-Konzentrat handeln, das sowohl einphasig als auch mehrphasig sein kann.

[0025] Die erfindungsgemäße Nachfülllösung für einen Farbentwickler (Entwicklerkonzentrat) enthält neben der Farbentwicklersubstanz noch die üblichen, für die Entwicklung eines farbfotografischen Materials erforderlichen Chemikalien, insbesondere ein Oxidationsschutzmittel, ein Netzmittel, ein Kalkschutzmittel, einen Weißtöner, einen Komplexbildner, ein Puffersystem und Alkali. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Konzentrat ein Antischaummittel. Das gewünschte Endvolumen wird durch Zugabe von Wasser eingestellt, wofür bevorzugt demineralisiertes Wasser verwendet wird.

[0026] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem Farbentwicklerkonzentrat um ein mehrphasiges, insbesondere zweiphasiges Konzentrat, das hergestellt wird, wie in DE 100 05 498 beschrieben, und dem bevorzugt zu einem beliebigen Zeitpunkt bei der Herstellung ein Netzmittel zugesetzt werden kann.

[0027] Das Konzentrat enthält bevorzugt keine ungelösten Bestandteile und ist insbesondere bei der Lagerung wenigstens 1 Monat ausfällungsfrei, besonders bevorzugt auch bei Lagerung unter 0 °C, insbesondere zwischen 0 °C und -7 °C.

[0028] Das Konzentrat enthält in einer bevorzugten Ausführungsform darüber hinaus eine Mindestmenge eines oder mehrerer wasserlöslicher organischer Lösungsmittel.

[0029] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das organische Lösungsmittel ein Gemisch von Polyethylenglykolen unterschiedlichen Molekulargewichts von Monoethylenglykol bis zum Polyethylenglykol mit einem mittleren Molgewicht von 20 000, beispielsweise eine Mischung aus Diethylenglykol, Polyethylenglykol mit dem mittleren Molgewicht von 400 und Polyethylenglykol mit dem mittleren Molgewicht von 1500. Die mittleren Molgewichte sind Gewichtsmittel.

[0030] Auf diese Weise lassen sich optimale Einstellungen für ausfällungsfreie einteilige, gegebenenfalls sogar einphasige Entwicklerkonzentrate herstellen.

[0031] Das Polyethylenglykolgemisch macht insbesondere wenigstens 90 Vol.-% des organischen Lösungsmittels aus.

[0032] Als wasserlösliche organische Lösungsmittel kommen solche aus der Reihe der Glykole, Polyglykole, Alkanolamine, aliphatischen und heterocyclische Carbonamide, aliphatischen und cyclischen Monoalkohole in Betracht, wobei das Gewichtsverhältnis von Wasser zu organischem Lösungsmittel in der Nachfülllösung bevorzugt 50 : 50 bis 95 : 5, weiter bevorzugt 60 : 40 bis 90 : 10 und besonders bevorzugt von 65 : 35 bis 85 : 15 beträgt.

[0033] Geeignete wasserlösliche Lösungsmittels sind z.B. Carbonsäureamid- und Harnstoff-derivate wie Dimethylformamid, Methylacetamid, Dimethylacetamid, N,N'-Dimethylharnstoff, Tetramethylharnstoff, Methansulfonsäureamid, Dimethylethylenharnstoff, N-Acetylglycin, N-Valeramid, Isovaleramid, N-Butyramid, N,N-Dimethylbutyramid, N-(2-Hydroxyphenyl)-acetamid, N-(2-Methoxyphenyl)-acetamid, 2-Pyrrolidinon, ε-Caprolactam, Acetanilid, Benzamid, Toluolsulfonsäureamid, Phthalimid;

aliphatische und cyclische Alkohole, z.B. Isopropanol, tert.-Butylalkohol, Cyclohexanol, Cyclohexanmethanol, 1,4-Cyclohexandimethanol;

aliphatische und cyclische Polyalkohole, z.B. Glykole, Polyglykole, Polywachse, Trimethyl-1,6-hexandiol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit;

aliphatische und cyclische Ketone, z.B. Aceton, Ethyl-methyl-keton, Diethylketon, tert.-Butyl-methyl-keton, Diisobutylketon, Acetylaceton, Acetylaceton, Cyclopentanon, Acetophenol;

aliphatische und cyclische Carbonsäureester, z.B. Triethoxymethan, Essigsäuremethylester, Allylacetat, Methylglykylacetat, Ethylenglykoldiacetat, Glycerin-1-acetat, Glycerindiacetat, Methylcyclohexylacetat, Salicylsäuremethylester, Salicylsäurephenylester;

aliphatische und cyclische Phosphonsäureester, z.B. Methylphosphonsäuredimethylester, Allylphosphonsäurediethylester;

aliphatische und cyclische Oxy-Alkohole, z.B. 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon, Salicylaldehyd;

aliphatische und cyclische Aldehyde, z.B. Acetaldehyd, Propanal, Trimethylacetaldehyd, Crotonaldehyd, Glutaraldehyd;

EP 1 513 009 A1

hyd, 1,2,5,6-Tetrahydrobenzaldehyd, Benzaldehyd, Benzolpropan, Terephthalaldehyd;

aliphatische und cyclische Oxime, z.B. Butanonoxim, Cyclohexanonoxim;

aliphatische und cyclische Amine (primär, sekundär oder tertiär), z.B. Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Dipropylamin, Pyrrolidin, Morpholin, 2-Aminopyrimidin;

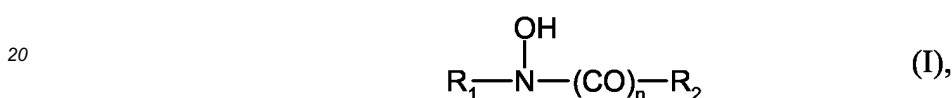
5 aliphatische und cyclische Polyamine (primär, sekundär oder tertiär), z.B. Ethylendiamin, 1-Amino-2-diethylaminoethan, Methyl-bis-(2-methylamino-ethyl)amin, Permethyl-diethylentriamin, 1,4-Cyclohexandiamin, 1,4-Benzoldiamin;

aliphatische und cyclische Hydroxyamine, z.B. Ethanolamin, 2-Methylethylamin, 2-Methylaminoethanol, 2-(Dimethylamino)ethanol, 2-(2-Dimethylamino-ethoxy)-ethanol, Diethanolamin, N-Methyldiethanolamin, Triethanolamin, 10 2-(2-Aminoethylamino)-ethanol, Triisopropanolamin, 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol, 1-Piperidinethanol, 2-Aminophenol, Barbitursäure, 2-(4-Aminophenoxy)-ethanol, 5-Amino-1-naphthol.

