

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 501 232 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
14.08.1996 Patentblatt 1996/33

(51) Int Cl.⁶: **G03D 3/06**, G03D 3/02

(21) Anmeldenummer: **92102369.3**

(22) Anmeldetag: **13.02.1992**

(54) Verfahren zur Verarbeitung fotografischer Materialien

Method for the treatment of photographic materials

Méthode de traitement de matériaux photographiques

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

(30) Priorität: **26.02.1991 DE 4105917**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.09.1992 Patentblatt 1992/36

(73) Patentinhaber: **Agfa-Gevaert AG**
D-51373 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• **Wernicke, Ubbo, Dr.**
W-5064 Rösrath-Kleineichen (DE)

- **Osegowitsch, Viktor, Dipl.-Ing.**
W-8028 Taufkirchen (DE)
- **Hehn, Wilfried**
W-8000 München 81 (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 415 172 CH-A- 250 672
DE-A- 3 928 331 DE-A- 4 011 613
US-A- 4 148 576

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 9**
(P-811) 11. Januar 1989 ; & JP-A-63 216 050

EP 0 501 232 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Fotografische Verarbeitungsverfahren werden üblicherweise kontinuierlich durchgeführt. Dazu ist es erforderlich, daß die fotografischen Verarbeitungsbäder, beispielsweise Entwicklungsbäder, Bleichbäder, Fixierbäder, Stoppbäder, Stabilisierbäder oder Bleichfixierbäder ständig entsprechend der Menge des zu verarbeitenden fotografischen Materials regeneriert werden, damit stets die gewünschte Konzentration an Verarbeitungsschritten Chemikalien erhalten bleibt. Da bei den meisten fotografischen Verarbeitungsschritten Chemikalien aus dem Material oder aus dem Verarbeitungsbad freigesetzt werden, die bei Anreicherung sich störend bemerkbar machen können, wird die Regenerierlösung in einer Menge zugesetzt, die größer ist als die, die das Material ohnehin aus dem Bad transportiert, so daß ein Überlauf entsteht. Dieser Überlauf wird aus ökonomischen und ökologischen Gründen gesammelt, gereinigt, chemisch aufbereitet und dem System erneut zugeführt.

Um die Chemikalienverluste möglichst gering zu halten, gehört es zum Stand der Technik, daß das Fotomaterial, bevor es den Chemikaliertank verläßt, von anhaftender Flüssigkeit befreit wird. Man verwendet dazu unterschiedliche Methoden, z.B. einseitig oder beidseitig aufliegende Gummilippen ("Abstreifer"), eine Vakuumabsaugung oder eine Druckluftabblassung. Alle drei Verfahren haben auch bei optimaler Einstellung und geometrischer Anpassung einen Wirkungsgrad von höchstens 50 bis 70 %. Bei keinem der genannten Verfahren werden die Chemikalien, die sich nicht auf der Oberfläche des Materials sondern in den Emulsionsschichten befinden, entfernt oder von der Verschleppung zurückgehalten.

Hier treten demnach nennenswerte Verluste an Chemikalien auf, die erst bei den nachfolgenden Wässerungsstufen aus dem Material entfernt werden und dabei in das Abwasser gelangen.

Aufgabe der Erfindung war es, diese Verluste möglichst quantitativ zu verhindern und somit ein nahezu vollständiges Recycling fotografischer Verarbeitungsbäder zu ermöglichen.

Aus DE-A-4 011 613 ist es bekannt, die aus den Chemikalienbädern verschleppten Chemikalien durch eine nachgeschaltete Wässerung in einem Mehrkammersystem aufzufangen und die sich in bestimmten Kammern anreichende Flüssigkeit durch Umkehrosmose oder Eindampfung aufzukonzentrieren und danach dem Kreislauf wieder zuzuführen. Dieses Verfahren ist verfahrenstechnisch und apparativ aufwendig und wenig effizient, da der Ablauf der chemikalienbeladenen Wässerung immer aus der mittleren von drei oder fünf Kammern erfolgt.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird nun so gelöst, ohne daß sich die Nachteile des zuvor behandelten Standes der Technik ergeben, daß man das fotografische Material im Anschluß an das Behandlungsbad durch eine ansteigende Kammer, die das fotografische

Material eng umschließt, von unten nach oben führt und von oben her mit Wasser beaufschlagt, das der Schwerkraft entsprechend dem Lauf des fotografischen Materials entgegenströmt. Die Kammer, im Idealfall ein der Geometrie des fotografischen Materials im Querschnitt angepaßtes Rohr, das vorzugsweise senkrecht angeordnet ist, endet kurz über der Behandlungsflüssigkeit.

Aus der gemäß Art. 54(3) EPÜ Anmeldung EP-A-0 415 172 ist ein Gegenstromverfahren für die Schlußbehandlung von photographischem Endlosmaterial bekannt, bei dem jedoch die Kammer in das Behandlungsbad hineinreicht.

