

Europäisches Patentamt European Patent Office Office européen des brevets



(11) **EP 1 547 938 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:29.06.2005 Patentblatt 2005/26

(51) Int CI.⁷: **B65D 81/32**, B29C 49/04, G03C 5/26

(21) Anmeldenummer: 04029866.3

(22) Anmeldetag: 17.12.2004

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR Benannte Erstreckungsstaaten:

AL BA HR LV MK YU

(30) Priorität: 22.12.2003 DE 10360365

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

(72) Erfinder:

- Wichmann, Ralf
 51469 Bergisch Gladbach (DE)
- Tappe, Gustav
 51377 Leverkusen (DE)
- Candel-Delic, Tibor
 51379 Leverkusen (DE)
- Marsic, Boze
 51381 Leverkusen (DE)

(54) Gebinde für fotografische Verarbeitungschemikalien

(57) Ein Gebinde zum Aufbewahren von fotografischen Farbentwicklungskonzentraten und zum Einfüllen der Farbentwicklungskonzentrate in einen Tank eines Verarbeitungsgerätes, wobei das Gebinde wenigstens zwei unterschiedliche Chemikalien räumlich getrennt in Kammern (4,5) enthält, dadurch gekennzeichnet, dass das Gebinde so ausgeführt ist, dass die unterschiedlichen Chemikalien entweder vor dem Einfüllen in den Tank innerhalb des Gebindes miteinander in

Kontakt gebracht werden und/oder während des Einfüllens in den Tank miteinander in Kontakt gebracht werden, zeichnet sich dadurch aus, dass es den Handhabungsvorteil einteiliger Konzentrate ohne deren Nachteile bietet und gegenüber den bekannten mehrteiligen Zubereitungen zu einer besseren Reproduzierbarkeit der Verarbeitung führt.

Beschreibung

20

30

35

45

50

[0001] Die Erfindung betrifft ein Gebinde zum Aufbewahren von fotografischen Farbentwicklungskonzentraten und zum Einfüllen der Farbentwicklungskonzentrate in einen Tank eines Verarbeitungsgerätes, wobei das Gebinde wenigstens zwei unterschiedliche Chemikalien räumlich getrennt in Kammern enthält. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Verarbeitung farbfotografischer Materialien, bei dem solche Gebinde verwendet werden, ein Verfahren zur Herstellung solcher Gebinde sowie die Verwendung solcher Gebinde.

[0002] Unter fotografischen Farbentwicklungschemikalien werden im Sinne der Erfindung chemische Substanzen oder Zubereitungen solcher Substanzen verstanden, die für die Entwicklung von silberhalogenidhaltigen fotografischen Aufzeichnungsmaterialien verwendet werden können. Die Aufzeichnungsmaterialien werden im Folgenden auch fotografische Materialien genannt und umfassen sowohl Filmmaterialien mit transparentem Träger, wie z. B. Farbnegativoder Farbumkehrfilme als auch Kopiermaterialien zur Herstellung von Aufsichtsbildern, wie z. B. Farbnegativ-Fotopapier.

[0003] Für die Verarbeitung fotografischer Materialien werden die verwendeten Bäder, wie z.B. Entwicklerbad, Bleichbad, Fixierbad, Bleichfixierbad oder Stabilisierbad zunächst als Tanklösungen angesetzt. Diese werden jedoch während der Verarbeitung durch chemische Reaktion und durch Ein- und Verschleppung in Abhängigkeit vom Materialdurchsatz verbraucht. Um dies auszugleichen, kommen verschiedene Verfahren zum Einsatz. Allen gleich ist, dass dem Prozess zusätzliche Verarbeitungschemikalien zugeführt werden müssen. Üblicherweise werden sowohl für den ersten Tankansatz als auch zum Nachdosieren vorgefertigte Zubereitungen, oft konzentrierte Lösungen, verwendet.

[0004] Die vorgefertigten Zubereitungen für das Nachdosieren werden üblicherweise als Konzentrate geliefert und als Regenerator- oder Nachfüllkonzentrate bezeichnet. Sie werden in der Regel nicht direkt dem Verarbeitungstank zugegeben, sondern in einen Vorratstank des Verarbeitungsgerätes, wo sie mit Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt werden. Diese Vorratstanks werden auch Regeneratorbehälter und die darin befindliche Lösung Regeneratorlösung oder einfach nur Regenerator genannt.

[0005] Durch Zudosierung der Regeneratorlösungen in die entsprechenden Verarbeitungstanks mit einer entweder fest durch das Gerät vorgegebenen oder manuell variierbaren Regenerierquote (ml Lösung pro m² verarbeitetes Material) werden die Verarbeitungslösungen immer auf der typgemäßen Aktivität gehalten und können prinzipiell ohne Unterbrechung kontinuierlich verwendet werden.

[0006] Aus DE 199 64 300 ist ein Gebinde bekannt, das in einem Karton die Chemikalien-Nachfüllflaschen für ein automatisches fotografisches Verarbeitungsgerät enthält. Mit solch einem Gebinde wird ein verwechslungssicheres schnelles Andocken an das Gerät gewährleistet, was jedoch nur mit bestimmten dafür ausgerüsteten Verarbeitungsgeräten möglich ist. Solche Gebinde enthalten nicht nur die Nachfüllchemikalien für einen, sondern für alle Regeneratortanks und die Lösungen werden bei der Entnahme über Schläuche direkt in die jeweiligen Tanks geführt und treffen deshalb erst im Tank aufeinander.

[0007] Darüber hinaus ist es bekannt, fotografische Verarbeitungs-Nachfülllösungen als einteilige Lösungen oder Konzentrate oder, um Reaktionen zwischen den Chemikalien zu vermeiden, als mehrteilige Lösungen oder Konzentrate bereitzustellen.

[0008] So sind z.B. für die Verwendung als Farbentwickler-Nachfülllösung sowohl einteilige als auch mehrteilige Konzentrate handelsüblich. Farbentwickler werden bei der Entwicklung von farbfotografischen Silberhalogenidmaterialien verwendet. In den Farbentwicklerlösungen wird an den belichteten Stellen der Emulsionsschichten des Materials das Silberhalogenid zu metallischem Silber reduziert. Die bei diesem Vorgang entstehenden Oxidationsprodukte des Farbentwicklers reagieren mit den in den Emulsionsschichten enthaltenen Farbkupplern zu gelben, purpurnen und blaugrünen Bildfarbstoffen. Gleichzeitig mit den Schwarzweißbildern entstehen so Farbstoffbilder, die übrigbleiben, wenn in der nachfolgenden Verarbeitung das metallische Silber gebleicht und entfernt wird. Das Entfernen des metallischen Silbers erfolgt bei der Verarbeitung von Colornegativ-Papier überwiegend in einem Bleichfixierbad, bei der Verarbeitung von Colornegativ-Filmen überwiegend in einem Bleichbad und einem anschließenden Fixierbad.

[0009] Zum Ansatz von mehrteiligen Farbentwicklerlösungen werden üblicherweise drei verschiedene Konzentrate verwendet, die in separaten Behältern abgefüllt sind, 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 Farbentwicklersubstanz, z.B. 4-(N-Ethyl-N-2-methylsulfonylaminoethyl)-2-methyl-phenylendiaminsesquisulfat (CD-3) oder 4-(N-Ethyl-N-2-hydroxyethyl)-2-methylphenylendiaminsulfat (CD-4), sowie meist auch zusätzlich ein Oxidationsschutzmittel und ein drittes Konzentrat eine Puffersubstanz, Alkali, ein Kalkschutzmittel und gegebenenfalls ein Antischleiermittel.

[0010] In den letzten Jahren werden in zunehmendem Maße auch einteilige Entwicklerkonzentrate für Colornegativ-Papiere angeboten. Diese besitzen den Vorteil, dass sie den Ansatz der Arbeitslösung vereinfachen und Fehler beim Ansetzen oder Ergänzen einer Entwicklerlösung vermieden werden können. Sie besitzen jedoch den Nachteil, daß sie nach längeren Lagerungszeiten ungelöste Bestandteile enthalten, die sehr nachteilig für die Handhabung der Konzentrate sind. Insbesondere beim Ansetzen der Regenerierlösung kann es zu Problemen kommen, weil sich die un-

gelösten Bestandteile nur schlecht lösen. Um diese Ausfällungen zu vermeiden, werden oftmals durch technisch aufwendige Maßnahmen bestimmte Verbindungen, wie z.B. Sulfate, abgetrennt. Ebenso ist es nachteilig, einteilige Konzentrate herzustellen, die zwar zunächst keine ungelösten Bestandteile enthalten, aber bei tiefen Temperaturen, z.B. bei Lagerung oder Transport bis -7°C zu Ausfällungen neigen, die sich beim Erwärmen nicht oder nur schlecht lösen. [0011] Aus EP 980 024, EP 961 951 und US 5 914 221 sind einteilige Farbentwicklerkonzentrate bekannt. Das Konzentrat laut EP 980 024 besitzt jedoch den Nachteil, dass es einen sehr hohen Lösemittelanteil (größer 50 %) enthält, der oft zu einem negativen Einfluß auf das bildmäßige Ergebnis führt und nur für bestimmte Regenerierquoten geeignet ist. Die Zusammensetzungen gemäß EP 961 951 und US 5 914 221 haben den Nachteil, bereits direkt nach der Konzentratherstellung ungelöste Bestandteile zu enthalten, deren Struktur sich während der Lagerung verändert und die nur schwer aufzulösen sind.

[0012] Bei Verwendung der bekannten mehrteiligen Nachfüll-Konzentrate kommt es trotz deren hoher Lagerstabilität immer wieder zu Problemen mit der Reproduzierbarkeit, was sich darin äußert, dass die Wirkung der damit hergestellten Verarbeitungsbäder von Ansatz zu Ansatz unterschiedlich sein kann, selbst wenn die Nachfülllösungen aus der selben Produktionscharge stammen. Dieser unerwünschte Effekt, durch den die Qualität der verarbeiteten fotografischen Materialien beeinträchtigt wird, ist zudem in Abhängigkeit vom Verarbeitungsgerät und vom Bedienungspersonal unterschiedlich stark ausgeprägt und kann sogar zu vollkommen unbrauchbaren Verarbeitungsergebnissen führen, wodurch im Falle von Originalen die Aufzeichnung unwiederbringlich verloren ist.

[0013] Die bekannten Gebinde für fotografische Farbentwicklungschemikalien sind aus den genannten Gründen unbefriedigend.

[0014] Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Gebinde für fotografische Farbentwicklungschemikalien bereitzustellen, das die genannten Nachteile der bekannten Ausführungen vermeidet und das insbesondere an herkömmlichen Verarbeitungsgeräten ohne Zusatzinstallationen funktioniert, das nicht die Stabilitätsnachteile einteiliger Zubereitungen aufweist und das zu einer besseren Reproduzierbarkeit der Verarbeitung führt.

20

30

35

45

50

[0015] Es wurde überraschend gefunden, dass dies mit einem Mehrkammergebinde gelingt, das fotografische Farbentwicklungschemikalien enthält, wobei die Chemikalien vor und/oder während der Entnahme und vor Erreichen des Tanks in Kontakt miteinander geraten. Auch bei erfindungsgemäßen Mehrkammergebinden, die aufwändiger in der Herstellung sind als herkömmliche Behälter, wird der höhere Aufwand durch die Vorteile mehr als aufgewogen.

[0016] Gegenstand der Erfindung ist daher ein Gebinde zum Aufbewahren von fotografischen Farbentwicklungskonzentraten und zum Einfüllen der Farbentwicklungskonzentrate in einen Tank eines Verarbeitungsgerätes, wobei das Gebinde wenigstens zwei unterschiedliche Chemikalien räumlich getrennt in Kammern enthält, dadurch gekennzeichnet, dass das Gebinde so ausgeführt ist, dass die unterschiedlichen Chemikalien vor dem Einfüllen in den Tank innerhalb des Gebindes miteinander in Kontakt gebracht werden und/oder während des Einfüllens in den Tank (während der Entnahme) miteinander in Kontakt gebracht werden.