[0034] Mehrphasig bedeutet, dass das Konzentrat zwei oder mehr flüssige Phasen enthält, aber keine Ausfällung. Die flüssigen Phasen sind z.B. eine wässrige und eine organische Phase.

[0035] Das molare Verhältnis von Oxidationsschutzmittel zu Entwicklersubstanz in der Nachfülllösung beträgt bevorzugt 0,5 : 1 bis 4 : 1, weiter bevorzugt 0,6 : 1 bis 3,5 : 1 und besonders bevorzugt 0,7 : 1 bis 3,0 : 1.

[0036] Geeignete Oxidationsschutzmittel sind Verbindungen der Formeln (I), (II) und (III).



worin

25 R_1 gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

R_2 gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl und

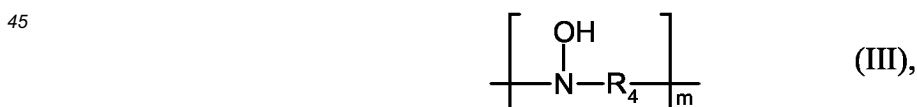
30 n 0 oder 1

bedeuten, vorzugsweise solche, bei denen wenigstens einer der Reste R_1 und R_2 wenigstens eine -OH-, -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthält;



40 worin

R_3 eine Alkyl- oder Acylgruppe bedeutet;



50 worin

R_4 eine gegebenenfalls durch O-Atome unterbrochene Alkylengruppe und

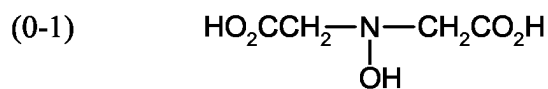
m eine Zahl von wenigstens 2 bedeutet.

55 **[0037]** Die Alkylgruppen R_1 , R_2 , R_3 , die Alkylengruppe R_4 und die Arylgruppe R_2 können über die angegebene Substitution hinaus weitere Substituenten aufweisen.

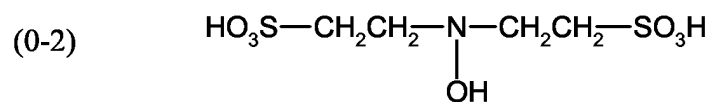
Beispiele für geeignete Oxidationsschutzmittel sind

[0038]

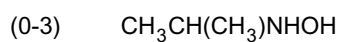
5



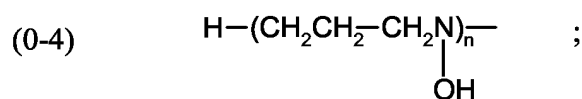
10



15

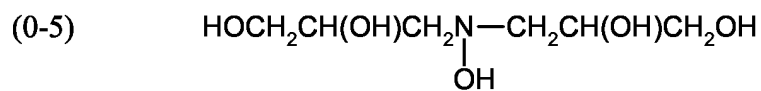


20



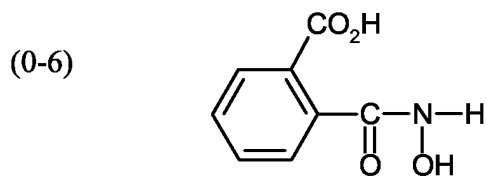
25

n=20



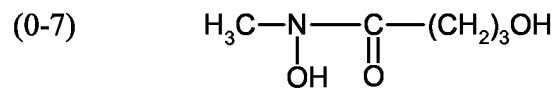
30

35

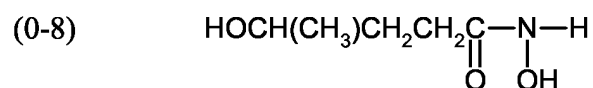


40

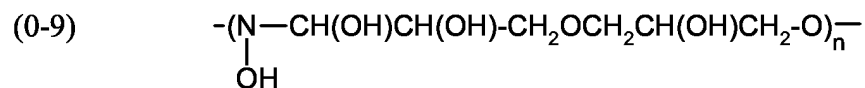
45



50



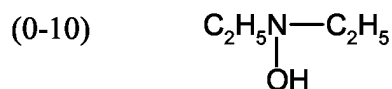
55



5

n= 10

10



15

[0039] Ein besonders bevorzugtes Oxidationsschutzmittel ist (0 - 2).

[0040] Beim Verdünnen des Konzentrates mit Wasser zur Herstellung des gebrauchsfertigen Farbentwicklers bzw. des Regenerators verschwinden gegebenenfalls vorhandene Phasengrenzen; der gebrauchsfertige Entwickler ist einphasig.

20 **[0041]** In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung handelt es sich um ein homogenes einphasiges Konzentrat, das insbesondere hergestellt wird wie in US 6,077,651 beschrieben, und dem zu einem beliebigen Zeitpunkt bei der Herstellung bevorzugt ein Netzmittel zugesetzt wird.

25 **[0042]** Diese einphasigen Konzentrate haben einen pH-Wert von etwa 7 bis etwa 13 und enthalten einen vergleichsweise hohen Anteil an wassermischbaren, Hydroxylgruppen tragenden, insbesondere geradkettigen organischen Lösungsmitteln mit einem Molekulargewicht von etwa 50 bis 200 und eine darin lösliche Puffersubstanz. Bevorzugt liegt das Gewichtsverhältnis von Wasser zu dem organischen Lösungsmittel zwischen 15 : 85 und 50 : 50.

[0043] Die Puffersubstanz besitzt bevorzugt einen pKa-Wert zwischen 9 und 13. Geeignete Puffersubstanzen sind z. B. Carbonate, Borate, Tetraborate, Salze des Glycins, Triethanolamin, Diethanolamin, Phosphate und Hydroxybenzoate, wovon Alkalimetallcarbonate wie z. B. Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat bevorzugt sind.

30 **[0044]** Bei der Herstellung des einteiligen einphasigen Konzentrats wird eine wässrige Lösung, die das Sulfat des Farbentwicklers und gegebenenfalls weitere Zusätze enthält, mit einer Alkalimetall-Base versetzt und anschließend durch Zugabe des organischen Lösungsmittels Alkalimetallsulfat ausgefällt. Das Alkalimetallsulfat wird durch eine beliebige geeignete Trenntechnik, z. B. durch Filtrieren, abgetrennt.

