



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 60 366 A1** 2005.07.21

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 60 366.2**

(22) Anmeldetag: **22.12.2003**

(43) Offenlegungstag: **21.07.2005**

(51) Int Cl.⁷: **B65D 81/32**

(71) Anmelder:

AgfaPhoto GmbH, 51373 Leverkusen, DE

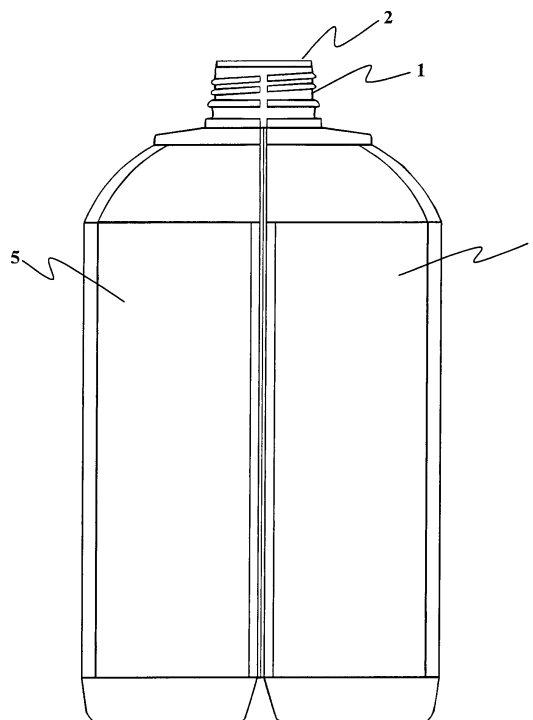
(72) Erfinder:

Wichmann, Ralf, Dr., 51469 Bergisch Gladbach, DE; Tappe, Gustav, Dipl.-Ing., 51377 Leverkusen, DE; Candel-Delic, Tibor, 51379 Leverkusen, DE; Marsic, Boze, 51373 Leverkusen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Gebinde für fotografische Verarbeitungskemikalien**

(57) Zusammenfassung: Ein Gebinde zum Aufbewahren von fotografischen Verarbeitungskemikalien und zum Einfüllen der Verarbeitungskemikalien in einen Tank eines Verarbeitungsgerätes, das wenigstens zwei unterschiedliche Chemikalien räumlich getrennt in Kammern enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Chemikalien zu demselben Verarbeitungsschritt gehören und 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, 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

[0001] Die Erfindung betrifft ein Gebinde zum Aufbewahren von fotografischen Verarbeitungschemikalien und zum Einfüllen der Verarbeitungschemikalien in einen Tank eines Verarbeitungsgerätes, wobei das Gebinde wenigstens zwei unterschiedliche Chemikalien räumlich getrennt in Kammern enthält, insbesondere ein solches Gebinde für zwei- oder mehrteilige Bleichfixierbadkonzentrate. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Verarbeitung fotografischer Materialien, bei dem solche Gebinde verwendet werden, ein Verfahren zur Herstellung solcher Gebinde, sowie die Verwendung solcher Gebinde.

[0002] Unter fotografischen Verarbeitungschemikalien werden im Sinne der Erfindung chemische Substanzen oder Zubereitungen solcher Substanzen verstanden, die für die Verarbeitung von Aufzeichnungsmaterialien, insbesondere von silberhalogenidhaltigen Aufzeichnungsmaterialien verwendet werden können. Die Aufzeichnungsmaterialien werden im Folgenden auch fotografische Materialien genannt und umfassen alle Materialien, die mit aktinischer Strahlung, also z.B. mit Licht, UV-, IR- oder Röntgenstrahlung belichtet werden können und nach einer chemischen Verarbeitung eine visuell oder maschinell erkennbare bzw. auslesbare Aufzeichnung ergeben.

[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 Vorrattank des Verarbeitungsgerätes, wo sie mit Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt werden. Diese Vorrattanks 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.

