

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer: **0 178 539**
B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45)

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
16.12.87

(51)

Int. Cl.⁴: **G 03 C 5/35**

(21)

Anmeldenummer: **85112490.9**

(22)

Anmeldetag: **03.10.85**

(54)

Verfahren zur Aufbereitung von gebrauchten Entwicklern.

(30)

Priorität: **13.10.84 DE 3437631**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.04.86 Patentblatt 86/17

(45)

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
16.12.87 Patentblatt 87/51

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT

(56)

Entgegenhaltungen:
DE-A-1 054 715
FR-A-2 388 308

PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 6, Nr. 22 (P-101) 900, 9. Februar 1982
DERWENT JAPANESE PATENTS REPORT, Derwent Publications, Section Chemical, Band 81, Nr. 30, J8-G, Seite 3, 21. August 1981

(73)

Patentinhaber: **Agfa- Gevaert AG, Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

(72)

Erfinder: **Wernicke, Ubbo, Dr., An der Schranz 2, D-5000 Koeln 60 (DE)**
Erfinder: **Meckl, Heinz, Dr., Am Katterbach 54, D-5060 Bergisch Gladbach 2 (DE)**
Erfinder: **Donner, Hans- Günter, Buschweg 19, D-5068 Odenthal (DE)**
Erfinder: **Frosch, Jürgen, Dr., An der Dingbank 21, D-5090 Leverkusen (DE)**

EP 0 178 539 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung von gebrauchten Entwicklern, die für die Entwicklung von fotografischen Materialien mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht verwendet wurden.

5 Zur Aufbereitung von gebrauchten fotografischen Entwicklern müssen die bei der Verarbeitung von fotografischen Materialien in diesen Bädern verbrauchten bzw. ausgeschleppten Substanzen dem gebrauchten Entwickler wieder zugesetzt werden. Es genügt aber nicht, das ausgeschleppte Volumen an Lösung zu ergänzen und die verbrauchten Substanzen (z. B. Entwicklersubstanz) zuzusetzen, sondern es müssen zusätzlich die bei der Entwicklung des fotografischen Materials freigesetzten Bromid- und Jodidionen aus dem
10 Entwickler entfernt werden. Bei mehrfacher Aufbereitung des Entwicklers würde sonst die Bromid- und Jodidionenkonzentration ständig zunehmen und den Entwickler unbrauchbar machen.

Es ist bereits bekannt, Bromid- und Jodidionen mit stark basischen Anionenaustauschern aus Lösungen zu entfernen. Es ist weiterhin bekannt, erschöpfte Anionenaustauscher zu regenerieren, üblicherweise durch Verdrängung des adsorbierten Bromids und Jodids mit den Chloridionen einer NaCl-Lösung. Ein derartig
15 regenerierter Ionenaustauscher läßt sich grundsätzlich wieder zur Aufarbeitung von Entwicklern verwenden. Bei Wiederaufarbeitung des Entwicklers mit einem derartigen Ionenaustauscher adsorbiert der Ionenaustauscher Bromid und Jodid aus dem Entwickler und desorbiert dafür Chlorid. Chlorid stört den Entwicklungsprozeß weniger als Bromid oder Jodid. Allerdings erhöht sich die Chloridkonzentration im Entwickler nach mehrmaliger Regeneration so stark, daß eine deutliche Veränderung der sensitometrischen
20 Ergebnisse hervorgerufen wird, die bis zur Unbrauchbarkeit führen kann.

Es ist weiterhin bekannt, nach der Regenerierung des Ionenaustauschers mit der Chloridlösung den Ionenaustauscher mit einer Hydrogencarbonatlösung zu behandeln. In diesem Falle treten Hydrogencarbonatgruppen an die austauschaktiven Stellen des Ionenaustauschers. Bei erneuter Verwendung
25 eines derartig behandelten Ionenaustauschers zur Aufarbeitung von gebrauchten Entwicklern geht bei der Adsorption des Bromids und Jodids nicht Chlorid, sondern das Hydrogencarbonat in Lösung. Nachteilig hieran ist allerdings, daß die in Lösung gehenden Hydrogencarbonationen den pH-Wert senken und zur Erhaltung des gewünschten pH-Wertes zusätzliche Chemikalien verwendet werden müssen.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Entwickleraufarbeitung anzugeben, bei dem Bromid- und Jodidionen weitgehend entfernt werden können, ohne daß es zu einer unerwünschten
30 Anreicherung anderer Bestandteile im aufgearbeiteten Entwickler kommt.