35 **[0045]** Dafür besonders geeignete organische Lösungsmittel sind z. B. Polyole und davon insbesondere Glycole wie Ethylenglycol, Diethylenglycol und Triethylenglycol, Polyhydroxyamine und davon insbesondere Polyalkanolamine sowie Alkohole, insbesondere Ethanol und Benzylalkohole. Das am besten für die Herstellung von einphasigen einteiligen Konzentraten geeignete organische Lösungsmittel ist Diethylenglykol.

40 **[0046]** Bei der Nachfülllösung für ein Bleichfixierbad kann es sich um ein einteiliges Bleichfixierbad-Konzentrat handeln, das auf die zwei Flaschen aufgeteilt wird, bevorzugt handelt es sich jedoch um ein zweiteiliges Bleichfixierbad-Konzentrat mit den Teilen (BX-1) und (BX-2), wobei (BX-1) im Wesentlichen ein Thiosulfatsalz und ein Stabilisierungsmittel dafür, insbesondere ein Sulfitsalz, und (BX-2) im Wesentlichen einen Fe(III)-Komplexbildner enthält, wodurch Zersetzungsreaktionen weitgehend vermieden werden können. Der pH-Wert von (BX-1) beträgt bevorzugt 5 bis 7 und der von (BX-2) bevorzugt 2 bis 7, insbesondere 3 bis 7.

[0047] Für die Erfindung können die bekannten Bleichfixierbadkonzentrate verwendet werden.

45 **[0048]** Bleichfixier-Bäder (BX-Bäder) werden im farbfotografischen Verarbeitungsprozess eingesetzt, um das durch die Entwicklung entstandene metallische Silber zu einer löslichen Form zu oxidieren (Bleichung) und in dieser Form zusammen mit nicht entwickeltem Silberhalogenid durch Komplexbildung aus dem Material zu lösen (Fixierung). BX-Bäder, wie sie z. B. in EP 569 852 A1 beschrieben sind, und damit auch die Bleichfixierbadkonzentrate, enthalten für diese Aufgaben eine Reihe notwendiger Chemikalien, nämlich ein Eisen (III)-komplexsalz als Oxidationsmittel, ein Thiosulfat als Fixiermittel und ein Sulfit, Disulfit oder eine Sulfmsäure als Stabilisator für das Thiosulfat.

50 **[0049]** Fe(III)-komplexsalze, die sich für fotografische Bleich- und Bleichfixierbäder eignen, sind aus einer Vielzahl von Dokumenten bekannt (z.B. EP 329 088, 584665, 507 126, 556 782, 532 003, 750 226, 657 777, 599 620, 588 289 723 194, 851287, 840 168, 871 065, 567 126, 726 203 und US 5 670 305).

[0050] Die Komplexbildner sind auch für die Fe(II)-komplexsalze geeignet.

55 **[0051]** Bevorzugte Komplexbildner für Fe(III) sind: Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), β -Alanindiessigsäure (ADA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), Methyliminodiessigsäure (MIDA), Ethylendiaminmonosuccinat (EDMS), Methylglycindiessigsäure (MGDA), Ethylendiamindisuccinat (EDDS), speziell (S,S)-EDDS, Iminobernsteinsäure, Iminobemsteinsäurepropionsäure, 2-Hydroxypropyliminodiessigsäure.

[0052] Es sind auch Gemische dieser Komplexbildner einsetzbar und es werden bevorzugt zwischen 0,1 bis 1 mol/l an Fe(III)-Komplexbildnern eingesetzt.

[0053] Zusätzlich können noch andere Komplexbildner einzeln oder im Gemisch zugesetzt werden:

5 Polycarbonsäuren: z.B. Oxalsäure, Malonsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure;

(Poly)Hydroxypolycarbonsäuren: z.B. Zitronensäure, Glykolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Galactarsäure.

10 **[0054]** Von diesen zusätzlichen Komplexbildnern werden vorzugsweise 1 bis 200 mmol, insbesondere 5 bis 50 mmol/l Konzentrat eingesetzt.

[0055] Als Sulfit eignen sich z.B. Ammoniumsulfid, Ammoniumhydrogensulfid, Natriumsulfid, Natriumdisulfid, Natriumhydrogensulfid, Kaliumsulfid, Kaliumdisulfid, Kaliumhydrogensulfid. Als Sulfinsäuren eignen sich z.B. Hydroxymethansulfinsäure, Formamidinsulfinsäure, Benzolsulfinsäure, p-Toluolsulfinsäure, Methansulfmsäure, o-Amidosulfinsäure.

15 **[0056]** Das erfindungsgemäße Bleichfixierbadkonzentrat kann ein Phosphat, Polyphosphat, Polyphosphonat, Nitrat oder Bromid enthalten. Als Phosphate können die Alkalisalze und/oder Ammoniumsalze eingesetzt werden, z.B. Ammoniumdihydrogenphosphat, di-Ammoniumhydrogenphosphat, tri-Ammoniumphosphat, Kaliumdihydrogenphosphat, di-Kaliumhydrogenphosphat, tri-Kaliumphosphat, Natriumdihydrogenphosphat, di-Natriumhydrogenphosphat, tri-Natriumphosphat oder die freie Phosphorsäure.

20 **[0057]** Als Polyphosphate und -phosphonate können z.B. Natriumhexametaphosphat, Natriumtetraphosphat, Hydroxyethandiphosphonsäure, N(-2-carboxyethyl)-1-aminoethan-1,1-diphosphonsäure, N,N-Bis-(carboxymethylen)-1-aminoethan-1,1 -diphosphonsäure, Morpholinomethandiphosphonsäure, Nitrilotrismethylenphosphonsäure, Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure, Hexamethylendiamintetramethylenphosphonsäure, 2-Phosponobutan-1,2,4-tricarbonensäure, 2-Carboxyethanphosphonsäure eingesetzt werden. Geeignet sind auch freie Polyphosphorsäuren.

[0058] Als Nitrate und Bromide können Alkali- und/oder Ammoniumnitrate und -bromide eingesetzt werden.

[0059] Die Phosphate, Polyphosphate und Polyphosphonate, Nitrate und Bromide werden dem Konzentrat vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 2,5 mol/l, insbesondere 0,05 bis 1 mol/l zugesetzt.

30 **[0060]** Als Fixiermittel eignen sich insbesondere Natrium-, Kalium- und Ammoniumthiosulfat.

[0061] Weitere Bestandteile können z.B. Aminopolycarbonsäure, Rehalogenierungsmittel, z.B. Ammoniumbromid, Säuren und Laugen zur pH-Einstellung, Bleichbeschleuniger, Weißkuppeler und Puffersubstanzen sein (s. Research Disclosure 37 038, Februar 1995, Seiten 107 bis 109).