Stand der Technik

[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 ausgestatteten 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 Bleichfixierbad-Nachfülllösung sowohl einteilige als auch mehrteilige Konzentrate handelsüblich. Bleichfixierbäder werden überwiegend zur Verarbeitung von fotografischem Color-Negativ-Silberhalogenidpapier, wie z.B. Agfa Typ 11, eingesetzt, um das während der Farbentwicklung gebildete Silber zu oxidieren (zu bleichen).

[0009] Aus EP 1 209 520 und US 6 221 570 sind einteilige Bleichfixierbadkonzentrate bekannt. Diese besitzen jedoch den Nachteil, dass ein Oxidationsmittel wie z.B. Eisen(III)-Ethylendiamintetraessigsäure (Eisen(III)-EDTA) und ein Reduktionsmittel wie z.B. Sulfit in ein und demselben Konzentrat enthalten sind und daher chemisch miteinander reagieren. Dabei wird das Sulfit zum Sulfat oxidiert und das Eisen(III)-EDTA zum Eisen(II)-EDTA reduziert. Bei langen Lagerungszeiten oder langen Versandzeiten kann diese chemische Reaktion nahezu vollständig ablaufen, so dass der größte Teil des Sulfits zum Sulfat umgesetzt wird und beim

Ansatz der Regeneratorlösung nur noch eine sehr geringe Menge an Sulfit vorliegt. Die Haltbarkeit des Konzentrates und des daraus angesetzten Regenerators wird dadurch deutlich reduziert. Ein anderer Nachteil ergibt sich aus der Tatsache, dass bei längeren Lagerungszeiten das Eisen(III)-EDTA auch durch andere Prozesse zum Eisen(II)-EDTA reduziert wird. Dadurch liegt nach dem Ansetzen des Regenerators aus dem Konzentrat nur noch eine geringe Menge des für die Bleichung erforderlichen Eisens als Eisen(III)-EDTA vor, wodurch bei einem Frischansatz der Tanklösung oder bei hohem Papierdurchsatz Bleichprobleme auftreten. Ein weiterer Nachteil der Verwendung von einteiligen Bleichfixierbädern ist die Tatsache, dass durch die Reaktion von Sulfit und Eisen(III)-EDTA zu Sulfat und Eisen(II)-EDTA die Löslichkeit im Konzentrat deutlich verschlechtert wird. Es können daher starke Kristallausfällungen von Ammonium-Eisen(II)-EDTA auftreten, die nicht mehr in Lösung gebracht werden können und dazu führen, dass das Konzentrat unbrauchbar wird und nicht mehr verwendet werden kann. Wegen der beschriebenen Nachteile von einteiligen Bleichfixierbädern haben sich diese am Markt bisher nicht durchsetzen können.

[0010] Um die genannten Probleme mit einteiligen Konzentraten zu vermeiden, werden deshalb zum Nachfüllen häufig zwei- oder dreiteilige Zubereitungen unterschiedlicher Zusammensetzung verwendet, die in separaten Behältern abgefüllt sind. So bestehen z.B. handelsübliche Bleichfixierbad-Nachfülllösungen aus zwei bis drei Konzentraten, wobei ein Konzentrat das Bleichmittel und ein zweites Konzentrat das Fixiermittel enthält. Ein drittes Konzentrat kann eine Säure zur pH-Wert-Einstellung enthalten, die Säure kann jedoch auch in einem der Konzentratteile für das Bleichmittel oder das Fixiermittel enthalten sein, so dass in diesem Fall nur zwei Konzentratteile notwendig sind.

[0011] 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.

[0012] Die bekannten Gebinde für fotografische Verarbeitungschemikalien sind aus den genannten Gründen unbefriedigend.

Aufgabenstellung

[0013] Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Gebinde für fotografische Verarbeitungschemikalien 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.

[0014] Es wurde überraschend gefunden, dass dies mit einem Mehrkammergebinde gelingt, das fotografische Verarbeitungschemikalien enthält, wobei die Chemikalien vor und/oder während der Entnahme und vor Erreichen des Tanks in Kontakt miteinander geraten.