[0017] Bevorzugt geraten die unterschiedlichen Chemikalien während der Entnahme in Kontakt miteinander, um die vorstehend beschriebenen für einteilige Zubereitungen bekannten Probleme sicher zu vermeiden. Dabei kann der Kontakt innerhalb und/oder außerhalb des Gebindes erfolgen. Bevorzugt erfolgt der Kontakt unmittelbar an der Entnahmeöffnung des Gebindes.

[0018] Ein Gebinde gemäß der vorliegenden Erfindung wird im Folgenden auch Mehrkammergebinde und in einer bevorzugten Ausführungsform auch Mehrkammerflasche genannt und ist als eine feste Einheit zu verstehen, die während des Versands und beim üblichen Einsatz beim Kunden bezüglich der Kammern als eine Einheit erhalten bleibt. Es kann zusätzlich mit den bekannten Materialien verpackt sein. Das Mehrkammergebinde weist wenigstens eine Entnahmeöffnung auf, die mit einem Verschluß versehen ist. Für die Entnahme muss der Verschluss geöffnet werden, wobei der Verschluss in geöffnetem Zustand weiter mit dem Mehrkammergebinde verbunden sein kann, wie dies z.B. bei einem Klappverschluss der Fall ist, oder von dem Gebinde getrennt sein kann, wie dies z.B. bei einem Schraubverschluss der Fall ist. Der Verschluss oder ein Teil davon kann zum Öffnen auch durchstoßen werden, und die verschiedenen Verschlußarten können auch miteinander kombiniert werden. Da der Inhalt des Mehrkammergebindes üblicherweise als Ganzes entnommen wird, muss es nach dem ersten Öffnen nicht mehr verschließbar sein. Eine Wiederverschließbarkeit kann jedoch sinnvoll sein, um bei der Entsorgung das Auslaufen von Chemikalienresten zu verhindern.

[0019] Die farbfotografischen Farbentwicklungschemikalien im Sinne der Erfindung sind je Mehrkammergebinde die für einen Entwicklungsschritt notwendigen Nachfüllchemikalien, wobei unter Nachfüllchemikalien sowohl die Chemikalien für den Neuansatz der Verarbeitungstanklösung als auch die Chemikalien zum Ansatz der Regeneratortanklösung zu verstehen sind. Dabei kann es sich um die reinen chemischen Verbindungen selbst oder um geeignete Zubereitungen handeln, üblich sind jedoch konzentrierte Zubereitungen der Chemikalien (Konzentrate). Die vorliegende Erfindung ist für jeden Farbentwicklungsschritt jeden farbfotografischen Verarbeitungsprozesses geeignet, für den wenigstens zwei unterschiedliche Nachfülllösungen eingesetzt werden können.

[0020] Es hat sich gezeigt, dass eine bessere Reproduzierbarkeit der Verarbeitungsergebnisse nur dann erreicht werden kann, wenn die unterschiedlichen Chemikalien eines Mehrkammergebindes vor der Entnahme und/oder wäh-

rend der Entnahme und vor Erreichen des Tanks in Kontakt miteinander geraten. Dies ist besonders ausgeprägt beim Nachfüllen der Regeneratortanklösungen unter Verwendung von Konzentraten.

[0021] Ohne den genauen Mechanismus zu kennen, wird angenommen, dass dieser Kontakt eine Vormischung bewirkt, die Inhomogenitäten der Chemikalienverteilung im Verarbeitungsgerät vorbeugt. So erfolgt z. B. der Ansatz einer Regeneratorlösung bei Verwendung der bekannten mehrteiligen Konzentrate in Minilabs meistens direkt im Regeneratortank. Für den Ansatz wird Wasser vorgelegt und dann die dafür benötigten Konzentrate zugefügt. Werden die Konzentrate wie üblich einzeln nacheinander zugegeben, kann es zu einer Schichtenbildung der Konzentrate im Regeneratortank kommen, die nur durch intensive Durchmischung beseitigt werden kann. Allerdings ist in vielen Minilabs aus Kosten- und Platzgründen für die Durchmischung nur eine Art Paddel vorgesehen, wodurch eine intensive Durchmischung sehr lange dauert. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat sich gezeigt, dass selbst wenn lange Mischzeiten vorgegeben werden, diese vom Bedienpersonal oft nicht eingehalten werden, um Zeit zu sparen und es auch vorkommt, dass die Regeneratorlösung nach dem Ansatz gar nicht durchmischt wird. Bei Verwendung der unzureichend durchmischten Regeneratorlösung werden im Laufe der Verarbeitung Chemikalien unterschiedlicher Konzentration und unterschiedlicher Zusammensetzung der Verarbeitungslösung zudosiert, was die schlechte Reproduzierbarkeit der Verarbeitung und damit die schwankende Qualität des verarbeiteten Materials erklärt. Mit dem Mehrkammergebinde kann diesem Nachteil überraschend entgegengewirkt werden. Es stellte sich heraus, dass so die notwendigen Mischzeiten erheblich verringert werden können und bei Verwendung besonders geeigneter erfindungsgemäßer Gebinde sogar ganz auf das nachträgliche Mischen verzichtet werden kann.

[0022] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, dass bei Verwendung der bekannten mehrteiligen Konzentrate auch dadurch unbefriedigende und nicht reproduzierbare Verarbeitungsergebnisse erhalten werden, dass ein Konzentratteil entweder ganz vergessen wird oder dass z.B. statt Teil A und Teil B zwei Teile A verwendet werden. In beiden Fällen wird die Verarbeitungslösung unbrauchbar und damit verarbeitete fotografische Materialien sind häufig für immer verloren. Zudem kann es vorkommen, dass Konzentrate aus verschiedenen Produktionszeiten beim Ansatz miteinander vermischt werden, wobei z.B. eine neue Charge Teil A und eine alte Charge Teil B vermischt werden. Dies kann in den gebrauchsfertigen Lösungen zu Stabilitätsverlusten sowie Abweichungen im pH-Wert führen und ruft einen undefinierten Zustand hervor, denn kein Hersteller von Verarbeitungschemikalien kann alle möglichen Kombinationen unterschiedlich gealteter Konzentrate auf ihre Wirkungen und Nebenwirkungen bei der Verarbeitung testen. Zudem kann so ein Teil einer Charge immer wieder ungenutzt bleiben und dabei stark altern. Besonders hoch ist der Schaden, wenn die Haltbarkeit der alten Charge bereits abgelaufen, diese also nicht mehr verwendungsfähig ist und der Ansatz aus dieser und einer neuen Charge unbrauchbar wird. Gerade in den letzten Jahren hat die Arbeitsbelastung des häufig nur angelernten Bedienpersonals immer stärker zugenommen, was zusammen mit der Komplexität des Ansetzens erklärt, dass bei nicht automatisierten Regeneratoransätzen in zunehmendem Maße Reklamationen auftreten und deutlich macht, wie wichtig es ist, die Bedienungssicherheit zu erhöhen. Da gemäß der vorliegenden Erfindung die einzelnen Konzentrate zu einem Gebinde zusammengefasst sind, ist deren Verwechslung nicht mehr möglich und alle Konzentrate eines solchen Mehrkammergebindes haben die gleiche Produktionszeit und haben die gleichen Lagerungsbedingungen durchlaufen. Zudem kann es nicht passieren, dass eine vorgegebene Reihenfolge und ein vorgegebener Zeitablauf beim Ansetzen nicht eingehalten wird oder dass z.B. zwischen der Zugabe von Teil A und Teil B soviel Zeit vergeht, dass in der Zwischenzeit nur mit Teil A regeneriert wird.

20

30

35

45

50

[0023] Zugleich wird die Logistik bei Bestellung und Vorratslagerung vereinfacht und die Handhabung ist im Vergleich zu den üblichen mehrteiligen Konzentraten mit mehreren Flaschen erheblich rationeller.

[0024] Als Kontakt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist jede Berührung der Chemikalien bzw. Chemikalienzubereitungen zu verstehen, bevor sie einen Tank eines Verarbeitungsgerätes oder z.B. eine Verarbeitungsschale erreichen

[0025] Der Kontakt vor der Entnahme wird üblicherweise kurz vor dem Gebrauch des Gebindes hergestellt und bedarf einer Handhabung oder einer maschinellen Operation. Der Zeitpunkt des Kontakts muss bei dieser Variante so kurz vor der Entnahme gewählt werden, dass die für einteilige Zubereitungen bekannten Nachteile noch nicht auftreten. Dies kann daran erkannt werden, dass es während der Kontaktzeit nicht zu Ausfällungen kommt und die Aktivität und Haltbarkeit der Verarbeitungschemikalien für die fotografische Verarbeitung nicht wesentlich verringert ist. Bei dieser Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der Gebindeinhalt nach dem Kontakt und vor der Entnahme bevorzugt z. B. durch Schütteln vermischt.

[0026] Der Kontakt kann z.B. während der Entnahme beim Ausgießen außerhalb des Gebindes erfolgen, wenn sich die beiden Chemikalienströme dort treffen; er kann vor und/oder während der Entnahme in einer Mischvorrichtung, im Folgenden auch Adapter genannt, erfolgen, die Teil des Gebindes ist oder an dem Gebinde angebracht wird; und er kann vor der Entnahme in dem Gebinde erfolgen, indem z.B. eine Trennvorrichtung zwischen den Kammern entfernt oder durchstoßen wird. Die als Beispiele genannten möglichen Ausführungen der vorliegenden Erfindung können auch miteinander kombiniert werden, wenn das Gebinde so konstruiert ist, dass z.B. die Chemikalien aus zwei Kammern vor der Entnahme in Kontakt geraten und diese Mischung mit einer Chemikalie aus einer dritten Kammer während der Entnahme in Kontakt gerät.

[0027] Das Mehrkammergebinde ohne die Entwicklungschemikalien wird im Folgenden auch Mehrkammerbehälter genannt, unabhängig davon, ob der Verschluß enthalten ist oder nicht.

[0028] Eine bevorzugte Ausführungsform des Mehrkammerbehälters, bei der es sich um eine Zweikammerflasche handelt, ist in den Fig. 1 und 2 dargestellt. In Fig. 1 ist die Zweikammerflasche in der Vorderansicht dargestellt und weist einen Flaschenhals (1) mit Gewinde auf, der in einer zum Flaschenboden planparallelen Fläche (2) endet. Die Flasche weist die voneinander getrennten Kammern (4) und (5) auf. In der Ansicht von oben laut Fig. 2 ist neben den zuvor genannten Merkmalen auch ein Verbindungssteg mit einer oberen Abschlussfläche (3) erkennbar, der an seinem unteren Ende die Kammern verbindet und durchgehend bis zum Rand (2) voneinander trennt. Durch einen Verschluß, der in verschlossenem Zustand die Flächen (2) und (3) abdichtet, kann so gewährleistet werden, dass die Inhalte der Kammern (4) und (5) vor der Entnahme nicht miteinander in Kontakt geraten.

10

15

20

30

35

40

45

55

[0029] Bei Verwendung eines Zweikammergebindes aus der zuvor genannten Zweikammerflasche und den jeweiligen Verarbeitungschemikalien wurde völlig überraschend gefunden, dass die Reproduzierbarkeit der Verarbeitungsergebnisse sogar davon abhängen kann, wie die Flasche beim Entleeren gehalten wird. Obwohl die Vorteile der Erfindung unabhängig davon erreicht werden, wie die Flasche gehalten wird, ist die Reproduzierbarkeit im Durchschnitt besser, wenn die Flasche so gehalten wird, dass die längere Kante des Verbindungsstegs und damit auch dessen obere Abschlussfläche (3) beim Ausgießen horizontal verläuft, wodurch die Kammern (4) und (5) nicht nebeneinander, sondern übereinander angeordnet sind.