[0062] Bevorzugte Puffersubstanzen sind Dicarbonensäuren, z. B. Malonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure.

35 **[0063]** Der pH-Wert beträgt insbesondere 4 bis 9.

[0064] Ein Beispiel für im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Nachfülllösungen (BX-1) und (BX-2) für ein Bleichfixierbad ist im Folgenden gegeben.

(BX-1):

40 **[0065]** Für 1 Liter Konzentrat
500 g Ammoniumthiosulfat und
120 g Natriumdisulfid
in Wasser lösen, mit Wasser auf 1 Liter auffüllen und den pH-Wert mit Ammoniak oder Essigsäure auf 5,5 einstellen.

45 (BX-2):

[0066] Für 1 Liter Konzentrat
500 g Ammonium-Eisen(III)-ethylendiamintetraacetat (EDTA)
50 in Wasser lösen, mit Wasser auf 1 Liter auffüllen und den pH-Wert mit Essigsäure auf 6,8 einstellen.

[0067] Als Nachfülllösungen für ein Stabilisierbad können erfindungsgemäß die üblichen Zusammensetzungen verwendet werden, z. B. die Stabilisierlösung 94 SB-R.

[0068] Ein Beispiel für eine im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Nachfülllösung (SB) für ein Stabilisierbad ist im Folgenden gegeben.

55 (SB):

[0069] Für 1 Liter Konzentrat

80 g Natriumsulfit,
 60 g Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA-Säure),
 50 g 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP-Säure) ,
 80 g Kaliumhydroxid und
 5 g Proxel GXL

in Wasser lösen, mit Wasser auf 1 Liter auffüllen und den pH-Wert mit Kalilauge auf 8 einstellen.

[0070] Um die erfindungsgemäße Aufgabe zu erreichen, hat es sich als bevorzugt herausgestellt, wenn die Flaschen in dem Nachfüllgebinde rechteckig sind und ein Verhältnis von Höhe (H) der Flaschen zur breitesten Grundseite (S) von 1,5 bis 3 aufweisen, wobei die Höhe vom Flaschenboden bis unterhalb des Flaschenhalses gemessen wird. Dies hat sich als ein besonders guter Kompromiss zwischen Standfestigkeit und Handhabbarkeit erwiesen.

[0071] Zudem ist es besonders vorteilhaft, wenn die Flaschen, insbesondere die mit dem Farbentwickler, möglichst hoch gefüllt sind, insbesondere wenn sie jeweils zu mindestens 90 Vol.-% und weiter bevorzugt zu mindestens 95 Vol.-% gefüllt sind.

[0072] Um den oben geschilderten vielfältigen Randbedingungen bzgl. der einzelnen Regenerierraten und den einstellbaren Konzentrationen in den Nachfülllösungen Rechnung zu tragen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Flaschengröße für die Farbentwickler-Nachfülllösung etwa 11 beträgt. Zudem ist es bevorzugt, wenn die Flaschengröße für eine der wenigstens zwei Nachfülllösungen für das Bleichfixierbad etwa 21 beträgt und für die andere der wenigstens zwei Nachfülllösungen für das Bleichfixierbad etwa 11 beträgt.

[0073] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Nachfüllgebinde eine 1 l-Flasche mit einer Nachfülllösung für einen Farbentwickler (Farbentwicklerbad), eine 2 l-Flasche mit dem (BX-1)-Teil einer Nachfülllösung für ein Bleichfixierbad, eine 1 l-Flasche mit dem (BX-2)-Teil einer Nachfülllösung für ein Bleichfixierbad und eine 1 l-Flasche mit einer Nachfülllösung für ein Stabilisierbad.

[0074] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verarbeitung eines farbfotografischen Silberhalogenidmaterials unter Verwendung eines automatischen Verarbeitungsgeräts, wobei das Silberhalogenidmaterial eine Farbentwicklerlösung, eine Bleichfixierlösung und eine Stabilisierlösung durchläuft, die Farbentwicklerlösung aus wenigstens einem Farbentwickler-Regeneratorbehälter und die Bleichfixierlösung aus wenigstens einem Bleichfixier-Regeneratorbehälter durch Zudosieren regeneriert werden und die Regeneratorbehälter über ein Chemikaliengebinde nachgefüllt werden, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Chemikaliengebinde um ein erfindungsgemäßes Gebinde handelt.

[0075] Die Verarbeitungsbedingungen, geeignete Farbentwicklersubstanzen, geeignete Puffersubstanzen, geeignete Kalkschutzmittel, geeignete Weißtöner, Hilfsentwickler, Entwicklungsbeschleuniger und Antischleiermittel sind in Research Disclosure 37 038 (Februar 1995) auf den Seiten 102 bis 107 beschrieben.

[0076] Um eine erhöhte Reichweite (verarbeitetes Material pro Nachfüllgebinde) zu erreichen, werden bei der Verarbeitung möglichst niedrige Regenerierquoten eingestellt. Bevorzugt wird die Farbentwicklerlösung pro m² verarbeitetes Material mit weniger als 60 ml Farbentwickler-Regeneratorlösung regeneriert (Regenerierquote kleiner als 60 ml/m²), und besonders bevorzugt ist die Regenerierquote kleiner als 55 ml/m².

[0077] Das Gebinde wird bevorzugt so ausgelegt, dass wenigstens 80 m² Material, bevorzugt wenigstens 90 m² Material mit dem Inhalt eines Nachfüllgebundes verarbeitet werden können.

[0078] Auch die Bleichfixierlösung wird erfindungsgemäß mit möglichst niedrigen Regenerierquoten regeneriert, hierbei ist jedoch die oben beschriebene Kopplung der Regenerierquoten zu beachten. Bevorzugt beträgt die Regenerierquote der Bleichfixierlösung weniger als 100 ml/m², weiter bevorzugt weniger als 90 ml/m² und besonders bevorzugt weniger als 80 ml/m².