[0015] Gegenstand der Erfindung ist daher ein Gebinde zum Aufbewahren von fotografischen Verarbeitungschemikalien und zum Einfüllen der Verarbeitungschemikalien in einen Tank eines Verarbeitungsgerätes, wobei das Gebinde wenigstens zwei unterschiedliche Chemikalien räumlich getrennt in Kammern enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Chemikalien zu demselben Verarbeitungsschritt gehören und 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.

[0016] 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.

[0017] 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 ver-

stehen, 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.

[0018] Die fotografischen Verarbeitungskemikalien im Sinne der Erfindung sind je Mehrkammergebinde die für einen Verarbeitungsschritt 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 Verarbeitungsschritt jeden fotografischen Verarbeitungsprozesses geeignet, für den wenigstens zwei unterschiedliche Nachfüllchemikalien in separaten Zubereitungen eingesetzt werden können.

[0019] 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 während der Entnahme und vor Erreichen des Tanks in Kontakt miteinander geraten. Dies ist besonders ausgeprägt beim Nachfüllen der Regeneratortanklösungen unter Verwendung von Konzentraten.

[0020] 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 Regeneratortanklösung 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 oft nicht eingehalten werden, um Zeit zu sparen und es auch vorkommt, dass die Regeneratortanklösung nach dem Ansatz gar nicht durchmischt wird. Bei Verwendung der unzureichend durchmischten Regeneratortanklösung 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.

[0021] 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 Konzentrattteil 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 Verarbeitungskemikalien kann alle möglichen Kombinationen unterschiedlich gealterter 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 Bedienpersonals immer stärker zugenommen, was erklärt, dass bei nicht automatisierten Regeneratortanklösungen 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.

[0022] 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.

[0023] 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. 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.

[0024] 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.

[0025] Das Mehrkammergebinde ohne die Verarbeitungschemikalien wird im Folgenden auch Mehrkammerbehälter genannt, unabhängig davon, ob der Verschluß enthalten ist oder nicht.

Ausführungsbeispiel

[0026] Eine bevorzugte Ausführungsform des Mehrkammerbehälters, bei der es sich um eine Zweikammerflasche handelt, ist in den [Fig. 1](#) und [Fig. 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.

[0027] 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.

[0028] 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.

[0029] 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 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.

[0030] Die Flasche laut den [Fig. 1](#) und [Fig. 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.

[0031] 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.

[0032] 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 Mehrkammergebäude 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 Mehrkammergebäude 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.

[0033] Obwohl die einzelnen Kammern des Mehrkammergebüdes 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.

[0034] In einer bevorzugten Ausführungsform des Mehrkammergebüdes ist deshalb das Verhältnis (Q_{vol}) zwischen dem Volumen der größten Kammer (V_{max}) und dem Volumen der kleinsten Kammer (V_{min})

$$Q_{vol} = \frac{V_{max}}{V_{min}} \quad (1)$$

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.

[0035] Unter dem Volumen einer Kammer des Mehrkammergebüdes 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 Mehrkammergebüdes sind z.B. Zweikammergebüdes 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.

[0036] Die Optimierung der Teile eines Verarbeitungs-Nachfüllkonzentrates in der Weise, dass sie vom Volumen zu den Mehrkammergebüden passen, ist dem Fachmann auf dem Gebiet fotografischer Verarbeitungschemikalien bekannt und die Erfindung ist nicht auf eine besondere Art der Aufteilung begrenzt.

[0037] Um Herstellungskosten zu sparen, enthalten die Kammern eines Mehrkammergebüdes 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.

[0038] Das Mehrkammergebüdes 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.

[0039] In einer bevorzugten Ausführungsform des Mehrkammergebüdes besitzen wenigstens zwei Kammern, bevorzugt alle Kammern, eine gemeinsame verschließbare Entnahme-Öffnung und die Kammern sind in geschlossenem Zustand voneinander getrennt.

[0040] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Mehrkammergebundes 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.

[0041] 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.

[0042] 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.

[0043] Ein Schraubverschluss, der z. B. für den Zweikammerbehälter laut den [Fig. 1](#) und [Fig. 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.

[0044] 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.