Es wurde nun ein Verfahren zur Aufarbeitung von gebrauchten fotografischen Entwicklern gefunden, bei dem störende Substanzen mit einem Anionenaustauscher entfernt werden. Erfindungsgemäß enthält der Anionenaustauscher als austauschbare Gruppen OH-Gruppen.

Als Anionenaustauscher werden vorzugsweise stark basische Austauscher eingesetzt, insbesondere
35 derartige auf Polystyrol-, Polystyrol/Divinylbenzol- oder Polyacrylat-Basis. Hierbei bestehen die austauschbaren Gruppen überwiegend oder vollständig aus OH-Gruppen.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind wenigstens 90 % der austauschbaren Gruppen OH-Gruppen.

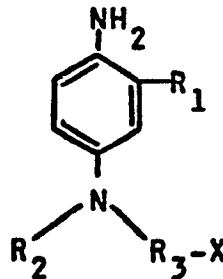
Es wurde weiter gefunden, daß bestimmte - im folgenden Adsorptionsmittel genannte - Substanzen, wie z. B. Adsorptionsharze, Aktivkohle, oberflächlich abgewandelte Aktivkohle und Bleicherde, die Regenerierbarkeit
40 und Fähigkeit zum Bromid- und Jodidionenaustausch der zum Entfernen von Bromid- und Jodidionen eingesetzten Anionenaustauscher gewährleisten, wenn der gebrauchte Farbentwickler erst durch das Adsorptionsmittel und dann erst durch den Anionenaustauscher oder durch eine Mischung von Ionenaustauscher und Adsorptionsmittel geleitet wird. Es zeigt sich, daß die Entwicklersubstanzen von den verschiedenen Adsorptionsmitteln in unterschiedlichem Ausmaß zurückgehalten werden. Geeignete
45 Adsorptionsmittel sind Adsorptionsharze vom Typ der Phenolformaldehyd-, Polystyrol/Divinylbenzol- oder Polyacrylatharze mit Hydroxylgruppen, alkylierten Aminogruppen oder quaternierten Ammoniumgruppen als funktionellen Gruppen. Zusätzlich kann ein Kationenaustauscher verwendet werden, der im gebrauchten Farbentwickler eventuell vorhandene Schwermetallionen aus der Lösung entfernt.

Die Aufarbeitung des Entwicklers kann auf verschiedene Weise verwirklicht werden. Beispielsweise kann der
50 bei der Verarbeitung des fotografischen Materials durch Zugabe von Auffrischchemikalien entstehende Entwicklerüberlauf aufgefangen werden und von oben nach unten zuerst durch den Anionenaustauscher und dann durch das Adsorptionsmittel, oder zuerst durch das Adsorptionsmittel und dann durch den Anionenaustauscher, oder durch die Mischung aus beiden, oder nur durch den Anionenaustauscher geleitet werden. Der durchlaufende, gebrauchte Entwickler kann dann gesammelt und mit den Auffrischchemikalien, dem sogenannten "Rejuvenator" (englisch: "Regenerator"), versetzt und als Regenerator (englisch:
55 "Replenisher") verwendet werden.

Nach Durchsatz einer bestimmten Menge an Farbentwickler ist der erfindungsgemäß zu verwendende Anionenaustauscher erschöpft. Er kann dann regeneriert werden. Es ist aber auch möglich, auf die Regenerierung zu verzichten und jeweils frischen Anionenaustauscher einzusetzen. Die Verwendung von
60 frischem Ionenaustauscher hat den Vorteil, daß frischer Ionenaustauscher aktiver ist als aufgearbeiteter Ionenaustauscher. Weiterhin entfällt der Aufwand, insbesondere der maschinelle Aufwand, für die Regenerierung des Ionenaustauschers. Schließlich entsteht bei Verwendung von jeweils frischem Ionenaustauscher weniger Abfall als bei der Regenerierung des Ionenaustauschers: es fällt praktisch nur das vergleichsweise geringe Volumen des gebrauchten Ionenaustauschers an, während bei der Regenerierung des
65 Ionenaustauschers ein vergleichsweise großes Volumen an Spül-Eluat anfällt, das als Abfall beseitigt werden

muß.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist grundsätzlich für die Aufarbeitung jeglicher fotografischer Entwickler geeignet. Als Entwicklersubstanzen können dabei sowohl Schwarz-Weiß- als auch Farentwicklersubstanzen im Entwicklerbad vorliegen. Als Schwarz-Weiß-Entwicklersubstanz kann z. B. ein Hydrochinon verwendet werden. Bekannte Farentwicklersubstanzen sind p-Phenylendiamine, insbesondere folgender allgemeinen Formel:



worin bedeuten:

$R_1 = \text{H, Alkyl, Alkoxy, NH-SO}_2\text{-R}_2$

$R_2 = \text{Alkyl}$

$R_3 = \text{Alkyl}$

$X = \text{H, OH, Alkoxy, SO}_3\text{H, NH-SO}_2\text{-R}_2$

In den aufzuarbeitenden Entwicklerbädern können weiterhin die üblichen Entwicklerbestandteile enthalten sein, z. B. Oxydationsschutzmittel, Kalkschutzmittel, Antischleiermittel, Puffer, Konkurrenzkuppler usw.

Beispiel 1 (Erfindung)

Ein handelsübliches farbfotografisches Mehrschichtenmaterial mit einem Träger aus PE-kaschiertem Papier wird bildmäßig belichtet und folgender Verarbeitung unterworfen:

Bad	Zeit	°C
Entwicklerbad	3,5 Minuten	33
Bleichfixierbad	1,5 Minuten	33
Wässerung	3,5 Minuten	30

Die Regenerierquote für den Entwickler betrug 325 ml/m² des Aufzeichnungsmaterials.

Der Entwicklerüberlauf hatte die in der Tabelle 1 angegebene Zusammensetzung. 40 l des Überlaufs wurden erfindungsgemäß aufgearbeitet durch Behandlung mit

500 ml eines erfindungsgemäß zu verwendenden Ionenaustauschers vom Polystyrol/Divinylbenzol-Typ mit OH-Gruppen

500 ml eines Adsorptionsmittels vom Polystyrol/Divinylbenzol-Typ

Nach dem Durchlauf durch den Ionenaustauscher und das Adsorptionsmittel hatte der Überlauf die in Tabelle 1 in der mittleren Spalte angegebene Zusammensetzung.

Das Bromid ist praktisch quantitativ entfernt und der pH-Wert hat sich erhöht, ohne daß die Chloridionenkonzentration angestiegen ist. Zu dem derart behandelten Überlauf werden pro Liter die in Tabelle 1 in der rechten Spalte angegebenen Mengen an Verbindungen gegeben unter Erhalt eines gebrauchsfertigen Regenerators mit pH 10,6, der dem Entwicklerbad direkt wieder zugeführt werden kann.

Tabelle 1

	Substanz	Überlauf	gereinigter Überlauf	Zusatz
5	Benzylalkohol	13,5 ml	13,1 ml	4,9 ml
	Hydroxylammoniumsulfat	3,4 g	3,3 g	0,7 g
	Natriumsulfit	1,8 g	1,7 g	0,5 g
10	4-Amino-N-ethyl-N(β-methan-sulfonamido-ethyl)-m-toluidin-sesquisulfat (Monohydrat)	5,0 g	4,6 g	2,0 g
	Kaliumcarbonat	36,0 g	36,0 g	-
	Kaliumbromid	0,7 g	-	-
15	Diethylen-triamino-penta-essigsäure Pentanatriumsalz	0,5 g	0,5 g	-
	Natriumchlorid	0,6 g	0,6 g	-
	Kaliumhydroxid	-	-	1,0 g
20		pH 10,4	pH 10,5	

Nach Zugabe der Zusatzchemikalien zum gereinigten Überlauf ergibt sich der für den gebrauchsfertigen Regenerator erforderliche pH 10,6.

25 Auf diese Weise wurden 40 l Überlauf gereinigt und dem Entwickler wieder zugeführt. Die erhaltenen sensitometrischen Ergebnisse waren ausgezeichnet. Nachdem 40 l Überlauf in der beschriebenen Weise gereinigt waren, waren der Ionenaustauscher und das Adsorptionsmittel erschöpft. Beide wurden durch frischen Ionenaustauscher und frisches Adsorptionsmittel ersetzt. An Abfall fielen hierbei lediglich der erschöpfte Ionenaustauscher und das erschöpfte Adsorptionsmittel an, aber kein Reinigungseluat.