[0079] Um den in der Einleitung beschriebenen Nachteilen niedriger Regenerierquoten, wie z. B. dem Leerlaufen eines Tanks, vorzubeugen, wird in einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung neben dem Farbentwickler-Regenerator zusätzlich auch eine definierte Wassermenge pro m² verarbeitetem Fotomaterial in den Farbentwicklertank dosiert. Dadurch kann z.B. eine Regenerierquote von 45 ml/m² aus dem Regeneratorbehälter auf eine Zudosierung von insgesamt 45 ml/m² + x ml/m² Extra-Wasser erhöht werden und die Reichweite eines Gebundes dabei unverändert bei 100 m² verbleiben. Die zusätzliche Wasserdosierung erfolgt dabei z.B. aus einem im Gerät vorhandenen Wasservorratsbehälter über separate Pumpen. Durch diese Vorgehensweise wird sichergestellt, daß der Farbentwicklertank auch bei hoher Verdunstung nicht trocken läuft und trotzdem durch eine verringerte Farbentwickler-Regenerierung eine erhöhte Reichweite erzielt werden kann. x beträgt für die Farbentwickler-Regenerierung z.B. von 0 bis 50 und für die Stabilisatorbad-Regenerierung z.B. 0 bis 400. Bevorzugt wird x so gewählt, dass bei der Farbentwickler-Regenerierung zusätzlich 5 bis 50 % an Extra-Wasser, insbesondere 10 bis 25 %, jeweils bezogen auf die Dosierung der Farbentwickler-Regeneratorlösung, zudosiert werden. Für die Stabilisatorbad-Regenerierung wird x bevorzugt so gewählt, dass dabei zusätzlich 50 bis 400 % an Extra-Wasser, insbesondere 100 bis 300 %, jeweils bezogen auf die Dosierung der Stabilisierbad-Regeneratorlösung, zudosiert werden.

[0080] Dasselbe Prinzip kann bevorzugt auch bei den restlichen Verarbeitungslösungen eingesetzt werden.

[0081] Um weniger Restlösungen zu erhalten, hat es sich als günstig erwiesen, nach Einlauf der Nachfülllösungen

den Farbentwickler-Regeneratorbehälter mit Wasser und den Bleichfixier-Regeneratorbehälter wenigstens teilweise mit dem Überlauf der Stabilisierlösung aufzufüllen.

[0082] Die Erfindung ist besonders geeignet für Schnellverarbeitungsprozesse, bei denen die Entwicklungszeit bevorzugt kleiner als 45 s, weiter bevorzugt kleiner als 40 s und besonders bevorzugt kleiner als 35 s ist.

[0083] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines Gebindes zum Nachfüllen der Regeneratorbehälter eines automatischen Verarbeitungsgerätes für farbfotografische Silberhalogenidmaterialien, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein Gebinde nach Anspruch 1 handelt, wobei es bevorzugt ist, wenn die Flaschen in dem Gebinde runde Schraubverschlüsse und ein Siegel aufweisen, die Flaschen durch einen Karton zusammengehalten werden, aus dem die Schraubverschlüsse auf gleicher Höhe hervorstehen und nach dem Einlegen in das Gerät an dem breiten Rand der Schraubverschlüsse oder an der zwischen den Schraubverschlüssen befindlichen Kartonfläche auf dem Kopf stehend gehalten werden.

[0084] Um ein sicheres Einsetzen der erfindungsgemässen Gebinde in ein Verarbeitungsgerät zu ermöglichen, sind die Gebinde bevorzugt mit Merkmalen ausgestattet, durch die die Gebinde im Gerät positioniert werden bzw. durch die eine Verwechslung ausgeschlossen wird. Zur sicheren Positionierung weisen die Flaschen z. B. an den Halsen und/oder an den Verschlüssen zum Flaschenboden planparallele Flächen auf, mit denen sie auf Halterungen im Gerät aufliegen. Bei den planparallelen Flächen an den Flaschenhälsen kann es sich insbesondere um umlaufende Nuten (Verjüngungen) im Flaschenhals handeln, die genau in korrespondierende Greifgabeln des Verarbeitungsgerätes passen und so ein exaktes Andocken des Gebindes an das Verarbeitungsgerät ermöglichen. Die Greifgabeln sind bevorzugt als halbkreis- bzw. U-förmige Aussparungen in einer durchgehenden Platte ausgebildet, wobei die Aussparungen zu den Flaschenhälsen korrespondieren und insbesondere so dimensioniert sind, dass die Flaschenhälse des Gebindes passgenau, aber nicht zu stramm gehalten werden. Vorteilhaft liegt nach dem Andocken für jede Flasche des Gebindes wenigstens 35 %, insbesondere wenigstens 40 % der umlaufenden Flaschenhalsvertiefung (Nut) auf den U-förmigen Aussparungen der Greifgabeln auf. Als Material für die Flaschen sind zu diesem Zweck Kunststoffe besonders gut geeignet, insbesondere formbare Kunststoffe wie Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyethylenterephthalat (PET) oder Polyvinylchlorid (PVC); Mischungen aus den genannten Kunststoffen; oder Copolymere aus den genannten Polymeren zugrundeliegenden Monomeren. Für die Gabeln sind rostfreie Werkstoffe wie Kunststoffe, Nichteisenmetalle und Edelmehle, sowie mit rostfreien Werkstoffen beschichtete Materialien, z. B. mit rostfreien Werkstoffen beschichtete Stähle bevorzugt. Es ist auch möglich, das Verarbeitungsgerät mit Greifgabeln auszustatten, deren Aussparungen breit genug sind, um die Verschlüsse der Flaschen durchzulassen. Die Greifgabel kann in diesem Fall auch als Aufsetzfläche für den Gebindekarton dienen.

[0085] Insbesondere in der Variante, bei der die Flaschenhälse der Flaschen eine Nut aufweisen, die passgenau in die Gabel des Verarbeitungsgerätes eingeführt wird, hat es sich für die sichere und schnelle Handhabung als günstig erwiesen, wenn eine Aufsetzfläche für das Gebinde aus dem Gerät geklappt wird. Dabei ist es vorteilhaft, wenn die Aufsetzfläche nach dem Aufklappen horizontal angeordnet ist, so dass das Gebinde leicht von oben aufgesetzt werden kann.

[0086] Bevorzugt sind die Greifgabeln rechtwinkelig fest mit der aufklappbaren Aufsetzfläche verbunden und zeigen im aufgeklappten Zustand nach oben. Bei geeigneter Anordnung der Flaschenhälse im Karton, z. B. wie im Folgenden beschrieben, kann das Gebinde so einfach, passgenau und verwechslungssicher in das Verarbeitungsgerät eingesetzt werden. Um die Handhabung weiter zu vereinfachen, füllt die aufgeklappte horizontale Aufsetzfläche bevorzugt nicht die gesamte Fläche unter dem Gebindekarton aus, sondern weist insbesondere seitliche Aussparungen auf, die ein Untergreifen des Kartons ermöglichen.