[0045] 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 [Fig. 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 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.

[0046] 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 Kunststoff besteht. Kunststoffgebilde 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 Mehrkammergebilde besonders geeignete Kunststoffe sind Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polyethylenterephthalat (PET) oder Polyvinylchlorid (PVC); Mischungen daraus; oder Copolymere aus 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.

[0047] Mehrkammergebilde aus Glas sind prinzipiell auch einsetzbar, wegen deren Zerbrechlichkeit und des hohen Gewichts aber weniger gut geeignet als solche aus Kunststoff.

[0048] 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 elas-

tischen 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.

[0049] Unabhängig davon, ob separate Behälter oder festverbundene Kammern verwendet werden, ist es bevorzugt, wenn die Flaschenhälse der einzelnen Behälter bzw. Kammern unsymmetrisch so angeordnet sind, dass sich die einzelnen Flaschenhälse möglichst nahe kommen. Dadurch kann einfach ein Verschluss aufgeschraubt oder aufgesteckt werden. Für Zweikammerbehälter ist eine Ausführung entsprechend den [Fig. 1](#) und [Fig. 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.

[0050] 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 Spritzgiessverfahren oder im Extrusionsblasformverfahren (Extrusionsblasverfahren) mit einer Form hergestellt wird. Dabei kann zunächst auch nur eine große Kammer hergestellt werden, aus der dann z.B. durch Verschweißen die benötigte Anzahl Kammern erhalten wird. Die [Fig. 1](#) und [Fig. 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.

[0051] 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. Jeder Behälterteil kann zu beiden Seiten des axialen Verbindungsstegs über wenigstens eine im wesentlichen radial verlaufende, stegartige Versteifung an den bzw. an die benachbarten Behälterteile) angebunden sein.

[0052] 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.

[0053] Eine besonders verkippssteife Konstruktion des Mehrkammerbehälters, auch bei reduzierter Wandstärke der Behälterteile, ergibt sich, wenn die radialen Versteifungsstege mit dem axialen Verbindungssteg verbunden sind.

[0054] 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 ausgestattete Blasform eingebracht und über einen in die Blasform eingeführten Blasdorn 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.

[0055] 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 einzeln Flaschen bzw. Kammern ergänzen sich zu einem bevorzugt runden Hals des Mehrkammergebundes. In dem Hals setzen sich die Begrenzungsflächen der Kammern in einem Steg fort, wie zuvor für die Zweikammerflasche laut den [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) beschrieben.

[0056] Für einen Dreikammerbehälter teilt der Steg den Hals in 3 Durchlässe, für eine Vierkammerflasche in vier, usw..

[0057] 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.

[0058] Die Verarbeitungschemikalien können in dem Mehrkammergebunde als Flüssigkeiten, Feststoffe oder Mischungen daraus enthalten sein, insbesondere als Lösungen, Pasten, Pulver, Granulate oder Dispersionen wie Aufschlämungen 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 Mehrkammergebunde konzentrierte Lösungen der Verarbeitungschemikalien.

[0059] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Mehrkammergebunde die Chemikalien für ein zwei- oder mehrteiliges Bleichfixierbadkonzentrat. Für diesen Verarbeitungsschritt sind die bekannten Gebinde besonders unbefriedigend und es zeigte sich, dass die zuvor beschriebenen Probleme bzgl. schlecht reproduzierbarer Verarbeitungsergebnisse stark verringert werden können, wenn zum Nachfüllen der Bleichfixierbad-Regeneratorklösung ein Mehrkammergebunde verwendet wird. Dieser Vorteil ist besonders ausgeprägt bei der Verarbeitung von farbfotografischen Silberhalogenidmaterialien, insbesondere von Kopiermaterialien mit einem Silberchloridgehalt von wenigstens 95 mol-% bezogen auf das gesamte Silberhalogenid in dem Material und tritt am stärksten bei kurzen Bleichfixierzeiten von 10 bis 130 Sekunden, besonders von 15 bis 90 Sekunden und insbesondere von 20 bis 60 Sekunden auf.