30

Beispiel 2

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, nur wird der Überlauf nicht wieder verwendet. Zur Konstanthaltung der 35 Entwicklereigenschaften wird ein frischer Regenerator mit folgender Zusammensetzung pro Liter zugegeben:

	Benzylalkohol	18,0 ml
	Hydroxylammoniumsulfat	4,0 g
	Natriumsulfit	2,2 g
40	4-Amino-N-ethyl-N(β-methan-sulfonamidoethyl)-m-toluidin-sesquisulfat (Monohydrat)	6,6 g
	Kaliumcarbonat	36,0 g
	Diethylentriaminpentaessigsäure	
	Pentanatriumsalz	0,7 g
45	Kaliumhydroxid	2,0 g

pH = 10,6

Der Vergleich mit den sensitometrischen Ergebnissen des Beispiels 1 zeigt, daß kein Unterschied besteht.

50

Beispiel 3 (Vergleich)

55 Das in Beispiel 1 angegebene Material wird wie dort angegeben verarbeitet. Der anfallende Überlauf hatte die dort angegebene Zusammensetzung. Er wurde in der gleichen Weise gereinigt, mit dem Unterschied, daß der verwendete Ionenaustauscher als austauschbare Gruppen Cl-Ionen und nicht OH-Gruppen enthielt. Der so gereinigte Überlauf hatte pro Liter folgende Zusammensetzung:

60

65

	Benzylalkohol	13,1 ml
	Hydroxylammoniumsulfat	3,3 g
	Natriumsulfit	1,7 g
5	4-Amino-N-ethyl-N(β-methan-sulfonamidoethyl)- m-toluidin-sesquisulfat (Monohydrat)	4,0 g
	Kaliumcarbonat	36,0 g
	Kaliumbromid	-
	Diethylentriaminpentaessigsäure	
	Pentanatriumsalz	0,5 g
10	Natriumchlorid	3,6 g

pH = 10,3

15 Das Verfahren gemäß Beispiel 3 hat gegenüber dem erfindungsgemäßen Verfahren gemäß Beispiel 1 folgende Nachteile:

1. der pH-Wert ist deutlich abgefallen;
2. die Chloridionenkonzentration ist weiter angestiegen;
3. es wird ein erhöhter Verlust an Entwicklersubstanz gefunden.

20 Um wie in Beispiel 1 einen gebrauchsfertigen Regenerator herzustellen, braucht man zusätzlich zu den im Beispiel 1 aufgeführten Substanzen pro Liter weiteres Kaliumhydroxid.

Patentansprüche

25 1. Verfahren zur Aufarbeitung von gebrauchten fotografischen Entwicklern durch Entfernung störender Substanzen mit einem Anionenaustauscher, dadurch gekennzeichnet, daß der Anionenaustauscher als austauschbare Gruppen OH-Gruppen enthält.

30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Anionenaustauscher ein stark basischer Anionenaustauscher verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens 90 % der austauschbaren Gruppen des Anionenaustauschers OH-Gruppen sind.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der gebrauchte Entwickler vor der Behandlung mit dem Anionenaustauscher mit einem Adsorptionsmittel behandelt wird.

35 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anionenaustauscher nach Erschöpfung durch einen frischen Anionenaustauscher ersetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anionenaustauscher in einer Abmischung mit einem Adsorptionsmittel verwendet wird.

40

Claims

45 1. Process for the regeneration of spent photographic developers by the removal of undesirable substances by means of an anion exchanger, characterised in that the anion exchanger contains OH groups as exchangeable groups.

2. Process according to claim 1, characterised in that the anion exchanger used is a strongly basic anion exchanger.

50 3. Process according to claim 1, characterised in that at least 90 % of the exchangeable groups of the anion exchanger are OH groups.

4. Process according to claim 1, characterised in that the spent developer is treated with an adsorbent before the treatment with the anion exchanger.

5. Process according to claim 1, characterised in that when the anion exchanger is exhausted, it is replaced by a fresh anion exchanger.

55 6. Process, according to claim 1, characterised in that the anion exchanger is used in a mixture with an adsorbent.

60 Revendications

1. Procédé pour le traitement de révélateurs photographiques usés pour l'élimination de substances gênantes par un échangeur d'anions, caractérisé en ce que l'échangeur d'anions contient comme groupes échangeables des groupes OH.

65 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise comme échangeur d'anions un

échangeur d'anions fortement basique.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que 90 % au moins des groupes échangeables de l'échangeur d'anions sont des groupes OH.

5 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le révélateur usé est traité par un adsorbant avant le traitement par l'échangeur d'anions.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'échangeur d'anions est remplacé après épuisement par un échangeur d'anions frais.

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'échangeur d'anions est utilisé en mélange avec un adsorbant.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65