[0030] Der Mehrkammerbehälter wird bevorzugt so gestaltet, dass eine gute Durchmischung möglichst direkt hinter der Entnahmeöffnung (im Folgenden auch Ausgussöffnung, Auslauföffnung, Ausguss oder Auslauf genannt) gewährleistet ist und bei der Entnahme bevorzugt so gehalten, dass dies gefördert wird.

[0031] Die bevorzugte Handhabung kann durch die Form der Flasche beeinflusst werden, indem z.B. Griffe, Griffeinbuchtungen oder Griffausbuchtungen so an dem Gebinde angebracht werden, dass bei Nutzung dieser Griffhilfen
eine möglichst gute und reproduzierbare Durchmischung stattfindet. Der Griff kann so ausgebildet sein, dass er die
Kammern zusammenhält und/oder stabilisiert. In einer weiteren Ausführungsform des Mehrkammergebindes kann ein
Griff daran befestigt, insbesondere eingeklinkt werden. Weiterhin führt eine Griffhilfe zu den bekannten Vorteilen, insbesondere zu einer sicheren Handhabung beim Transport und beim Entleeren.

[0032] Die Flasche laut den Fig. 1 und 2 ist ein Beispiel für eine bevorzugte Ausführungsform des Mehrkammerbehälters, bei der wenigstens zwei und insbesondere alle Kammern eine gemeinsame verschließbare Entnahmeöffnung besitzen, was einen sofortigen Kontakt direkt am Ausguß ermöglicht und bei horizontaler Anordnung des Verbindungsstegs im Ausguß fließen die Konzentrate offenbar direkt ineinander, statt wie bei der vertikalen Anordnung zumindest anfangs nebeneinander her zu fließen. Weitere vorteilhafte Ausführungsformen des Mehrkammerbehälters, die eine gute Durchmischung kurz vor oder während der Entnahme gewährleisten, sind im Folgenden genannt, ohne dass die Erfindung darauf eingeschränkt wäre.

[0033] Das Gebinde gemäß der vorliegenden Erfindung kann zwei, drei, vier oder auch mehr als vier Kammern umfassen; bevorzugt umfasst es zwei oder drei und besonders bevorzugt enthält es zwei Kammern.

[0034] Um den Herstellungsaufwand niedrig zu halten, werden nur soviel Kammern verwendet, wie notwendig sind, um die Vorteile der Erfindung zu erreichen. Häufig kann sich der Fachmann an den bekannten mehrteiligen Konzentraten orientieren, um eine geeignete Aufteilung eines Konzentrates für das Mehrkammergebinde zu finden. Die Aufteilung kann jedoch bevorzugt auch speziell für das Gebinde gemäß der vorliegenden Erfindung optimiert werden, z. B. indem die Anzahl Teile reduziert wird, um die Herstellungskosten für das Mehrkammergebinde zu verringern oder indem die Volumina der Teile so eingestellt werden, dass der vor und/oder während der Entnahme stattfindende Kontakt zu einer möglichst intensiven Durchmischung führt.

[0035] Obwohl die einzelnen Kammern des Mehrkammergebindes unabhängig voneinander jedes beliebige Volumen einnehmen können, hat es sich für die Durchmischung als günstig erwiesen, wenn die Inhalte der einzelnen Kammern nicht zu stark voneinander abweichen.

[0036] In einer bevorzugten Ausführungsform des Mehrkammergebindes ist deshalb das Verhältnis (Q_{Vol}) zwischen dem Volumen der größten Kammer (V_{max}) und dem Volumen der kleinsten Kammer (V_{min})

$$Q_{Vol} = \frac{V_{\text{max}}}{V_{\text{min}}} \tag{1}$$

höchstens gleich 4, insbesondere zwischen 1 und 2,5. Besonders bevorzugt sind alle Kammern etwa gleich groß, was bedeutet, dass Q_{vol} zwischen 1 und 1,2 beträgt.

[0037] Unter dem Volumen einer Kammer des Mehrkammergebindes wird der gesamte Innenraum der Kammer verstanden, also sowohl der mit Verarbeitungschemikalien gefüllte Raum als auch ein gegebenenfalls vorhandenes Restvolumen. Für die sichere Handhabung ist es weiterhin bevorzugt, wenn das Gebinde insgesamt nicht mehr als 20 kg, insbesondere nicht mehr als 10 kg wiegt. Geeignete Mehrkammergebinde sind z.B. Zweikammergebinde mit

Kammervolumina von 2 mal 100 ml bis 2 mal 5 L, bevorzugt mit Kammervolumina von 2 mal 125 ml bis 2 mal 3 L und besonders bevorzugt mit Kammervolumina von 2 mal 250 ml bis 2 mal 2,5 L.

[0038] Die Optimierung der Teile eines Verarbeitungs-Nachfüllkonzentrates in der Weise, dass sie vom Volumen zu den Mehrkammergebinden passen, ist dem Fachmann auf dem Gebiet fotografischer Verarbeitungschemikalien bekannt und die Erfindung ist nicht auf eine besondere Art der Aufteilung begrenzt.

[0039] Um Herstellungskosten zu sparen, enthalten die Kammern eines Mehrkammergebindes bevorzugt alle unterschiedliche Zubereitungen und sind alle zu wenigstens 50 Vol.-%, insbesondere zu wenigstens 70 Vol-% und besonders bevorzugt zu wenigstens 80 Vol.-% mit der Zubereitung gefüllt. Das restliche, nicht von der Zubereitung ausgefüllte Volumen der Kammern ist üblicherweise mit Luft bzw. einer Gleichgewichtsmischung aus Luft und den aus den Zubereitungen entweichenden Gasen gefüllt. Statt Luft kann jedoch wenigstens teilweise auch ein Schutzgas enthalten sein oder der Luftdruck kann in den Kammern reduziert sein. Als Schutzgas im Sinne der Erfindung ist jedes Gas bzw. Gasgemisch zu verstehen, dass unter den üblichen Lagerungsbedingungen nicht mit dem Konzentrat in der gleichen Kammer reagiert. Besonders bevorzugt ist das Schutzgas frei von Sauerstoff und es handelt sich z.B. um Stickstoff, Kohlendioxid oder Argon.

[0040] Das Mehrkammergebinde kann jedoch auch Kammern enthalten, in denen sich keine Zubereitung befindet oder zwei oder mehr Kammern, die dieselbe Zubereitung besitzen. Nicht für die Aufnahme von Zubereitungen verwendete Kammern, nicht genutzte Teilvolumina und mehrere Kammern mit der gleichen Zubereitung werden wenn möglich vermieden, können aber z. B. aus Stabilitätsgründen oder aus herstellungstechnischen Gründen notwendig sein

[0041] In einer bevorzugten Ausführungsform des Mehrkammergebindes besitzen wenigstens zwei Kammern, bevorzugt alle Kammern, eine gemeinsame verschließbare Entnahme-Öffnung und die Kammern sind in geschlossenem Zustand voneinander getrennt.

20

30

35

45

50

[0042] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Mehrkammergebindes gemäß der vorliegenden Erfindung besitzen wenigstens zwei Kammern, bevorzugt alle Kammern, separate Öffnungen, die mit einem Adapter zu einer Entnahmeöffnung verbunden sind. In dieser Ausführungsform ist es entscheidend, dass die unterschiedlichen Chemikalien während Transport und Lagerung nicht schon in dem Adapter in Kontakt geraten. Der Adapter kann z. B. aus Kanälen bestehen, die von den einzelnen Kammern ausgehen und separat zu einem Verschluß am Ausguss geführt werden, wo sie auch gegeneinander abgedichtet werden.

[0043] Wenn die unterschiedlichen Chemikalien während der Entnahme in dem Adapter in Kontakt geraten sollen, müssen die einzelnen Kammern während Transport und Lagerung verschlossen sein und erst kurz vor der Entnahme und vor Aufsetzen des Adapters geöffnet werden. Das kann z. B. dadurch geschehen, dass der Adapter beim Aufsetzen auf das Gebinde gleichzeitig die Kammern öffnet, indem er z. B. eine Sollbruchstelle oder ein Siegel durchbricht und an dieser Stelle andockt. Ein solcher Adapter kann auch Elemente enthalten, die ein Durchmischen der Chemikalien fördern. Möglich sind auch Adapter mit Ventilen und insbesondere solche mit Rückschlagventilen.

[0044] Bevorzugt weist das Mehrkammergebinde nur einen Verschluß auf, der alle Kammern verschließt, wofür jede bekannte Verschlussart geeignet ist, solange die Kammern dadurch gegeneinander abgedichtet werden. Insbesondere kann es sich bei dem Verschluß um einen Pfropfen, ein Siegel, einen Klappdeckel oder einen Schraubverschluss handeln, und besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Verschluß um einen Schraubverschluß.

[0045] Ein Schraubverschluss, der z. B. für den Zweikammerbehälter laut den Fig. **1** und **2** verwendet wird, kann durch Formung und Auswahl der Materialien schon allein genügend sein, um das erfindungsgemäße Gebinde abzudichten, bevorzugt enthält er jedoch eine Einlage z.B. in Form einer Dichtscheibe aus weicherem bzw. flexiblerem und chemikalienresistentem Material, die ein sicheres Abdichten erlaubt.

[0046] Ein Klappdeckel ist bevorzugt Teil einer Verschlussvorrichtung, die über den oder die Ausgussstutzen der Kammern geschoben wird und dort formschlüssig z.B. durch Einrasten befestigt ist. Durch das Aufstecken der Verschlussvorrichtung werden gleichzeitig die Kammern stabilisiert und zusammengehalten.

[0047] In einer besonders vorteilhaften Ausführung der vorliegenden Erfindung sind die Kammern des Gebindes auch gasdicht gegeneinander getrennt. Damit wird vermieden, dass flüchtige Bestandteile der unterschiedlichen Chemikalien während Transport und Lagerung miteinander in Kontakt geraten. Dies kann mit bekannten Verschlussarten erreicht werden, besonders vorteilhaft wird es jedoch mit einem auf dem Flaschenhals angebrachten Siegel erreicht, das gleichzeitig alle Kammern abdichtet und das vor der Entnahme abgezogen oder durchstoßen wird. Bei der Flasche laut den Fig. 1 und 2 wird das Siegel z. B. so angebracht, dass es die Flächen (2) und (3) und damit auch die Kammern (4) und (5) abdichtet. Das Siegel kann z. B. aufgeklebt, angeschweißt oder aus dem Flaschenmaterial selbst geformt und verschweisst werden. Besonders bevorzugt besteht das Siegel aus einer geeigneten Folie, insbesondere aus aluminiumkaschiertem Polyethylen und wird insbesondere durch Hochfrequenzverschweißung fest mit der Mehrkammerbehälteröffnung verbunden.

[0048] Das Mehrkammergebinde gemäß der vorliegenden Erfindung kann aus allen bekannten Materialien bestehen, die gegenüber den verwendeten Lösungen beständig sind. Um ein geringes Gewicht zu ermöglichen, ist es jedoch bevorzugt, wenn das Gebinde überwiegend aus Kunststoff besteht und insbesondere wenn es vollständig aus Kunst-

stoff besteht. Kunststoffgebinde sind zudem sehr bruchfest und können im Vergleich zu anderen Materialien bei der Herstellung einfacher geformt werden. Als Kunststoffe sind alle formbaren Kunststoffe geeignet, die üblicherweise z. B. für die Herstellung von Kunststoffflaschen eingesetzt werden. Für die Mehrkammergebinde besonders geeignete Kunstoffe sind Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyethylenterephthalat (PET) oder Polyvinylchlorid (PVC); Mischungen daraus; oder Copolymere aus den den genannten Polymeren zugrundeliegenden Monomeren. Um eine Entsorgung zu erleichtern, werden die Gebinde bevorzugt aus sortenreinen Kunststoffen, insbesondere aus PE, PP oder PET, gefertigt. Vorteilhaft kann auch Recycling-Kunststoff verwendet werden.