[0060] Besonders gute Ergebnisse können mit einem Mehrkammergebunde erzielt werden, bei dem das Bleichmittel und das Fixiermittel in getrennten Kammern und insbesondere jeweils als Konzentrat enthalten sind.

[0061] Insbesondere gegenüber den bekannten einteiligen Bleichfixierbadkonzentraten kann dadurch eine erhöhte Selbstoxidation des Konzentrates vermieden werden, wodurch die Haltbarkeit sowohl des Konzentrates selbst als auch der daraus angesetzten Regeneratorklösung (Regenerator) erheblich verbessert wird.

[0062] Zudem ist es möglich, eine höher konzentrierte Zubereitung herzustellen und dadurch Transport- und Lagerkosten zu sparen, ohne dass es zu Ausfällungen kommt.

[0063] In einer bevorzugten Ausführungsform besteht das Mehrkammergebunde aus 2 Kammern, wobei die eine ein Konzentrat mit einem Bleichmittel enthält, das aus einem Fe(III)-komplexsalz wie z.B. Eisen(III)-EDTA oder Eisen(III)-EDDS sowie einer Puffersubstanz wie z.B. Essigsäure, Imidazol, Phosphorsäure oder Dicarbonsäuren bzw. deren Salzen besteht. Die andere Kammer enthält ein Konzentrat mit einem Fixiermittel, bevorzugt Thiosulfat, insbesondere Ammoniumthiosulfat und vorteilhaft zusätzlich ein Stabilisierungsmittel für das Fixiermittel, z.B. ein Sulfitsalz. Die beiden Konzentrate können zusätzlich Nitrat oder Bromid enthalten.

[0064] Fe(III)-komplexsalze, die sich für fotografische Bleich- und Bleichfixierbäder eignen, sind aus einer Vielzahl von Dokumenten bekannt (z.B. EP 329 088, 584 665, 507 126, 556 782, 532 003, 750 226, 657 777, 599 620, 588 289, 723 194, 851 287, 840 168, 871 065, 567 126, 726 203 und US 5 670 305).

[0065] Bevorzugte Komplexbildner für Fe(III) sind: Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Propylendiamintetraessigsäure (PDTA), β -Alanindiessigsäure (ADA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), Methyliminodi-

essigsäure (MIDA), Ethylendiaminmonosuccinat (EDMS), Methylglycindiessigsäure (MGDA), Ethylendiamindisuccinat (EDDS), speziell (S,S)-EDDS, Iminobornsteinsäure, Iminobornsteinsäurepropionsäure und 2-Hydroxypropyliminodiessigsäure und ein bevorzugtes Bleichmittel enthält wenigstens einen Eisenkomplex mit einem der genannten Komplexbildner.

[0066] Es sind auch Gemische von Komplexbildnern einsetzbar und es werden im Konzentrat zwischen 0,15 bis 1,5 und bevorzugt zwischen 0,2 bis 1,2 und besonders bevorzugt 0,3 bis 0,9 mol/L Fe(III)-Komplexbildner eingesetzt.

[0067] Zusätzlich können auch Bleichbeschleuniger wie z.B. 3-Mercapto-1,2,4-triazol oder Thioglycerin eingesetzt werden.

[0068] Weitere Konzentratbestandteile können z.B. Aminopolycarbonsäuren, Rehalogenierungsmittel, Säuren und Laugen zur pH-Einstellung, Bleichbeschleuniger, Weißkupppler und Puffersubstanzen sein (s. Research Disclosure 37 038, Februar 1995, Seiten 107 bis 109).

[0069] Bevorzugte Puffersubstanzen neben Essigsäure sind Dicarbonsäuren wie z.B. Malonsäure, Bernsteinsäure oder Adipinsäure sowie deren Salze. Eine Puffersubstanz kann sowohl in der Kammer mit dem Bleichmittel als auch in der Kammer mit dem Fixiermittel enthalten sein.

[0070] Der pH-Wert im Konzentrat, der das Bleichmittel enthält, beträgt 1 bis 9, bevorzugt 2 bis 8 und besonders bevorzugt 2,5 bis 7,5.