Pro m² in der Kammer befindlichen Material weist diese ein Volumen von 1000 bis 5000 cm³ auf. Die ansteigende Kammer hat vorzugsweise über ihre Länge stets den gleichen Querschnitt; ihre Länge ist so an die Transportgeschwindigkeit des Materials anzupassen, daß sich eine Verweilzeit innerhalb der Kammer von 6 bis 60s ergibt. Bei einer Geschwindigkeit von 1 m/min sollte die Kammer eine Länge zwischen 10 und 100 cm besitzen.

Bei schneller laufender Maschine und bei einer zur Verfügung stehenden Raumhöhe, die ein Kammer in der erforderlichen Länge nicht zuläßt, kann die Kammer gestaffelt sein und sich neben dem die Verarbeitungschemikalien enthaltenden Tank befinden, wobei das verwendete Wasser durch Pumpen wieder auf das erforderliche Niveau gebracht wird.

In einer vereinfachten Ausführungsform, die aber dennoch zuverlässig die gestellte Aufgabe erfüllt, kann auf die Seitenwände der Kammer, die den Kanten der Materialbahn am nächsten kommen, verzichtet werden. Damit gestaltet sich das Einfächeln besonders einfach. Durch die Belegung der beiden verbleibenden Wände z.B. mit einem Schaumstoff besteht keine Gefahr, daß das aufgebrachte Wasser seitlich aus der nun offenen Kammer austritt, da es durch die Oberflächenspannung bzw. die Kapillarkräfte innerhalb der Kammer gehalten wird.

Erfindungsgemäß gelangt das nun mit Chemikalien beladene Wasser aus der Kammer in den Chemikaliertank, über dem sie angeordnet ist. Die dadurch bedingte Verdünnung des Chemikalienbades wird ausgeglichen, indem man die zur Regenerierung des Bades benötigten Chemikalien in möglichst konzentrierter Form als Flüssigkonzentrat oder sogar als Feststoff zugibt. Weiterhin kann die Verdünnung dadurch ausgeglichen werden, daß das Chemikalienbad selbst permanent an eine Konzentrierungseinheit, z.B. eine Verdampfeinheit, eine Umkehrosmose oder eine Ultrafiltration, angeschlossen ist, durch die ständig ein Teil des Chemikalienbades geführt wird.

Die Innenseiten der Wässerungskammer sind vorteilhafterweise mit einem Material ausgekleidet, das die Oberfläche des fotografischen Materials nicht schädigt, beispielsweise mit Schaumstoff, Polyamidplüsch, Polyamidnetz, Polypropylenplüsch, Polypropylentuch, Edelstahlnetz oder feinst durchbrochenes Edelstahlblech.

Die ausgekleidete Oberfläche ist vorzugsweise der Emulsionsschichtseite des Materials zugewandt. Der Zwischenraum zwischen diesen Auskleidungsmaterialien und der Kammerwand kann durch kapillaraktive Substanzen wie Cellulosefasern oder Silikagel ausgefüllt sein.

Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet mit ausgezeichneter Effizienz, wenn pro m² fotografisches Material mit einer Emulsionsschicht von 10 µm mit 10 bis 400 ml Wasser, vorzugsweise 50 bis 200 ml Wasser und insbesondere 75 bis 150 ml Wasser, befeuchtet wird. Für Fotomaterialien mit anderen Schichtdicken ändert sich der Wert entsprechend.

Beispiel 1

10 m² eines üblichen Colornegativpapiers wurden bildmäßig belichtet, entwickelt, gebleicht und fixiert, wobei zwischen Entwickeln und Bleichen ein Stopbad und eine erste Wässerung, zwischen Bleichen und Fixieren eine zweite Wässerung und nach dem Fixieren eine dritte Wässerung vorgesehen waren. Das verwendete Bleichbad wies dabei eine Konzentration von 112 g des Eisenammoniumkomplexsalzes der Ethylendiamintetraessigsäure (NH₄-Fe-EDTA) auf. Nach dem Bleichbad wurde das Material wie üblich mit Gummilippen abgestreift. In Abänderung des üblichen Verfahrens durchlief das Colorpapier nach dem Bleichbad einen Wässerungstank mit 8 l Inhalt, der während der Verarbeitung keine Frischwasserzufuhr erfuhr. Nach Verarbeitung der 10 m² Colornegativpapier wurde die Konzentration an NH₄-Fe-EDTA in dieser Wässerungsstufe bestimmt und daraus auf die Wirksamkeit der Abstreiferlippen geschlossen.