[0049] Mehrkammergebinde aus Glas sind prinzipiell auch einsetzbar, wegen deren Zerbrechlichkeit und des hohen Gewichts aber weniger gut geeignet als solche aus Kunststoff.

[0050] Die erfindungsgemäßen Vorteile können schon durch separate Behältnisse erreicht werden, die mechanisch zu einem Gebinde verbunden werden, z.B. indem sie in einer Verpackung, insbesondere einem Karton, oder z.B. durch geeignete integrierte ineinandergreifende Profile oder Klemmvorrichtungen, zusammengehalten werden, oder indem sie z.B. mit einer Schrumpffolie und/oder einer Klebefolie und/oder einem elastischen und/oder einem federnden Material fest verbunden werden. Besonders vorteilhaft werden sie mit einem Klebeetikett zusammengehalten, das auch für die Warn- und Gebrauchshinweise benötigt wird.

[0051] Unabhängig davon, ob separate Behälter oder festverbundene Kammern verwendet werden, ist es bevorzugt, wenn die Flaschenhälse der einzelnen Behälter bzw. Kammern unsymmetrisch so angeordnet bzw. ausgebildet sind, dass sich die einzelnen Flaschenhälse möglichst nahe kommen. Dadurch kann z.B. einfach ein Verschluß aufgeschraubt oder aufgesteckt werden. Für Zweikammerbehälter ist eine Ausführung entsprechend den Fig. 1 und 2 besonders bevorzugt, bei der die Hälse der beiden Kammern in einem runden Schraubgewinde münden. Diese Ausführung läßt sich z. B. mit separaten Behältern bzw. Flaschen realisieren, die jeweils einen halbrunden Flaschenhals am äußeren Rand der Flasche aufweisen und die passgenau miteinander verbunden werden. Die passgenaue Verbindung kann dabei z. B. dadurch erreicht werden, dass die Berührungsflächen der Flaschen Merkmale wie Nut und Rippe bzw. allgemein Vertiefung auf einer Fläche und Erhöhung auf der anliegenden Fläche enthalten, die passgenau ineinander greifen.

20

30

35

45

50

[0052] In einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung sind die Kammern dagegen physikochemisch und/oder chemisch fest miteinander verbunden. Unter einer physikochemischen Verbindung ist z.B. eine auf Adhäsion beruhende Klebung zu verstehen und unter einer chemischen Bindung z.B. eine auf einer chemischen Reaktion beruhende Klebung, das Verschmelzen der Behälterteile oder die Herstellung der Behälterteile als eine in sich zusammenhängende Einheit. Besonders bevorzugt ist es, die Behälterteile als eine in sich zusammenhängende Einheit herzustellen, indem der Mehrkammerbehälter z.B. im Extrusionsblasformverfahren (Extrusionsblasverfahren) in einem Schritt mit einer Form oder auch in Kombination mit einem separaten 2. Schritt im Spritzgießverfahren hergestellt wird. Dabei kann zunächst auch nur eine große Kammer als Rohling hergestellt werden, aus dem dann im formgebenden Folgeschritt die benötigte Anzahl Kammern erhalten wird. Die Fig. 1 und 2 zeigen einen solchen im Extrusionsblasverfahren hergestellten Zweikammerbehälter. Die Behälter können dadurch zusätzlich stabilisiert werden, dass auch die in diesem Fall fest verbundenen Kammern mit einer Schrumpf- oder Klebefolie verbunden werden. Besonders vorteilhaft ist es, die Kammern mit einem Klebeetikett zu verbinden. Man erhält so eine große Etikettfläche für die erforderlichen Hinweise und gleichzeitig eine höhere Stabilität des Mehrkammerbehälters.

[0053] Besonders bevorzugt sind Mehrkammerbehälter, insbesondere Zweikammerflaschen, die aus wenigstens zwei Behälterteilen mit Ausgussstutzen bestehen, die einstückig aus Kunststoff geformt sind und deren Behälterteile über einen Verbindungssteg miteinander verbunden sind, der etwa parallel zur axialen Erstreckung der Behälterteile verläuft und der gleichzeitig die Trennwand zwischen den Behälterkammern bildet. Jeder Behälterteil kann zu beiden Seiten des axialen Verbindungsstegs über wenigstens eine im wesentlichen radial verlaufende, stegartige Versteifung an den bzw. an die benachbarten Behälterteil(e) angebunden sein.

[0054] Die radialen Versteifungsstege der Behälterteile verleihen dem Mehrkammerbehälter eine grössere Steifigkeit. Insbesondere wird dadurch ein Verkippen bzw. Verschwenken der Behälterteile um den axialen Verbindungssteg verhindert. Durch die konstruktionsbedingte Erhöhung der Behältersteifigkeit kann die Wandstärke der Behälterteile verringert werden, was sich vorteilhaft auf die Herstellkosten des Mehrkammerbehälters auswirkt.

[0055] Eine besonders verkippungssteife Konstruktion des Mehrkammerbehälters, auch bei reduzierter Wandstärke der Behälterteile, ergibt sich, wenn die radialen Versteifungsstege mit dem axialen Verbindungssteg verbunden sind. [0056] Der besonders bevorzugte Mehrkammerbehälter mit wenigstens zwei gleichartigen, über einen axialen Verbindungssteg miteinander verbundenen Behälterteilen mit Ausgussstutzen, die zusammen einen Behälterhals bilden, wird vorteilhaft mit dem Extrusionsblasformverfahren hergestellt. Das Extrusionsblasformverfahren ist erprobt und erlaubt die massentechnische, kostengünstige Herstellung der einstückigen Mehrkammerbehälter aus Kunststoff in grossen Stückzahlen. Dabei wird ein Vorformling in eine zur Herstellung und Verbindung der Behälterteile entsprechend mit separaten Formkammern ausstattete Blasform eingebracht und über einen in die Blasform eingeführten Blasdom mittels eines unter Überdruck eingeblasenen Gases aufgeblasen. Der Vorformling, der meist aus aufgeschmolzenem Kunststoff-Granulat hergestellt wird, kann in unterschiedlichen Formen vorliegen. Beispielsweise kann er als Schlauch

ausgebildet sein oder eine längliche, zylindrische Gestalt aufweisen. Der Vorformling wird unmittelbar nach seiner Herstellung oder auch erst zu einem späteren Zeitpunkt in die Kavität einer Blasform eingebracht und entsprechend dem Formhohlraum aufgeblasen und dadurch zu seiner endgültigen Form ausgeformt.

[0057] Als Alternative zu dem oben beschriebenen Einschlauchverfahren kann auch von 2 oder mehr gleichzeitig erzeugten und eng benachbarten Vorformlingen ausgegangen werden. Jeder Vorformling stellt eine Vorstufe für eine Kammer dar und beim Blasvorgang werden diese Rohlinge zu dem endgültigen Mehrkammerbehälter umgeformt. Dieses aufwändigere Herstellungsverfahren hat den Vorteil, dass die gemeinsame Trennwand zwischen 2 Kammern doppelschichtig ist, was eine erhöhte mechanische Stabilität und Leckagesicherheit ergibt.

[0058] Mehrkammerbehälter mit drei, vier oder mehr getrennten Kammern können analog aufgebaut und hergestellt werden, wie für den Zweikammerbehälter beschrieben. Die einzelnen Flaschen können dabei z. B. in einer Reihe oder konzentrisch angeordnet sein, bevorzugt sind sie jedoch Tortenstück-artig angeordnet (3 Kreissegmente je 120° bei einer Dreikammerflasche) und die Hälse der einzelnen Flaschen bzw. Kammern ergänzen sich zu einem bevorzugt runden Hals des Mehrkammergebindes. In dem Hals setzen sich die Begrenzungsflächen der Kammern in einem Steg fort, wie zuvor für die Zweikammerflasche laut den Fig. 1 und 2 beschrieben.

[0059] Für einen Dreikammerbehälter teilt der Steg den Hals in 3 Durchlässe, für eine Vierkammerflasche in vier, usw..

[0060] Weitere Vorteile können mit einem Mehrkammerbehälter ähnlich dem in Fig. 1 und 2 gezeigten erzielt werden, wenn statt des geraden Verbindungsstegs laut Fig. 2 ein nicht gerade ausgeführter Verbindungssteg vorgesehen wird, z.B. gekrümmt oder in Stufen-, S- oder Z-Form. Ein solcher nicht gerader Verbindungssteg, von dem eine besonders vorteilhafte Ausführung mit stufenförmigem Verbindungssteg (6) in Fig. 3 wiedergegeben ist, wirkt als Zwangsmischer mit besonders hoher Reproduzierbarkeit und Unabhängigkeit von der Haltung der Flasche beim Entleeren. Die Mehrkammerbehälter mit nicht geradem Verbindungssteg haben ähnliche Mischeigenschaften wie Behälter mit einem geeigneten Adapter, können aber in der Herstellung aufwändiger sein, als solche mit Adapter. Dennoch können die Mehrkammerbehälter mit nicht geradem Verbindungssteg vorteilhaft sein, wenn aus technischen Gründen, auf Kundenwunsch oder wegen des Platzbedarfs eine Adapteranwendung nicht möglich oder unerwünscht ist.

20

30

35

40

45

50

[0061] Um auch eine Verwechslung mit Chemikalien für andere Verarbeitungsbäder sicher auszuschließen, können die Mehrkammergebinde mit Merkmalen versehen sein, die leicht und eindeutig erkennen lassen, für welchen Verarbeitungsschritt das Gebinde vorgesehen ist. Dies kann z.B. durch eine Farbkennzeichnung am Gebinde erfolgen, die sich am entsprechenden Einlass des Verarbeitungstanks wiederfindet. Noch sicherer ist eine Ausgestaltung der Entnahmeöffnung des Gebindes und passend dazu des Einlasses des Verarbeitungstanks derart, dass nur das dafür vorgesehene Gebinde in den entsprechenden Verarbeitungstank entleert werden kann. Dies ist z.B. durch die Form des äußeren Umrisses der Entnahmeöffnung möglich, die zum inneren Umriss des Einlasses passt und kann z.B. durch unterschiedliche geometrische Formen wie Kreis, Rechteck, Nuten u.s.w. erreicht werden.

[0062] Dem Mehrkammerbehälter können zwar auch Teilmengen entnommen werden, bevorzugt ist es jedoch, einen Mehrkammerbehälter bei einer Entnahme vollständig zu entleeren. Dies ermöglicht einen größeren Durchlass des Flaschenhalses gegenüber dem Durchlass, der für ein genaues Dosieren zulässig wäre. Es hat sich herausgestellt, dass ein größerer Durchlassquerschnitt günstig für die Durchmischung ist. Bevorzugt beträgt der Durchlassquerschnitt am Flaschenhals für wenigstens eine Kammer wenigstens 50 mm², insbesondere wenigstens 150 mm² und besonders bevorzugt wenigstens 250 mm². Weitere Vorteile werden erzielt, wenn alle Kammern des Mehrkammerbehälters einen solchen Querschnitt aufweisen. Größere Durchlassquerschnitte erleichtern zudem die Befüllung der Mehrkammerbehälter.

[0063] Die Farbentwicklungschemikalien können in dem Mehrkammergebinde als Flüssigkeiten, Feststoffe oder Mischungen daraus enthalten sein, insbesondere als Lösungen, Pasten, Pulver, Granulate oder Dispersionen wie Aufschlämmungen oder Emulsionen. Die Chemikalien sind in den Kammern entweder fließfähig enthalten, oder können durch Handhabungen vor der Entnahme in einen fließfähigen Zustand überführt werden. Geeignete Handhabungen können z.B. Schütteln sein oder dass vor der Entnahme wenigstens 2 Kammern miteinander verbunden und durchmischt werden. Bevorzugt enthält das Mehrkammergebinde konzentrierte Lösungen der Farbentwicklungschemikalien.