[0071] Als Phosphate können die Alkalisalze und/oder Ammoniumsalze eingesetzt werden, z.B. Ammoniumdihydrogenphosphat, di-Ammoniumhydrogenphosphat, tri-Ammoniumphosphat, Kaliumdihydrogenphosphat, di-Kaliumhydrogenphosphat, tri-Kaliumphosphat, Natriumdihydrogenphosphat, di-Natriumhydrogenphosphat, tri-Natriumphosphat.

[0072] Als Nitrate und Bromide können Alkali- und/oder Ammoniumnitrate und -bromide eingesetzt werden.

[0073] Die Phosphate, Nitrate und Bromide werden dem Konzentrat vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 2,0 mol/l, insbesondere 0,2 bis 1 mol/l zugesetzt.

[0074] Als Fixiermittel eignen sich besonders Natrium-, Kalium- und insbesondere Ammoniumthiosulfat. Daneben können auch Natrium-, Kalium- und Ammoniumthiocyanat als Fixiermittel eingesetzt werden. Zusätzlich können Fixierbeschleuniger wie z.B. Imidazol eingesetzt werden.

[0075] Als Sulfitsalze eignen sich z.B. Ammoniumsulfid, Ammoniumhydrogensulfid, Natriumsulfid, Natriumdihydrogensulfid, Natriumhydrogensulfid, Kaliumsulfid, Kaliumdisulfid, Kaliumhydrogensulfid. Als Sulfinsäuren eignen sich z.B. Hydroxymethansulfinsäure, Formamidinsulfinsäure, Benzolsulfinsäure, p-Toluolsulfinsäure, Methansulfinsäure, o-Amidosulfinsäure und deren Salze.

[0076] Zusätzlich können die Konzentrate noch andere Komplexbildner einzeln oder im Gemisch zugesetzt werden. Dafür bevorzugte Komplexbildner sind Polycarbonsäuren wie z.B. Oxalsäure, Malonsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure oder Phthalsäure. Ebenso bevorzugt sind Polyhydroxy-polycarbonsäuren wie z.B. Citronensäure, Glykolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Galactarsäure.

[0077] Nach dem Öffnen und Entleeren des Gebindes treten die beiden Konzentrate des Gebindes direkt hinter dem Ausguß miteinander in Kontakt und werden anschließend üblicherweise mit Wasser im Verhältnis 1:1 bis 1:20, bevorzugt im Verhältnis 1:2 bis 1:15 und besonders bevorzugt 1:3 bis 1:12 verdünnt. Die Konzentrate können nach dem Öffnen und Entleeren des Gebindes auch unverdünnt eingesetzt werden.

[0078] Das Mehrkammergebinde für eine Bleichfixier-Nachfülllösung kann auch ein drittes Konzentrat umfassen, das z.B. eine Säure wie z.B. Essigsäure, Bernsteinsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure enthält, mit der der pH-Wert im Regeneratortank der Bleichfixierbadlösung eingestellt werden kann. Die Säure ist jedoch bevorzugt in der Kammer für das Bleichmittel und/oder der Kammer für das Fixiermittel enthalten, so dass in diesem Fall nur zwei Konzentratteile notwendig sind.

[0079] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden nicht nur die Chemikalien

für einen Verarbeitungsschritt mit einem Mehrkammergebinde nachgefüllt, sondern auch die für wenigstens einen weiteren Verarbeitungsschritt benötigten Chemikalien mit einem Mehrkammergebinde nachgefüllt. Wird wie vorstehend beschrieben ein Mehrkammergebinde zum Nachfüllen der Bleichfixier-Chemikalien eingesetzt, ist es z.B. vorteilhaft, auch zum Nachfüllen der Farbentwickler-Chemikalien ein Mehrkammergebinde zu verwenden.

[0080] 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.