Analytisch wurde eine Konzentration von 8,2 g NH₄-Fe-EDTA/l bestimmt.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

Es wurde wie im Beispiel 1 verfahren, jedoch mit dem Unterschied, daß das 8,9 cm breite Fotomaterial nach Passieren des Bleichbadtanks und der Gummilippen durch ein 60 cm langes Rohr mit einer lichten Weite von 3 mm, und einer Breite von 10 cm, das mit einem Polypropylen Gewebe ausgekleidet war, mit einer Geschwindigkeit von 1 m/min geführt wurde. Das Rohr war senkrecht über dem Bleichbad angebracht und tauchte in das Bleichbad nicht ein. Der Abstand zum Bleichbad betrug 5 cm. Am oberen Ende des Rohres wurde pro m² Colorpapier eine Menge von 70 ml Wasser aufgegeben. Nach dieser Passage durchlief das Papier wiederum den Wässerungstank mit 8 l Inhalt, der nicht mit Frischwasser ergänzt wurde. Nach Verarbeitung von 10 m² Papier wurde analytisch in dieser Wässerung erneut die Konzentration an NH₄-Fe-EDTA bestimmt: 410 mg/l. Das erfindungsgemäße Verfahren ist somit 20mal effektiver als der konventionelle Abstreifer.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

Es wird wie im Beispiel 2 verfahren, jedoch mit dem Unterschied, daß das 8,9 cm breite Fotomaterial zwischen zwei parallel angeordneten Platten von 60 cm Länge und 10 cm Breite durchgeführt wird. Die Platten sind jeweils auf der dem Fotomaterial zugewandten Seite mit Schaumstoff von 1,5 mm Dicke ausgekleidet. Das Material liegt an beiden Platten bzw. am Schaumstoff an.

Wie im Beispiel 2 wurde die Effizienz der Kammer über die Konzentration an NH₄Fe EDTA in der nachfolgenden Wässerung bestimmt: 470 mg/l.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung eines fotografischen Materials mit einem Bad, das wenigstens eine Verarbeitungskemikalie enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man das fotografische Material im Anschluß an das Behandlungsbad durch eine ansteigende Kammer, die das fotografische Material eng umschließt, von unten nach oben führt und von oben her mit Wasser beaufschlagt, das der Schwerkraft entsprechend dem Lauf des fotografischen Materials entgegenströmt, wobei die ansteigende Kammer kurz über der Behandlungsflüssigkeit endet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kammer pro m² darin befindliches Material ein Volumen von 1000 bis 5000 cm³ hat.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kammer über ihre Länge stets den gleichen Querschnitt hat und die Länge so an die Transportgeschwindigkeit des Materials angepaßt ist, daß sich eine Verweilzeit innerhalb der Kammer von 6 bis 60 s ergibt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß pro m² fotografisches Material 10 bis 400 ml Wasser in der Kammer auf das fotografische Material aufgebracht werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Seitenwände der Kammer in Nachbarschaft zu den Kanten des Materials fehlen.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasser nach Passieren der Kammer in das Chemikalienbad, mit dem das Fotomaterial behandelt wurde, läuft und die dadurch erzeugte Verdünnung des Chemikalienbades durch Aufkonzentrieren des Bades wieder ausgeglichen wird.

Claims

1. Process for the treatment of a photographic material with a bath which contains at least one processing chemical, characterised in that, after the treatment bath, the photographic material is guided upwards through an upwardly sloping compartment, which closely surrounds the photographic material, and is washed from above with water which, under the effect of gravity, flows countercurrently relative to the motion of the photographic material, wherein the upwardly sloping compartment finishes just above the treatment fluid.

2. Process according to claim 1, characterised in that the compartment has a volume of 1000 to 5000 cm³ per m² of material located therein.

3. Process according to claim 1, characterised in that the compartment has a constant cross-section over its length and the length is adapted to the conveying speed of the material in such a manner that a residence time in the compartment of 6 to 60 s is achieved.

4. Process according to claim 1, characterised in that, per m² of photographic material, 10 to 400 ml of water are applied onto the photographic material in the compartment.

5. Process according to claim 1, characterised in that the side walls of the compartment adjacent to the edges of the material are missing.

6. Process according to claim 1, characterised in that, after passing through the compartment, the water runs into the chemical bath with which the photographic material was treated and the resultant dilution of the chemical bath is offset by concentrating the bath.

par mètre carré de matériau qui s'y trouve.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la chambre a toujours la même section droite sur sa longueur et la longueur est adaptée à la vitesse de transport du matériau de telle manière qu'il en résulte un temps de séjour à l'intérieur de la chambre de 6 à 60 s.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que 10 à 400 ml d'eau sont appliqués dans la chambre sur le matériau photographique par mètre carré de matériau photographique.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les parois latérales de la chambre sont absentes à proximité des bords du matériau.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'eau, après avoir traversé la chambre, s'écoule dans le bain de produits chimiques avec lequel le matériau photographique a été traité et la dilution du bain de produits chimiques qui en résulte est compensée par concentration du bain.

Revendications

1. Procédé pour traiter un matériau photographique avec un bain qui contient au moins un produit chimique de traitement, caractérisé en ce qu'à la suite du bain de traitement, on fait passer de bas en haut le matériau photographique dans une chambre montante qui entoure étroitement le matériau photographique et on l'expose par en haut à de l'eau qui s'écoule en sens inverse du matériau photographique conformément à la force de pesanteur, la chambre montante se terminant à peu de distance au-dessus du liquide de traitement.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la chambre a un volume de 1 000 à 5 000 cm³