[0064] Für den Farbentwicklungsschritt zeigte sich, dass die zuvor beschriebenen Probleme bzgl. schlecht reproduzierbarer Verarbeitungsergebnisse stark verringert werden können, wenn zum Nachfüllen der Farbentwickler-Regeneratorlösung ein Mehrkammergebinde verwendet wird. Dieser Vorteil ist besonders ausgeprägt bei der Verarbeitung von farbfotografischen Silberhalogenidmaterialen, insbesondere von Kopiermaterialien mit einem Silberchloridgehalt von wenigstens 95 mol-% bezogen auf das gesamte Silberhalogenid in dem Material und tritt am stärksten bei kurzen Entwicklungszeiten von 15 bis 110 Sekunden, besonders von 20 bis 90 Sekunden und insbesondere von 25 bis 60 Sekunden auf

[0065] Besonders ausgeprägte Vorteile der Erfindung treten auch bei der Verarbeitung von Aufzeichnungsmaterialien auf, die überwiegend bromidreiche Silberbromidiodidemulsionen enthalten, insbesondere wenn die Aufzeichnungsmaterialien in wenigstens einer Schicht tafelförmige Silberhalogenidkristalle mit einem Aspektverhältnis von we-

nigstens 2, insbesondere von 4 bis 16 enthalten, wobei der Anteil der tafelförmigen Kristalle wenigstens 50 mol-% des Silbers in der Schicht ausmacht und die tafelförmigen Kristalle wenigstens 85 mol-% Silberbromid und wenigstens 1 mol-% Silberiodid, insbesondere wenigstens 90 mol-% Silberbromid und zwischen 2 und 10 mol-% Silberiodid enthalten. Die Entwicklungszeit beträgt bei solchen Aufzeichnungsmaterialien von 45 bis 300 Sekunden, insbesondere von 60 bis 270 Sekunden und besonders bevorzugt von 90 bis 240 Sekunden.

[0066] Besonders gute Ergebnisse können mit einem Mehrkammergebinde erzielt werden, bei dem die Entwicklersubstanz und das Alkali in getrennten Kammern und insbesondere jeweils als Konzentrat enthalten sind.

[0067] Insbesondere gegenüber den bekannten einteiligen Farbentwicklerkonzentraten kann dadurch eine erhöhte Selbstoxidation des Konzentrates vermieden werden, wodurch die Haltbarkeit sowohl des Konzentrates selbst als auch der daraus angesetzten Regeneratortanklösung (Regenerator) erheblich verbessert wird.

[0068] Zudem ist es möglich, eine höher konzentrierte Zubereitung herzustellen und dadurch Transport- und Lager-kosten zu sparen, ohne dass es zu Ausfällungen kommt.

[0069] In einer bevorzugten Ausführungsform besteht das Mehrkammergebinde aus 2 Kammern, wobei die eine ein Konzentrat mit einer Farbentwicklersubstanz wie z.B. 4-(N-Ethyl-N-2-methylsulfonylaminoethyl)-2-methyl-phenylendiaminsesquisulfat (CD-3) oder 4-(N-Ethyl-N-2-hydroxyethyl)-2-methylphenylendiaminsulfat (CD-4) enthält und einen pH-Wert kleiner 7 besitzt. Die andere Kammer enthält ein Konzentrat, das einen pH-Wert größer 7 besitzt und u.a. einen Puffer und Alkali enthält.

[0070] Die Farbentwicklersubstanz kann im Konzentrat als Sulfat, wie dies bei CD-3 oder CD-4 gebräuchlich ist, aber auch als Phosphat, p-Toluolsulfonat, Chlorid oder als freie Base, zugesetzt werden. Es können aber auch CD-3 (Sesquisulfat) bzw. CD-4 (Sulfat) eingesetzt und die Sulfationen durch Fällung mit Metallionen und Filtrieren abgetrennt werden.

[0071] Die Farbentwicklersubstanzen werden im Konzentrat zwischen 0,04 bis 2,3 mol/l, bevorzugt zwischen 0,05 bis 2,1 mol/l und besonders bevorzugt zwischen 0,06 bis 1,9 mol/l eingesetzt.

[0072] Die erfindungsgemäßen Konzentrate für einen Farbentwickler (Entwicklerkonzentrat) enthalten neben der Farbentwicklersubstanz noch die üblichen, für die Entwicklung eines farbfotografischen Materials erforderlichen Chemikalien, insbesondere Oxidationsschutzmittel, Lösemittel, Netzmittel, Kalkschutzmittel, Weißtöner, Komplexbildner für Schwermetallionen, ein Puffersystem, Antischleiermittel sowie Säuren oder Laugen zur pH-Einstellung.

[0073] Geeignete Oxidationsschutzmittel sind Alkali-Sulfite oder Alkali-Disulfite, Hydroxylamin (HA), Diethylhydroxylamin (DEHA), N,N-bis(2-sulfoethyl) hydroxylamin (HADS) sowie Verbindungen der Formeln (I), (II) und (III):

$$R_1$$
— N — $(CO)_n$ — R_2 (I) ,

worin

5

10

15

20

30

35

45

50

40 R₁ gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

R₂ gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl und

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;

55 worin

R₃ eine Alkyl- oder Acylgruppe bedeutet;

 $\begin{array}{c|c}
\hline
OH \\
\hline
N-R_{4} \\
\hline
m
\end{array}$ (III),

worin

10

25

45

50

R₄ eine gegebenenfalls durch O-Atome unterbrochene Alkylengruppe und

m eine Zahl von wenigstens 2 bedeutet.

15 **[0074]** Die Alkylgruppen R₁, R₂, R₃, die Alkylengruppe R₄ und die Arylgruppe R₂ können über die angegebene Substitution hinaus weitere Substituenten aufweisen.

[0075] Beispiele für geeignete Oxidationsschutzmittel sind

35 (0-3) CH₃CH(CH₃)NHOH

(0-4) $H-(CH_2CH_2-CH_2N)_n$; n = 20

(0-5) HOCH₂CH(OH)CH₂N—CH₂CH(OH)CH₂OH

(0-9)
$$-(N-CH(OH)CH(OH)-CH2OCH2CH(OH)CH2-O)_{n}- n = 10$$
OH

$$C_2H_5N-C_2H_5$$

15

40

45

50

[0076] Bei Verwendung von 4-(N-Ethyl-N-2-methylsulfonylaminoethyl)-2-methyl-phenylendiaminsesquisulfat (CD-3) oder 4-(N-Ethyl-N-2-hydroxyethyl)-2-methylphenylendiaminsulfat (CD-4) als Farbentwicklersubstanz sind Sulfite, Hydroxalymin, Diethylhydroxylamin und Oxidationsschutzmittel (0-2) bevorzugt. Besonders bevorzugte Oxidationsschutzmittel sind Hydroxylammoniumsulfat, Natriumsulfit, Kaliumsulfit, (0-2) und Diethylhydroxylamin. Es sind auch Kombinationen von Oxidationsschutzmitteln oder der Einsatz mehrerer Oxidationsschutzmittel möglich.
 [00771] Die Oxidationsschutzmittel werden im Konzentrat in Mengen von 0.1 mmol bis 10.0 mol/l. bevorzugt in Mengen

[0077] Die Oxidationsschutzmittel werden im Konzentrat in Mengen von 0,1 mmol bis 10,0 mol/l, bevorzugt in Mengen von 0,5 mmol bis 8,0 mol/l, besonders bevorzugt in Mengen von 1,0 mmol bis 6,0 mol/l eingesetzt.

[0078] Die Konzentrate zur Verarbeitung von Colornegativ-Papieren können in einer bevorzugten Ausführungsform ein oder mehrere wasserlösliche organische Lösungsmittel enthalten.

[0079] In einer bevorzugten Ausführungsform für Konzentrate zur Verarbeitung von Colornegativ-Papieren 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 15 000. Die mittleren Molgewichte sind Gewichtsmittel.

[0080] Das Polyethylenglykolgemisch macht insbesondere wenigstens 90 Vol.-% des organischen Lösungsmittels aus.

[0081] Als bevorzugte Glykole können auch Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, 1,2-Propandiol, Triethylenglykol-Monophenylether und Diethylenglykol-Monoethylether eingesetzt werden. Außer Glykolen können bevorzugt auch Triethanolamin, Triisopropanolamin, Caprolactam, Propylenglykol oder Pro-

pylenglykol-Gemische oder p-Toluolsulfonsäure oder deren Salze eingesetzt werden.

[0082] Als wasserlösliche organische Lösungsmittel kommen solche aus der Reihe der Glykole, Polyglykole, Alkanolamine, aliphatischen und heterocyclische Carbonamide, aliphatischen und cyclischen Monoalkohole in Betracht, wobei 50 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-% der Summe aus Wasser und wasserlöslichem Lösungsmittel Wasser ist.

[0083] Geeignete wasserlösliche Lösungsmittels sind z.B. Carbonsäureamid- und Harnstoffderivate 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, Diisobutyl-keton, Acetylaceton, Acetonylaceton, Cyclopentanon, Acetophenon;
 - aliphatische und cyclische Carbonsäurester, z.B. Triethoxymethan, Essigsäuremethylester, Allylacetat, Methylglykolacetat, 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, 1,2,5,6-Tetrahydrobenzaldehyd, Benzaldehyd, Benzolpropan, Terephthalaldehyd;
- aliphatische und cyclische Oxime, z.B. Butanonoxim, Cyclohexanonoxim;

20

35

- aliphatische und cyclische Amine (primär, sekundär oder tertiär), z.B. Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Dipropylamin, Pyrrolidin, Morpholin, 2-Aminopyrimidin;
- 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-Methylaminoethanol, 2-(Dimethylamino)ethanol, 2-(2-Dimethylamino-ethoxy)-ethanol, Diethanolamin, N-Methyldiethanolamin, Triethanolamin, 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.
- [0084] Die Konzentrate zur Verarbeitung von Colornegativ-Filmen enthalten bevorzugt keine oder nur geringe Mengen eines oder mehrerer wasserlöslicher organischer Lösungsmittel.
 - [0085] Geeignete Kalkschutzmittel sind beispielsweise Aminopolycarbonsäuren wie z.B. Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Propylendiamintetraessigsäure (PDTA), β -Alanindiessigsäure (ADA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), Methyliminodiessigsäure (MIDA), Ethylendiaminmonosuccinat (EDMS), Methylglycindiessigsäure (MGDA),
- Ethylendiamindisuccinat (EDDS), speziell (S,S)-EDDS, Iminobernsteinsäure, Iminobernsteinsäurepropionsäure, 2-Hydroxypropyliminodiessigsäure.
 - **[0086]** Weitere geeignete Komplexbildner für Calcium und auch für Schwermetalle sind z.B. Polyphosphate, Phosphonsäuren, Polyaminopolyphosphonsäuren, Hydroxyalkylidendiphosphonsäuren, Aminopolyphosphonsäuren und hydrolisiertes Polymaleinsäureanhydrid, z.B. Natriumhexametaphosphat, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotrismethylenphosphonsäure, Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure, 4,5-Dihydroxy-1,3-benzoldisulfonsäure, 5,6-Dihydroxy-1,2,4-benzoltrisulfonsäure, 3,4,5-Trihydroxybenzoesäure, Morpholinomethandiphosphonsäure und Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure.
 - [0087] Die Konzentrate enthalten bevorzugt keine ungelösten Bestandteile und sind insbesondere bei der Lagerung ausfällungsfrei, besonders bevorzugt auch bei Lagerung unter 0 °C, insbesondere zwischen 0 °C und -7 °C.
- [0088] Die eingesetzten Konzentrate k\u00f6nnen einen vergleichsweise hohen Anteil an wassermischbaren, Hydroxyl-Gruppen tragenden, insbesondere geradkettigen organischen L\u00f6sungsmitteln mit einem Molekulargewicht von etwa 50 bis 200 und eine darin l\u00f6sliche Puffersubstanz enthalten. Bevorzugt liegt das Gewichtsverh\u00e4ltnis von Wasser zu dem organischen L\u00f6sungsmittel zwischen 15 : 85 und 50 : 50.
 - **[0089]** Die im Konzentrat eingesetzten Netzmittel können anionisch, kationisch oder nichtionisch sein. Bevorzugt sind nichtionische Netzmittel mit Polyalkylenoxid-Struktureinheiten.
 - **[0090]** 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, Alkaliphosphate und Triethanolamin bevorzugt und Alkalimetallcarbonate wie z. B. Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat besonders bevorzugt sind.
- [0091] Bei der Herstellung von sulfatarmen, die Farbentwicklersubstanz enthaltenden Konzentraten wird eine wässrige Lösung, die das Sulfat des Farbentwicklers und gegebenenfalls weitere Zusätze enthält, mit einer Alkalimetall-Base versetzt und anschließend kann durch Zugabe des organischen Lösungsmittels die Alkalimetallsulfatausfällung vervollständigt werden. Das Alkalimetallsulfat wird durch eine beliebige geeignete Trenntechnik, z. B. durch Filtrieren, abgetrennt.
- [0092] 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.