[0081] Zum Ansatz von Farbentwicklerlösungen werden üblicherweise drei verschiedene Konzentrate verwendet, da bestimmte Bestandteile des Entwicklerbades bei längerer Standzeit nicht miteinander verträglich sind. So enthält z.B. ein Konzentrat das Oxidationsschutzmittel, ein Hilfslösemittel und einen Weißtöner, ein zweites Konzentrat die Farbentwicklersubstanz, z.B. 4-(N-Ethyl-N-2-methylsulfonylaminoethyl)-2-methylphenylendiaminesquisulfat (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.

[0082] 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.

[0083] 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.

[0084] Zudem ist es möglich, eine höher konzentrierte Zubereitung herzustellen und dadurch Transport- und Lagerkosten zu sparen, ohne dass es zu Ausfällungen kommt.

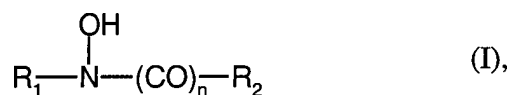
[0085] In einer bevorzugten Ausführungsform besteht das Mehrkammergebinde aus 2 Kammern, wobei die eine ein Konzentrat mit einer Farbentwicklersubstanz wie z.B. 4-(N-Ethyl-N-2-methylsulfonylaminoethyl)-2-methylphenylendiaminesquisulfat (CD-3) oder 4-(N-Ethyl-N-2-hydroxyethyl)-2-methylphenylendiaminsulfat (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.

[0086] 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.

[0087] 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.

[0088] 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.

[0089] 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):



worin

R_1 gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

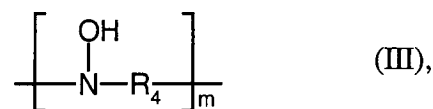
R_2 gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl und n 0 oder 1

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



worin

R_3 eine Alkyl- oder Acylgruppe bedeutet;

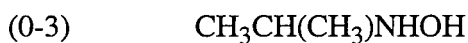
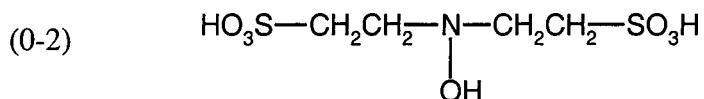
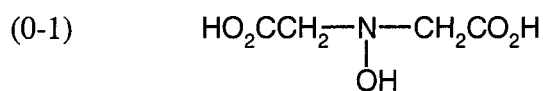


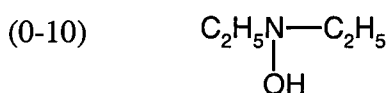
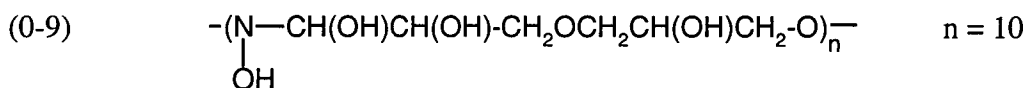
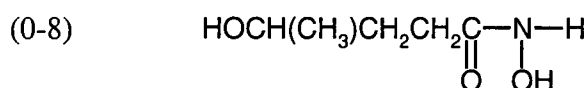
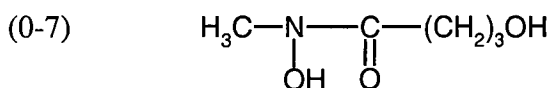
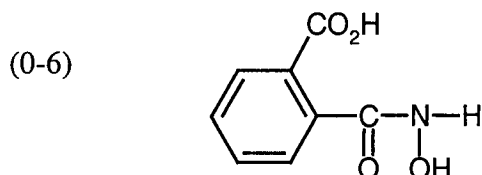
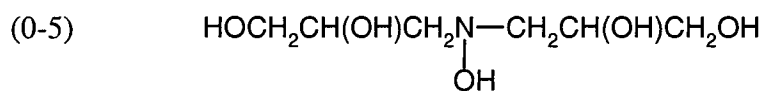
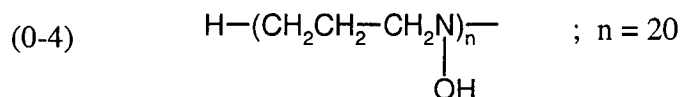
worin

R_4 eine gegebenenfalls durch O-Atome unterbrochene Alkylengruppe und m eine Zahl von wenigstens 2 bedeutet.