[0087] Zur Vermeidung einer Verwechslung z. B. zwischen Papier- oder Filmchemikalien und/oder zur Vermeidung eines seitenverkehrten Einlegens in das Verarbeitungsgerät sind die erfindungsgemässen Gebinde bevorzugt mit Aufklebern ausgestattet, durch die die Art des Gebindes und die richtige Einlegeposition klar hervorgeht. Daneben ist es jedoch vorteilhaft, z. B. durch Längen- und/oder Breitenanschlüsse an der Gebindehalterung im Gerät und/oder durch wenigstens eine asymmetrisch angebrachte Nute in dem Gebinde und einem entsprechenden Zapfen am Gerät eine Verwechslung sicher auszuschließen. Als besonders vorteilhaft hat es sich herausgestellt, die Anordnung der Flaschenhälse asymmetrisch zu gestalten, so dass ein seitenverkehrtes Einlegen nicht möglich ist. Dazu können bei verschiedenen großen Flaschen die Flaschenhälse wie üblich mittig angeordnet sein, der Hals einer Flasche kann jedoch auch selbst asymmetrisch bzgl. der Flasche sein. Durch eine geeignete Anordnung der Flaschen mit unterschiedlichen Volumina sowie der Position der Flaschenhälse kann sowohl eine Verwechslung der Chemikaliengebinde wie auch deren seitenverkehrtes Einlegen sicher vermieden werden.

[0088] Bei den Flaschenverschlüssen handelt es sich bevorzugt um Schraubverschlüsse, die insbesondere ein vorzugsweise verschweisstes Siegel sichern und in Fortsetzung des Flaschenhalses einen Durchlass freilassen, durch den mit geräteseitigen Mitteln das Siegel durchstossen werden kann. Wie eingangs ausgeführt, ist es für ein sicheres Andocken, Durchstossen und Entleeren besonders bevorzugt, wenn die Flaschen des Gebindes die gleiche Höhe aufweisen. Durch die Greifgabeln werden die Flaschen bereits in der richtigen Position für das Durchstossen gehalten. Um den Vorgang noch sicherer zu gestalten und insbesondere die Durchstossöffnung exakt über dem Durchstoss-

werkzeug anzuordnen, weist der Verschluss der Gebindeflaschen am oberen Rand einen schmalen Ring (Zentrierring) auf, dessen Innendurchmesser gleich oder etwas größer als der Durchmesser der Durchstossöffnung ist. Geräteseitig können darüber die Flaschenhalse beim Einklappen der mit einem erfindungsgemässen Gebinde versehenen Aufsetzfläche exakt positioniert werden. Geräteseitig können dafür je Zentrierring über dem Durchstosswerkzeug schmale Abstandshalter vorgesehen werden, an die die Zentrierringe im hochgeklappten Zustand der Aufsetzfläche anschlagen.

[0089] Nach dem Hochklappen der Aufsetzfläche ist das Gebinde bevorzugt senkrecht und mit den Flaschenhälsen (den Ausgiessöffnungen) nach unten angeordnet, wodurch das Entleeren nach dem Durchstossen selbsttätig durch Schwerkraft erfolgt.

[0090] Das Durchstossen wird geräteseitig automatisch oder manuell nach Bedarf ausgeführt. Die dafür eingesetzten Werkzeuge sind üblicherweise scharf und werden mit erheblicher Kraft betätigt, um das Durchstossen sicher zu gewährleisten. Eine exakte Positionierung der Durchstossöffnung ist deshalb unerlässlich.

[0091] Weitere bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Beispiele

Beispiel 1

[0092] Es wurden unterschiedliche Farbentwicklerkonzentrate hergestellt, die beim Ansetzen auf gleiches Regeneratorvolumen von 4,5 Liter (L) aufgefüllt wurden. Der Oxidationsschutzgehalt wurde so eingestellt, daß trotz unterschiedlicher Flaschenfüllung nach dem Ansetzen auf 4,5 L Regeneratorvolumen theoretisch der gleiche Oxidationsschutzgehalt in allen Regeneratoren resultieren sollte.

[0093] Die Konzentrate wurden 2 Wochen in PE-Flaschen im Heizschrank bei 60 °C gelagert. Jeweils frisch, sowie nach 1 und 2 Wochen Lagerung wurden aus den Konzentraten jeweils 4,5 Liter Regenerator angesetzt, in dem der Oxidationsschutz-Gehalt analytisch bestimmt wurde.

[0094] Das verwendete **Entwicklerkonzentrat 1** hatte folgende Zusammensetzung:

DEHX (Oxidationsschutzmittel)	30 g
CD-3	70 g
Diethylenglykol	60 ml
Polyethylenglykol, Mw 400	100 ml
Weißtöner	10 g
EDTA	30 g
Kaliumcarbonat	120 g
KOH	50 g

mit Wasser auf 1 Liter auffüllen;
der pH-Wert von ca. 14 ergibt sich von selbst.

[0095] Das verwendete **Entwicklerkonzentrat 2** hatte folgende Zusammensetzung:

DEHX (Oxidationsschutzmittel)	37,5 g
CD-3	87,5 g
Diethylenglykol	75 ml
Polyethylenglykol, Mw 400	125 ml
Weißtöner	12,5 g
EDTA	37,5 g
Kaliumcarbonat	150 g
KOH	62,5 g
mit Wasser auf 1 Liter auffüllen; der pH-Wert von ca. 14 ergibt sich von selbst.	

[0096] Das verwendete **Entwicklerkonzentrat 3** hatte folgende Zusammensetzung:

DEHX (Oxidationsschutzmittel)	50 g
CD-3	117 g

EP 1 513 009 A1

(fortgesetzt)

5

10

Diethylenglykol	100 ml
Polyethylenglykol, Mw 400	167 ml
Weißtöner	16,7 g
EDTA	50 g
Kaliumcarbonat	200 g
KOH	83 g
mit Wasser auf 1 Liter auffüllen; der pH-Wert von ca. 14 ergibt sich von selbst.	

Tabelle 1

15

20

25

Entwicklerkonzentrat	Flaschenfüllung	Oxidationsschutz-Gehalt im Regenerator (g/l)	
1	100%	frisch	6,5
1	100%	nach 1 Woche Lagerung	6,1
1	100%	nach 2 Wochen Lagerung	5,5
2	80%	frisch	6,6
2	80%	nach 1 Woche Lagerung	5,4
2	80%	nach 2 Wochen Lagerung	3,9
3	60%	frisch	6,6
3	60%	nach 1 Woche Lagerung	4,7
3	60%	nach 2 Wochen Lagerung	2,7

30

[0097] Wie aus Tabelle 1 deutlich zu erkennen ist, wird der Oxidationsschutz im Konzentrat umso schneller abgebaut, je weniger die Flasche mit Flüssigkeitsvolumen gefüllt ist.