[0093] 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 und 111 bis 112 beschrieben.

[0094] Die folgenden Verarbeitungsfolgen sind besonders geeignet:

5

10

Farbentwickeln, Bleichfixieren, Wässern/Stabilisieren

Farbentwickeln, Bleichen, Fixieren, Wässern/Stabilisieren

Farbentwickeln, Bleichen, Bleichfixieren, Wässern/Stabilisieren

Farbentwickeln, Stoppen, Wässern, Bleichen, Wässern, Fixieren, Wässern/Stabilisieren

Farbentwickeln, Bleichfixieren, Fixieren, Wässern/Stabilisieren

Farbentwickeln, Bleichen, Bleichfixieren, Fixieren, Wässern/Stabilisieren

[0095] Das Mehrkammergebinde für eine Farbentwickler-Nachfülllösung kann auch ein drittes Konzentrat umfassen, das z.B. Oxidationsschutzmittel, Weißtöner mit Lösemitteln oder Stabilisatoren enthält.

[0096] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Entwicklung farbfotografischer Materialien, dadurch gekennzeichnet, dass zum Nachfüllen der Farbentwicklungschemikalien ein Mehrkammergebinde verwendet wird.

[0097] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines Mehrkammergebindes, dadurch gekennzeichnet, dass die Kammern des Gebindes einstückig durch ein Kunststoff-Extrusionsblasverfahren hergestellt werden, danach die unterschiedlichen Farbentwicklungschemikalien in die Kammern gefüllt werden und anschließend das Gebinde verschlossen wird.

[0098] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung des Mehrkammergebindes zum Nachfüllen eines Farbentwicklungstanks oder eines Farbentwickler-Regeneratortanks eines fotografischen Verarbeitungsgerätes.

[0099] Weitere bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

25

30

35

40

20

Beispiele

Durchführung der Verarbeitungsversuche

a) Verarbeitungsversuche mit ColornegativFilmen

[0100] In den folgenden Beispielen 2 bis 4 wurden handelsübliche Agfa Vista Filme 100, 200 und 400 verarbeitet, die einen Gesamt-Silbergehalt von ca. 3,5 bis 8 g Silber pro m² aufweisen und deren Silberhalogenidemulsionen überwiegend aus tafelförmigen Silberbromidiodidemulsionen mit einen Bromidgehalt von über 90 mol-% und einen lodidgehalt zwischen 1 und 10 mol-% bestehen. Die Verarbeitung wurde in einem Agfa Film-Minilab vom Typ MSC 101 durchgeführt, wobei das Minilab für jeden einzelnen Versuch wie folgt vorbereitet wurde.

[0101] Die Verarbeitungstanks (CD, BL, FX, SB) des zunächst vollständig entleerten (Verarbeitungs- und Regeneratortanks) Minilabs wurden mit einem Ansatz aus dem handelsüblichen Agfa MSC 101 Film-Tankkit (Prozess AP 72) angesetzt und die Regeneratorbehälter für das Bleich-, Fixier-, und Stabilisierbad aus dem handelsüblichen MSC 101 Film BL-R, MSC 101 Film FX-R und MSC 101 Film SB-R. Der Regeneratorbehälter für den Entwickler wurde, wie in den Beispielen beschrieben, gefüllt. Zur Bestimmung der Sensitometrie wurde bei Bedarf aus den jeweiligen Konzentraten der Regenerator angesetzt, um daraus dann folgendermaßen die Entwickler-Tanklösung herzustellen:

Für je 1 Liter Tanklösung:

45

750 ml des angesetzten Regenerators Zugabe von 40 ml 71/72 CD-Starter Mit 210 ml Wasser auf 1 Liter auffüllen

[0102] Um einen Handhabungsfehler des Bedienungspersonals zu simulieren, wurden die Ansätze in dem Entwickler-Regenerierbehälter nicht gerührt. Alle Tanklösungen und die restlichen Regeneratorlösungen wurden typgemäß hergestellt.

[0103] Die Regenerierquoten betrugen in allen Versuchen 22,5 ml pro 135-24 Film für den Farbentwickler, 5 ml pro 135-24 Film für das Bleichbad, 33 ml pro 135-24 Film für das Fixierbad und 40 ml pro 135-24 Film für das Stabilisierbad. [0104] Um den Prozess in einen Gleichgewichtszustand zu bringen, wurde jeweils eine bestimmte, in den Beispielen angegebene Menge der mit Standard-Motiven belichteten Colornegativ-Filme verarbeitet. Danach wurden Graustufenkeile, die durch einen Blau-, Grün- oder Rotfilter belichtet wurden, verarbeitet, um die Sensitometrie zu beurteilen. Diese Vorgehensweise wurde je nach Bedarf mehrmals wiederholt.

[0105] In Versuchen, bei denen nicht regeneriert wurde, wurde die Sensitometrie mit Hilfe der Graustufenkeile direkt im MSC 101 Filmminilab mit den in den Versuchen beschriebenen Tanklösungen bestimmt.

[0106] Für die erfindungsgemäßen Versuche wurde eine Zweikammerflasche gemäß den Fig. **1** und **2** bzw. eine analog aufgebaute Dreikammerflasche verwendet, die ebenfalls einen gemeinsamen Ausguss für die drei Kammern aufwies, wobei die Durchlassöffnungen am Ausguss Kreissegmente mit einem Winkel von jeweils 120° ausmachten. Beim Ausgießen wurde die Zweikammerflasche so gehalten, dass der den Ausguß teilende Verbindungssteg sowie dessen obere Abschlussfläche (3) horizontal ausgerichtet war. Bei der Dreikammerflasche hatte die Ausrichtung beim Ausgießen keinen beobachtbaren Einfluss auf die Versuchsergebnisse.

b) Verarbeitungsversuche mit Colornegativ-Papier

[0107] In dem folgenden Beispiel 6 wurde handelsübliches Colorpapier Agfa Typ 11 verarbeitet, wobei es sich um ein fotografisches Colornegativpapier für die Schnellverarbeitung handelt, das einen Gesamt-Silbergehalt von ca. 0,6 g Silber pro m² aufweist und dessen Silberhalogenidemulsionen zu über 95 mol-% aus kubischem Silberchlorid bestehen. Die Verarbeitung wurde in einem Agfa Minilab vom Typ MSC 101 durchgeführt, wobei das Minilab für jeden einzelnen Versuch wie folgt vorbereitet wurde.

[0108] Die Verarbeitungstanks des zunächst vollständig entleerten (Verarbeitungs- und Regeneratortanks) Minilabs wurden mit einem Ansatz aus dem handelsüblichen Agfa MSC 101 Papier-Tankkit (Prozess AP 94) angesetzt und die Regeneratorbehälter für das Bleichfixierbad und das Stabilisierbad aus dem handelsüblichen MSC 101 Paper BX-R und MSC 101 Paper SB-R. Der Regeneratorbehälter für den Entwickler wurde, wie in den Beispielen beschrieben, gefüllt.

Die Sensitometrie wurde mit Hilfe von Graustufenkeilen, die durch einen Blau-, Grün- oder Rotfilter belichtet wurden, direkt im MSC 101 Papierminilab mit den in den Versuchen beschriebenen Tanklösungen bestimmt.

[0109] Um einen Handhabungsfehler des Bedienungspersonals zu simulieren, wurden die Ansätze in dem Entwickler-Regenerierbehälter nicht gerührt. Alle Tanklösungen und die restlichen Regeneratorlösungen wurden typgemäß hergestellt.

[0110] Auch für die Papierverarbeitung wurden die vorstehend für die Filmverarbeitung beschriebenen Zwei- bzw. Dreikammerflaschen verwendet.

30 Beispiel 1

20

35

40

45

50

55

[0111] Mit diesem Versuch wurde die Durchmischung in dem Regeneratorbehälter eines Agfa MSC 101 (Filmteil) überprüft. Es muß dafür als Vorbereitung lediglich jeweils der Regeneratorbehälter für die Farbentwicklerlösung entleert werden. Eine Verarbeitung wurde nicht durchgeführt.

[0112] 1 Liter Konzentrat Teil A enthält

700 ml	Pottaschelösung, 50 Gew%ig
10 g	Kaliumbromid
50 g	DTPA
70 ml	Kalilauge, 45 Gew%ig

[0113] 1 Liter Konzentrat Teil B enthält

50 g Hydroxylammoniumsulfat

[0114] 1 Liter Konzentrat Teil C enthält

100 g CD 4 60 g Natriumdisulfit pH-Wert 4,0

Die pH-Einstellung erfolgt mit Kalilauge.

[0115] Zur Herstellung von 1 Liter gebrauchsfertiger Farbentwickler-Regeneratorlösung werden 60 ml Teil A, 60 ml Teil B und 60 ml Teil C benötigt.

[0116] Mit den obigen Konzentraten erfolgten zwei 10 Liter Ansätze in dem vorher jeweils vollständig entleerten Farbentwickler-Regeneratorbehälter eines Agfa MSC 101 Minilab. Dafür wurden jeweils 8,2 Liter Wasser vorgelegt

und die Konzentrate Teil A, Teil B und Teil C im ersten Versuch

a) nacheinander in der genannten Reihenfolge aus jeweils einer 750 ml Flasche mit jeweils 600 ml Flüssigkeitsvolumen zugegeben und

im zweiten Versuch

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

b) gleichzeitig aus einer Dreikammerflasche mit 3 x 600 ml Flüssigkeitsvolumen zugegeben,

wobei im Versuch b) die Konzentrate direkt hinter der Entnahmeöffnung in Kontakt geraten und die Kammern ein Volumen von jeweils ca. 700 ml aufweisen.

[0117] Um einen Handhabungsfehler des Bedienungspersonals zu simulieren, wurden die Ansätze in dem Farbentwickler-Regeneratorbehälter nicht gerührt. Aus den beiden Ansätzen wurden Proben in verschiedenen Höhen des Regeneratorbehälters entnommen und auf den Gehalt an Pottasche, Hydroxylammoniumsulfat (HAS) und CD 4 analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

		Vergleich	Erfindung
analysierter Bestandteil	Entnahmestelle	a) 3 einzelne Flaschen	b) Dreikammerflasche
Pottasche	oben	14,7 g/l	28,9 g/l
	mitte	87,0 g/l	36,5 g/l
	unten	43,6 g/l	34,2 g/l
HAS	oben	1,4 g/l	2,6 g/l
	mitte	2,1 g/l	2,9 g/l
	unten	5,7 g/l	3,3 g/l
CD 4	oben	1,8 g/l	4,9 g/l
	mitte	3,7 g/l	5,2 g/l
	unten	12,4 g/l	5,6 g/l

[0118] Aus den Ergebnissen ist deutlich zu erkennen, dass durch das gleichzeitige Zufließen der drei Konzentrate aus einer Dreikammerflasche überraschend eine wesentlich bessere Durchmischung des Ansatzes erfolgt, als bei der Verwendung von drei einzelnen Flaschen.

Beispiel 2

[0119] Um den Einfluss der Durchmischung auf das verarbeitete Material und die sensitometrischen Auswirkungen zu untersuchen, wurden die Versuche a) und b) aus Beispiel 1 wiederholt, diesmal jedoch wie unter "Durchführung der Verarbeitungsversuche" beschrieben. Da auf das bildmäßige Ergebnis die sensitometrischen Parameter Purpur-Empfindlichkeit und Gelbschleier Dmin den größten Einfluß ausüben, wurden diese Parameter in Abhängigkeit von der Anzahl der verarbeiteten Filme in dem MSC 101 Film-Minilab bestimmt.

[0120] Die Ergebnisse sind in den Tabelle 2 und 3 dargestellt.

Tabelle 2

	Vergleich	Erfindung		
Filmdurchsatz (Filme 135-24)	a) aus 3 Flaschen a 750 ml	b) aus Dreikammerflasche		
0	Relative pp-Empfindlichkeit			
(Frischansatz)	100	100		
200	127	108		
400	144	111		

Tabelle 2 (fortgesetzt)

	Vergleich	Erfindung
Filmdurchsatz (Filme 135-24)	a) aus 3 Flaschen a 750 ml	b) aus Dreikammerflasche
600	119	105
800	92	103
1200	86	101

[0121] Aus Tabelle 2 ist deutlich zu erkennen, dass im Verlauf der Filmverarbeitung eine deutliche pp-Empfindlichkeitsänderung auftritt, wenn der Regenerator aus den üblicherweise verwendeten 3 Flaschen angesetzt wird, während dieses Problem bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Dreikammerflasche überraschenderweise nicht auftritt.

Tabelle 3

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

	Vergleich	Erfindung
Filmdurchsatz	a) aus 3 Flaschen	b) aus Drei-
(Filme 135-24)	a 750 ml	kammerflasche
0	Gelb-Dmin	
(Frischansatz)	0,92	0,92
200	1,13	0,95
400	1,30 0,99	

Fortsetzung Tabelle 3:

	Vergleich	Erfindung
600	1,16	0,98
800	1,14	0,97

Fortsetzung Tabelle 3:

	Vergleich	Erfindung
600	1,16	0,98
800	1,14	0,97
1200	1,03	0,96

[0122] Aus Tabelle 3 ist deutlich zu erkennen, dass im Verlauf der Filmverarbeitung ein deutlicher Anstieg des Gelbschleiers auftritt, wenn der Regenerator aus den üblicherweise verwendeten 3 Flaschen angesetzt wird, während dieses Problem bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Dreikammerflasche überraschenderweise nicht auftritt.

Beispiel 3

5

10

15

20

25

30

35

40

[0123] Von den Konzentraten aus Beispiel 1 wurden jeweils 600 ml der Teile A, B und C

- a) zusammen in eine Flasche gefüllt sowie
- b) in eine Dreikammerflasche gefüllt,

die zum Ansatz von je 10 L Regenerator verwendet werden sollten. Dafür wurden jeweils 600 ml Teil A, B und C benötigt. Für die Konzentrate der Dreikammerflasche wurde eine 3 mal 700 ml Flasche und für das einteilige Farbentwicklerkonzentrat eine 2 L Flasche verwendet.

Die Flaschen wurden

- 1. im Warmen bei 60 °C im Heizschrank und
- 2. im Kühlen bei 5 °C im Kühlschrank gelagert.

[0124] Die Lagerung bei 60 °C wurde so durchgeführt, dass die 2 L Flasche und die 3 mal 700 ml Flasche 2 Wochen bei 60 °C gelagert wurden. Danach wurde das Aussehen, die Analysenwerte von HAS und Sulfit sowie die Sensitometrie gegenüber frischen Proben verglichen. Die sensitometrische Bestimmung erfolgte nach der Verarbeitung mit einem MSC 101. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

Tabolio T					
		Vergleich		Erl	findung
Bewertung	Ergebnis	2 L	Flasche	3 mal 70	0 ml Flasche
		frisch	gelagert	frisch	gelagert
Aussehen	Teil A	gelblich	dunkel violett	farblos	unverändert
	Teil B			farblos	unverändert
	Teil C			gelblich	unverändert
Analyse	HAS	16,3 g/l	0 g/l	49,8 g/l	49,4 g/l
	Sulfit	16,5 g/l	0 g/l	50,2 g/l	49,7 g/l
Sensitometrie	Dmin gelb	0,92	1,27	0,91	0,93

[0125] Aus Tabelle 4 ist deutlich zu erkennen, daß der Entwickler in der 2 L Flasche bei Warmlagerung völlig instabil ist, während der Entwickler in der Dreikammerflasche keine Veränderung zeigt.

[0126] Die Lagerung bei - 5 °C wurde so durchgeführt, dass die 2 L Flasche und die 3 mal 700 ml Dreikammerflasche 2 Wochen bei - 5 °C gelagert wurden. Das Ergebnis nach Lagerung ist in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5

		Vergleich	Erfindung
Bewertung	Ergebnis	2 L Flasche	3 mal 700 ml Flasche
		gelagert	gelagert
Aussehen	Teil A	Ausfällungen	ohne Ausfällungen
	Teil B		ohne Ausfällungen
	Teil C		ohne Ausfällungen

[0127] Aus Tabelle 5 ist deutlich zu erkennen, dass der Entwickler in der 2 L Flasche bei Kühllagerung Ausfällungen zeigt, während der Entwickler in der 3 mal 700 ml Dreikammerflasche keine Veränderung zeigt.

Beispiel 4

[0128] Es wurde ein zweiteiliges Farbentwicklerkonzentrat ohne HAS und mit mehr Sulfit somit mit HADS hergestellt:

17

45

50

50

1 Liter Konzentrat Teil A enthält

5

10

15

20

30

35

40

45

50

700 ml	Pottaschelösung, 50 Gew%ig
10 g	Kaliumbromid
10 g	HADS
50 g	DTPA
70 ml	Kalilauge, 45 Gew%ig

1 Liter Konzentrat Teil B enthält

100 g CD 4
90 g Natriumdisulfit
pH-Wert 4,0

Die pH-Einstellung erfolgt mit Kalilauge.

[0129] Es wurden jeweils 600 ml der Teile A und B

- a) zusammen in eine Flasche gefüllt sowie
- b) in eine Zweikammerflasche gefüllt,

die zum Ansatz von je 10 L Regenerator verwendet werden sollten. Dafür werden jeweils 600 ml Teil A und 600 ml Teil B benötigt. Für die Konzentrate der Zweikammerflasche wurde eine 2 mal 700 ml Flasche und für das einteilige Farbentwicklerkonzentrat eine 1,25 L Flasche verwendet.

Die Flaschen wurden

- 1. im Warmen bei 60 °C im Heizschrank und
- 2. im Kühlen bei 5 °C im Kühlschrank gelagert.

[0130] Die Lagerung bei 60 °C wurde so durchgeführt, dass die 1,25 L Flasche und die 2 mal 700 ml Flasche 2 Wochen bei 60 °C gelagert wurden. Danach wurde das Aussehen, die Analysenwerte von Sulfit sowie die Sensitometrie gegenüber frischen Proben verglichen. Die sensitometrische Bestimmung erfolgte nach der Verarbeitung mit einem MSC 101. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6

		Vergleich		Er	findung
Bewertung	Ergebnis	1,25 L Flasche		2 mal 70	0 ml Flasche
		frisch	gelagert	frisch	gelagert
Aussehen Farbe	Teil A	gelblich	dunkel violett	farblos	unverändert
	Teil B			gelblich	unverändert
Analyse	Sulfit	25,1 g/l	14,8 g/l	75,6 g/l	73,2 g/l
Sensitometrie	Dmin gelb	0,91	1,23	0,92	0,95

[0131] Aus Tabelle 6 ist deutlich zu erkennen, dass der Entwickler in der 1,25 L Flasche bei Warmlagerung instabil ist, während der Entwickler in der Zweikammerflasche keine Veränderung zeigt.

[0132] Die Lagerung bei - 5 °C wurde so durchgeführt, dass die 1,25 L Flasche und die 2 mal 700 ml Flaschen 2 Wochen bei - 5 °C gelagert wurden. Das Ergebnis nach Lagerung ist in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7

		Vergleich	Erfindung
Bewertung	Ergebnis	1,25 L Flasche	2 mal 700 ml Flasche
		gelagert	gelagert
Aussehen	Teil A	Ausfällungen	ohne Ausfällungen
	Teil B		ohne Ausfällungen

10

15

5

[0133] Der Entwickler in der 1,25 L Flasche zeigt bei Kühllagerung Ausfällungen, während der Entwickler in der Zweikammerflasche keine Veränderung zeigt.

Beispiel 5

[0134] Ein zweiteiliges Farbentwicklerkonzentrat für die Papierentwicklung wurde hergestellt.

[0135] Folgende Konzentrate wurden angesetzt:

1 Liter Konzentrat Teil A enthält

20

25

30

35

40

45

50 ml Polyglykol P 400
80 g HADS
80 ml Diethylhydroxylamin, 85 Gew.-%ig
20 g Tinopal SFP (Weißtöner der Firma CIBA)
100 g CD 3-Base
pH-Wert 4

Die pH-Einstellung erfolgt mit Salzsäure

1 Liter Konzentrat Teil B enthält

120 ml	Kalilauge, 45 Gew%ig
50 g	EDTA
750 ml	Pottaschelösung, 50 Gew%ig

[0136] Von den Konzentraten wurden jeweils 500 ml der Teile A und B

- a) zusammen in eine Flasche gefüllt sowie
- b) in eine Zweikammerflasche gefüllt,

die zum Ansatz von je 10 L Regenerator verwendet werden sollten. Dafür werden jeweils 500 ml Teil A und 500 ml Teil B benötigt. Für die Konzentrate der Zweikammerflasche wurde eine 2 mal 500 ml Flasche und für das einteilige Farbentwicklerkonzentrat eine 1 L Flasche verwendet.

[0137] Die Flaschen wurden 2 Wochen im Kühlen bei - 5 °C im Kühlschrank gelagert, das Ergebnis nach Lagerung ist in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8

50

Bewertung	Ergebnis	Vergleich	Erfindung
		1 L Flasche	2 mal 500 ml Flasche
Aussehen	Teil A	Ausfällungen	ohne Ausfällungen
	Teil B		ohne Ausfällungen

55

[0138] Der Entwickler in der 1 L Flasche zeigt bei Kühllagerung Ausfällungen, während der Entwickler in der 2 mal 500 ml Flasche keine Veränderung zeigt.

[0139] Wenn im Konzentrat Teil A statt der CD 3-Base das CD 3-Sesquisulfat eingesetzt wird, treten beim Zusam-

mengießen der beiden Teilkonzentrate in der 1 Liter Flasche ohne Lagerung bereits Ausfällungen auf, während in der 2 mal 500 ml Flasche auch bei Kühllagerung keine Ausfällung auftritt.

Beispiel 6

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

[0140] Für einen Vergleich zwischen ein-, zwei- und dreiteiligen CD-Konzentraten wurden die folgende Konzentrate angesetzt:

- 1. Einteiliger Farbentwickler
 - 1 Liter Konzentrat enthält

500 ml	Diethylenglykol			
44 ml	Diethylhydroxylamin (DEHA), 87 Gew%ig			
35 g	CD 3-Base			
5 g	Blankophor REU			
6 g	EDTA			
230	ml Pottaschelösung, 50 Gew%ig			
pH-Wert	13			
pH-Ein:	stellung erfolgt mit Kalilauge.			