Beispiel 2

35

[0098] Aus den unter Beispiel 1 hergestellten und gelagerten Entwicklerkonzentraten 1-3 wurden nach 2 Wochen Lagerung bei 60 °C Entwicklertankfüllungen hergestellt, indem jeweils 6,5 L Regenerator mit 1,2 L 94 CD-LR Starter versetzt und auf 18 Liter aufgefüllt wurden. Der pH-Wert der Tanklösungen betrug 10,2. In diesen so hergestellten Tanklösungen der Entwicklerkonzentrate 1-3 wurde unbelichtetes Type 11 Papier verarbeitet. Nach der Verarbeitung wurden sensitometrisch die Bildweißen bestimmt.

40

Tabelle 2

45

Entwicklerkonzentrat	Flaschenfüllung	D-min * 1000 nach Lagerung der Konzentrate			
			gb	pp	bg
1	100%	nach 2 Wochen Lagerung	117	127	124
2	80%	nach 2 Wochen Lagerung	125	133	126
3	60%	nach 2 Wochen Lagerung	131	138	127

50

[0099] Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, sind die Bildweißen nach Lagerung der Konzentrate umso schlechter, je weniger gefüllt die verwendeten Konzentratflaschen waren.

Beispiel 3

55

[0100] Das unter Beispiel 1 beschriebene Entwicklerkonzentrat wurde variiert, indem unterschiedliche Verhältnisse von Oxidationsschutzmittel (DEHX) und Farbentwickler (CD-3) eingesetzt wurden. Dabei wurde die Menge an CD-3 jeweils konstant gehalten und die Oxidationsschutzmenge variiert. Die Flaschen wurden jeweils voll aufgefüllt.

[0101] Anschließend wurde nach dem unter Beispiel 2 aufgeführten Verfahren jeweils eine Entwicklertankfüllung hergestellt, in der mit einem Graukeil aufbelichtete Stufenkeile verarbeitet wurden. Dabei wurden jeweils die Schleierwerte und die Maximaldichten bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3

Verhältnis DEHX/CD-3	Dmin * 1000			Dmax			
	gb	pp	bg	gb	pp	bg	
0,3	142	138	128	2,19	2,29	2,52	Vergleich
0,7	121	131	125	2,18	2,38	2,52	Erfindung
2,0	118	128	124	2,15	2,36	2,51	Erfindung
3,5	116	126	123	2,11	2,35	2,50	Erfindung
4,5	115	125	123	1,67	2,24	2,47	Vergleich

[0102] Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, wird der Schleier durch ein höheres Verhältnis DEHX/CD-3 verbessert, bei einem Verhältnis unter 0,5 tritt eine nicht akzeptable Verschlechterung hauptsächlich des Gelb-Schleiers auf. Bei einem Verhältnis über 4,0 tritt aber eine sehr deutliche Verringerung hauptsächlich der Gelb-Maximaldichten auf, so daß optimale bildmäßige Ergebnisse nur bei den beanspruchten Verhältnissen erzielt werden können.

Patentansprüche

- Gebinde zum gleichzeitigen Nachfüllen von Chemikalien zur Verarbeitung farbfotografischer Silberhalogenidmaterialien in ein automatisches Verarbeitungsgerät, wobei das Gebinde wenigstens eine Flasche mit der Nachfülllösung für einen Farmentwickler und wenigstens zwei Flaschen mit Nachfülllösungen für ein Bleichfixierbad enthält, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Flasche mit der Nachfülllösung für den Farmentwickler pro 11 Flaschenvolumen mehr als 60 g Farmentwicklersubstanz enthält.
- Gebinde nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die genannten drei Flaschen alle ein Verhältnis von der Höhe (H) zur breitesten Grundseite (S) der Flaschen von 1,5 : 1 bis 3 : 1 aufweisen.
- Gebinde nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Füllvolumen in den genannten drei Flaschen jeweils mindestens 90 Vol.-% bezogen auf das Flaschenvolumen beträgt.
- Gebinde nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Füllvolumen in den genannten drei Flaschen jeweils mindestens 95 Vol.-% bezogen auf das Flaschenvolumen beträgt.
- Gebinde nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Nachfülllösung für den Farmentwickler ein Oxidationsschutzmittel enthält und das molare Verhältnis von Oxidationsschutzmittel zu Entwickler-substanz in der Nachfülllösung für den Farmentwickler 0,5 : 1 bis 4 : 1 beträgt.
- Gebinde nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Oxidationsschutzmittel um Bis-sulfoethylhydroxylamin handelt.
- Gebinde nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Flaschenvolumen für die Farmentwickler-Nachfülllösung etwa 11 beträgt.
- Gebinde nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Flaschenvolumen für eine der wenigstens zwei Nachfülllösungen für das Bleichfixierbad etwa 21 beträgt und für die andere der wenigstens zwei Nachfülllösungen für das Bleichfixierbad etwa 11 beträgt.
- Gebinde nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Nachfülllösung für den Farmentwickler Wasser und ein organisches Lösungsmittel enthält und das Gewichtsverhältnis von Wasser zu organischem Lösungsmittel in der Nachfülllösung 50 : 50 bis 95 : 5 beträgt.