2. Zweiteiliger Farbentwickler

1 Liter Konzentrat Teil A enthält

150 g	Caprolactam
114 ml	Diethylhydroxylamin, 87 Gew%ig
20 g	Blankophor REU (Weißtöner der Firma BAYER)
150 g	CD 3
pH-Wert	3,5
Die Ei	nstellung erfolgt mit Schwefelsäure

1 Liter Konzentrat Teil B enthält

250 ml	Kalilauge, 45 Gew%ig
70 g	EDTA
650 ml	Pottaschelösung, 50 Gew%ig

3. Dreiteiliger Farbentwickler

1 Liter Konzentrat Teil A enthält

250 ml	Triethanolamin
143 ml	Diethylhydroxylamin, 87 Gew%ig
20 g	Blankophor REU (Weißtöner der Firma BAYER)
pH-Wert	3,5
Die Ei	instellung erfolgt mit Schwefelsäure

1 Liter Konzentrat Teil B enthält

190 g	CD 3
4 g	Natriumdisulfit

1 Liter Konzentrat Teil C enthält

260 ml	Kalilauge, 45 Gew%ig
	, .taa.g., .e e e /e.g

(fortgesetzt)

90 g	EDTA
700 ml	Pottaschelösung, 50 Gew%ig

5

[0141] Zur Herstellung von 1 Liter gebrauchsfertiger Farbentwickler-Regeneratorlösung werden für den Einteiler 130 ml, für den Zweiteiler 50 ml Teil A und 50 ml Teil B sowie für den Dreiteiler 40 ml Teil A, 40 ml Teil B und 40 ml Teil C benötigt.

[0142] Die Konzentrate wurden so konfektioniert, dass jeweils 10 L Regenerator angesetzt werden. Der Einteiler wurde in einer 1300 ml Flasche abgefüllt, der Zweiteiler in einer 2 mal 700 ml Zweikammerflasche und der Dreiteiler in einer 3 mal 500 ml Dreikammerflasche. Nach Ansatz aus den Konzentraten enthalten die gebrauchsfertigen Regeneratoren vergleichbare Wirkstoffmengen.

[0143] Die Flaschen wurden 2 Wochen bei 60 °C gelagert. Das Aussehen, die Analysenwerte von DEHA sowie die Sensitometrie wurden gegenüber frischen Proben verglichen. Die sensitometrische Bestimmung erfolgte nach der Verabeitung mit einem MSC 101. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 aufgeführt.

_			_
Та	hΔ	ماا	С

Erfindung

2 mal 700 ml Flasche

gelagert

unverändert

unverändert

89,2 g/l

0,103

frisch

gelblich

farblos

89,6 g/l

0,102

Erfindung

3 mal 500 ml Flasche

gelagert

unverändert

unverändert

unverändert

112,1 g/l

0,100

frisch

gelblich

gelblich

farblos

112,3 g/l

0,099

Vergleich

1300 ml Flasche

frisch

hell gelb

34,5 g/l

0,101

20

15

-

25

30

[0144] Aus Tabelle 9 ist zu erkennen, dass der einteilige Entwickler in der 1300 ml Flasche bei Warmlagerung farblich nachdunkelt und einen erhöhten Gelbschleier zeigt. Die beiden Entwickler in den Mehrkammerflaschen zeigen dagegen keine Veränderung.

gelagert

dunkelgelb

28,1 g/l

0,117

35

40

45

Patentansprüche

Bewertung

Aussehen

Analyse

Sensitometrie

Ergebnis

Teil A

Teil B

Teil C

DEHA

Dmin gelb

- 1. Gebinde zum Aufbewahren von fotografischen Farbentwicklungskonzentraten und zum Einfüllen der Farbentwicklungskonzentrate in einen Tank eines Verarbeitungsgerätes, wobei das Gebinde wenigstens zwei unterschiedliche Chemikalien räumlich getrennt in Kammern enthält, dadurch gekennzeichnet, dass das Gebinde so ausgeführt ist, dass die unterschiedlichen Chemikalien vor dem Einfüllen in den Tank innerhalb des Gebindes miteinander in Kontakt gebracht werden und/oder während des Einfüllens in den Tank miteinander in Kontakt gebracht werden.
- 2. Gebinde nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die unterschiedlichen Chemikalien während des Einfüllens in den Tank innerhalb des Gebindes miteinander in Kontakt gebracht werden.
- **3.** Gebinde nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die unterschiedlichen Chemikalien während des Einfüllens in den Tank unmittelbar an der Entnahmeöffnung in Kontakt gebracht werden.
- **4.** Gebinde nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** wenigstens zwei Kammern eine gemeinsame verschließbare Entnahme-Öffnung besitzen.
 - **5.** Gebinde nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** alle Kammern eine gemeinsame verschließbare Entnahme-Öffnung besitzen.
- 6. Gebinde nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens zwei Kammern separate Öffnungen aufweisen, die mit einem Adapter zu einer Entnahmeöffnung verbunden sind.

- 7. Gebinde nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** das Gebinde nur einen Verschluß aufweist, der alle Kammern verschließt.
- Gebinde nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Verschluß um einen Schraubverschluß handelt.
 - **9.** Gebinde nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** wenigstens eine Entnahmeöffnung mit einer Folie versiegelt oder mit einer Dichtscheibe abgedichtet ist.
- 10. Gebinde nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es aus Kunststoff besteht.

5

20

25

30

35

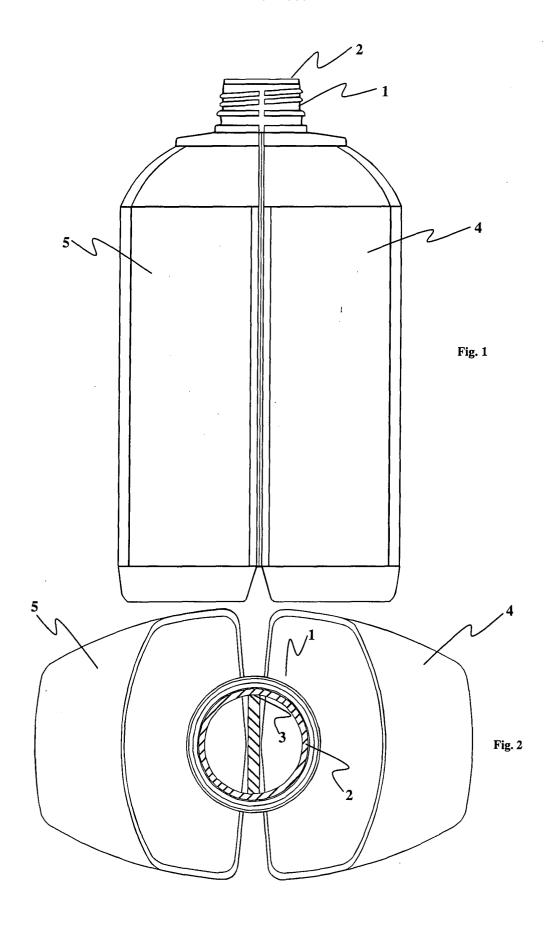
40

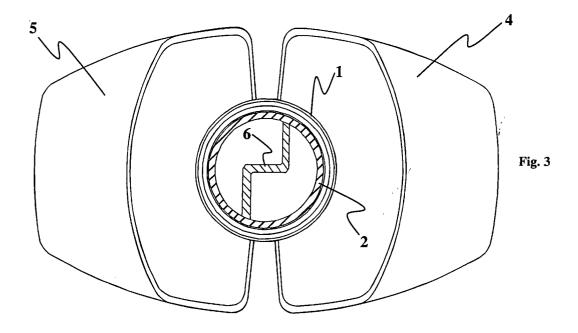
45

50

55

- **11.** Gebinde nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** es die Chemikalien für ein zweioder dreiteiliges Farbentwicklerkonzentrat enthält.
- 15 **12.** Gebinde nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** es als Farbentwicklersubstanz 4-(N-Ethyl-N-2-methylsulfonylaminoethyl)-2-methyl-phenylendiaminsesquisulfat (CD-3) oder 4-(N-Ethyl-N-2-hydroxyethyl)-2-methylphenylendiaminsulfat (CD-4) enthält.
 - **13.** Verfahren zur Verarbeitung farbfotografischer Materialien, **dadurch gekennzeichnet, dass** zum Nachfüllen der Farbentwicklungschemikalien ein Gebinde nach einem der Ansprüche 1 bis 12 verwendet wird.
 - 14. Verfahren zur Herstellung des Gebindes nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Kammern des Gebindes einstückig durch ein Kunststoff-Extrusionsblasverfahren hergestellt werden, danach die unterschiedlichen Farbentwicklungschemikalien in die Kammern gefüllt werden und anschließend das Gebinde verschlossen wird.
 - **15.** Verwendung des Gebindes nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zum Nachfüllen eines Farbentwicklungstanks oder eines Farbentwickler-Regeneratortanks eines fotografischen Verarbeitungsgerätes.







EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 04 02 9866

	EINSCHLÄGIGE	DOKUMEN.	TE	_	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokum der maßgeblicher		soweit erforderlich,	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.7)
X	PATENT ABSTRACTS OF Bd. 017, Nr. 008 (M 7. Januar 1993 (199 -& JP 04 239474 A (LTD), 27. August 19 * Zusammenfassung *	1-1350), 93-01-07) FUJI PHOTO 992 (1992-08	FILM CO 3-27)	1-15	B65D81/32 B29C49/04 G03C5/26
X	PATENT ABSTRACTS OF Bd. 017, Nr. 008 (M 7. Januar 1993 (199 -& JP 04 239473 A (LTD), 27. August 19 * Zusammenfassung *	1-1350), 93-01-07) FUJI PHOTO 992 (1992-08		1-5,7,8, 10-13,15	
Х	EP 1 153 881 A (THE COMPANY) 14. Novemb * Absätze [0004], Abbildung 7 *	er 2001 (20	901-11-14)	1-8,10	
A	DE 79 01 353 U1 (MA 12. April 1979 (197 * Seite 5, Zeile 4	9-04-12)	5040 BRUEHL)	9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vo	rliegende Recherchenbericht wu	rde für alle Patenta	ansprüche erstellt		
	Recherchenort	Abschlui	3datum der Recherche		Prüfer
	Den Haag	18.	April 2005	Sun	dell, 0
X : von Y : von ande A : tech O : nich	ATEGORIE DER GENANNTEN DOK besonderer Bedeutung allein betrach besonderer Bedeutung in Verbindung eren Veröffentlichung derselben Kateg nologischer Hintergrund tschriftliche Offenbarung schenliteratur	tet mit einer	E : älteres Patentdol nach dem Anmeld D : in der Anmeldun L : aus anderen Grü	kument, das jedoc dedatum veröffen g angeführtes Dok nden angeführtes	licht worden ist rument

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 04 02 9866

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.

18-04-2005

	Recherchenbericht hrtes Patentdokum		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichun
JP	04239474	Α	27-08-1992	KEIN	NE	
JP	04239473	Α	27-08-1992	KEIN	VE	
EP	1153881	A	14-11-2001	EP AU BR CA CN CZ JP MX WO US	1153881 A1 6113601 A 0110502 A 2405540 A1 1438966 A 20023508 A3 2003532598 T PA02010845 A 0185595 A1 2004069803 A1 2002030063 A1	14-11-20 20-11-20 11-01-20 15-11-20 27-08-20 12-03-20 05-11-20 27-03-20 15-11-20 14-03-20
DE	 7901353	 U1	 12-04-1979	KEIN	 VE	

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

26

EPO FORM P0461