EP 1 513 009 A1

10. Gebinde nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Nachfülllösung für den Farbewickler Wasser und ein Netzmittel enthält.
- 5 11. Gebinde nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Flaschen in dem Gebinde runde Schraubverschlüsse und ein Siegel aufweisen und die Flaschen durch einen Karton zusammengehalten werden, aus dem die Schraubverschlüsse auf gleicher Höhe hervorstehen.
- 10 12. Gebinde nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Flaschenhalse der Flaschen in dem Gebinde umlaufende Vertiefungen aufweisen.
- 15 13. Verfahren zur Verarbeitung eines farbfotografischen Silberhalogenidmaterials unter Verwendung eines automatischen Verarbeitungsgeräts, wobei das Silberhalogenidmaterial eine Farbewicklerlösung, eine Bleichfixierlösung und eine Stabilisierlösung durchläuft, die Farbewicklerlösung aus wenigstens einem Farbewickler-Regeneratorbehälter und die Bleichfixierlösung aus wenigstens einem Bleichfixier-Regeneratorbehälter durch Zudosieren regeneriert werden und die Regeneratorbehälter über ein Chemikaliengebinde nachgefüllt werden, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Chemikaliengebinde um ein Gebinde nach einem der Ansprüche 10 bis 12 handelt.
- 20 14. Verarbeitungsverfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Farbewicklerlösung pro m² verarbeitetes Material mit weniger als 60 ml Farbewickler-Regeneratorlösung regeneriert wird.
- 25 15. Verarbeitungsverfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** mit dem Inhalt eines Chemikaliengebindes wenigstens 80 m² Material verarbeitet werden können.
- 30 16. Verarbeitungsverfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bleichfixierlösung pro m² verarbeitetes Material mit weniger als 100 ml Bleichfixier-Regeneratorlösung regeneriert wird.
- 35 17. Verarbeitungsverfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Regeneratorbehälter nach dem Nachfüllen der Chemikalien auf einen vorgegebenen Flüssigkeitsstand aufgefüllt werden, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Farbewickler-Regeneratorbehälter mit Wasser und der Bleichfixier-Regeneratorbehälter wenigstens teilweise mit dem Überlauf der Stabilisierlösung aufgefüllt wird.
- 40 18. Verarbeitungsverfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Entwicklungszeit kleiner ist als 40 s.
- 45 19. Verarbeitungsverfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** gleichzeitig zur Regenerierung mit Farbewickler-Regeneratorlösung noch Wasser in die Farbewicklerlösung dosiert wird, wobei die Dosierate der Wassermenge wenigstens 10 % der Dosierate der Farbewickler-Regeneratorlösung beträgt.
- 50 20. Verwendung eines Gebindes zum Nachfüllen der Regeneratorbehälter eines automatischen Verarbeitungsgerätes für farbfotografische Silberhalogenidmaterialien, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um ein Gebinde nach einem der Ansprüche 1 bis 12 handelt.
- 55 21. Verwendung eines Gebindes gemäß Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Gebinde nach Anspruch 11 so in das Verarbeitungsgerät eingelegt wird, dass die Flaschen nach dem Einlegen in das Gerät an dem breiten Rand der Schraubverschlüsse oder an der zwischen den Schraubverschlüssen befindlichen Kartonfläche auf dem Kopf stehend gehalten werden.
22. Verwendung eines Gebindes gemäß Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** die umlaufenden Vertiefungen eines Gebindes nach Anspruch 12 in Greifgabeln des Verarbeitungsgerätes eingeführt werden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 04 10 3186

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 574 829 A (KONICA) 22. Dezember 1993 (1993-12-22)	1,5,6, 13-16, 18-20	G03C5/26 G03C7/44 B65D1/02 B67D3/00
Y	* Seite 5, Zeile 59 - Seite 6, Zeile 7 * * Seite 13; Beispiel 7 * * Seite 17, Zeile 41 - Zeile 44 * * Seite 21, Zeile 25 - Seite 23, Zeile 43 * * Seite 25, Zeile 57 - Seite 26, Zeile 35 * * Seite 44, Zeile 1 - Zeile 10 * * Seite 58, Zeile 49 - Seite 59, Zeile 26 *	2-4, 7-12,17, 21,22	
Y	EP 0 800 111 A (FUJI) 8. Oktober 1997 (1997-10-08) * Seite 22, Zeile 38 - Zeile 40 * * Seite 24; Beispiel H.7 * * Seite 25, Zeile 52 - Zeile 54 * * Seite 30, Zeile 16 - Zeile 24 * * Seite 30, Zeile 32 - Zeile 36 * * Seite 32, Zeile 9 - Zeile 19 * * Seite 32, Zeile 55 - Seite 33, Zeile 1 * * Seite 40, Zeile 3 - Zeile 31 *	10,17	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) G03C B65D B67D
Y	EP 0 947 429 A (FUJI) 6. Oktober 1999 (1999-10-06) * Spalte 11, Zeile 42 - Zeile 55 * * Spalte 12, Zeile 45 - Zeile 48 * * Spalte 13, Zeile 56 - Spalte 14, Zeile 46 * * Spalte 18, Zeile 4 - Zeile 11 * * Spalte 19, Zeile 12 - Zeile 17; Anspruch 20; Abbildungen 2,4A,5,6 *	2-4,7,8	
----- -/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 12. November 2004	Prüfer Magrizos, S
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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		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	

4 EPO FORM 1503 03.82 (P04/C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 04 10 3186

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
Y	DE 199 26 176 A (AGFA-GEVAERT) 14. Dezember 2000 (2000-12-14) * Spalte 1, Zeile 3 - Zeile 40 * * Spalte 2, Zeile 1 - Spalte 3, Zeile 17; Abbildung 1 *	11,12, 21,22	
Y	----- EP 1 085 375 A (AGFA-GEVAERT) 21. März 2001 (2001-03-21) * Seite 2, Zeile 3 - Zeile 5 * * Seite 2, Zeile 46 - Seite 3, Zeile 6 * * Seite 5, Zeile 8 - Zeile 11 * * Seite 10, Zeile 1 - Zeile 22 * * Seite 17, Zeile 36 - Zeile 45 *	9	
D	& DE 100 05 498 A 5. April 2001 (2001-04-05) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
4	Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 12. November 2004	Prüfer Magrizos, S
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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		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 anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (POAC03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 04 10 3186

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

12-11-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0574829 A	22-12-1993	JP 5346642 A	27-12-1993
		JP 3013126 B2	28-02-2000
		JP 5346643 A	27-12-1993
		JP 3136371 B2	19-02-2001
		JP 5346651 A	27-12-1993
		JP 3041742 B2	15-05-2000
		JP 6003773 A	14-01-1994
		DE 69332971 D1	18-06-2003
		DE 69332971 T2	04-03-2004
		EP 0574829 A1	22-12-1993
		US 5384233 A	24-01-1995
EP 0800111 A	08-10-1997	DE 69714116 D1	29-08-2002
		DE 69714116 T2	07-11-2002
		EP 0800111 A1	08-10-1997
		JP 10039462 A	13-02-1998
		US 5891608 A	06-04-1999
EP 0947429 A	06-10-1999	JP 11282148 A	15-10-1999
		CN 1230702 A	06-10-1999
		EP 0947429 A1	06-10-1999
		US 2002005410 A1	17-01-2002
DE 19926176 A	14-12-2000	DE 19926176 A1	14-12-2000
		JP 2001002098 A	09-01-2001
		JP 2002337917 A	27-11-2002
		US 2002117416 A1	29-08-2002
EP 1085375 A	21-03-2001	DE 10005498 A1	05-04-2001
		EP 1085375 A1	21-03-2001
		JP 2001100382 A	13-04-2001
		US 6413703 B1	02-07-2002
DE 10005498 A	05-04-2001	DE 10005498 A1	05-04-2001
		EP 1085375 A1	21-03-2001
		JP 2001100382 A	13-04-2001
		US 6413703 B1	02-07-2002

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82