[0090] Die Alkylgruppen R_1 , R_2 , R_3 , die Alkylengruppe R_4 und die Arylgruppe R_2 können über die angegebene Substitution hinaus weitere Substituenten aufweisen.

[0091] Beispiele für geeignete Oxidationsschutzmittel sind





[0092] Bei Verwendung von 4-(N-Ethyl-N-2-methylsulfonylaminoethyl)-2-methylphenylendiaminesulfat (CD-3) oder 4-(N-Ethyl-N-2-hydroxyethyl)-2-methylphenylendiaminsulfat (CD-4) als Farbentwicklersubstanz sind Sulfite, Hydroxalamin, Diethylhydroxylamin und Oxidationsschutzmittel (0-2) bevorzugt. Besonders bevorzugte Oxidationsschutzmittel sind Hydroxylammoniumsulfat, Natriumsulfit, Kaliumsulfit, (0-2) und Diethylhydroxylamin.

[0093] Es sind auch Kombinationen von Oxidationsschutzmitteln oder der Einsatz mehrerer Oxidationsschutzmittel möglich.

[0094] 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.

[0095] Die Konzentrate zur Verarbeitung von Colornegativ-Papieren können in einer bevorzugten Ausführungsform ein oder mehrere wasserlösliche organische Lösungsmittel enthalten.

[0096] 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.

[0097] Das Polyethylenglykologemisch macht insbesondere wenigstens 90 Vol.-% des organischen Lösungsmittels aus.

[0098] Als bevorzugte Glykole können auch Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, 1,2-Propandiol, Triethylenglykol-Monophenylether und Diethylenglykol-Monoethylether eingesetzt werden.

[0099] Außer Glykolen können bevorzugt auch Triethanolamin, Triisopropanolamin, Caprolactam, Propylenglykol oder Propylenglykol-Gemische oder p-Toluolsulfonsäure oder deren Salze eingesetzt werden.

[0100] 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.

[0101] Geeignete wasserlösliche Lösungsmittel 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, Diisobutylketon, Acetylacetone, Acetonylacetone, Cyclopentanone, Acetophenol; aliphatische und cyclische Carbonsäureester, 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-pentanone, 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; aliphatische und cyclische Amine (primär, sekundär oder tertiär), z.B. Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Diisopropylamin, 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-Methylethylamin, 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-Piperidineethanol, 2-Aminophenol, Barbitursäure, 2-(4-Aminophenoxy)-ethanol, 5-Amino-1-naphthol.

[0102] Die Konzentrate zur Verarbeitung von Colornegativ-Filmen enthalten bevorzugt keine oder nur geringe Mengen eines oder mehrerer wasserlöslicher organischer Lösungsmittel.

[0103] Geeignete Kalkschutzmittel sind beispielsweise Aminopolycarbonsäuren wie z.B. Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Propylendiamintetraessigsäure (PDPA), β -Alanindiessigsäure (ADA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), Methyliminodiessigsäure (MIDA), Ethylendiaminmonosuccinat (EDMS), Methylglycindiessigsäure (MGDA), Ethylendiamindisuccinat (EDDS), speziell (S,S)-EDDS, Iminobernsteinsäure, Iminobernsteinsäurepropionsäure, 2-Hydroxypropyliminodiessigsäure.

[0104] Weitere geeignete Komplexbildner für Calcium und auch für Schwermetalle sind z.B. Polyphosphate, Phosphonsäuren, Aminopolyposphonsäuren und hydrolisiertes Polymaleinsäureanhydrid, z.B. Natriunhexametaphosphat, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotrismethylenphosphonsäure, Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure, 4,5-Dihydroxy-1,3-benzoldisulfonsäure, 5,6-Dihydroxy-1,2,4-benzoltrisulfonsäure und 3,4,5-Trihydroxybenzoesäure.

[0105] 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.

[0106] Die eingesetzten Konzentrate können einen vergleichsweise hohen Anteil an wassermischbaren, Hydroxyl-Gruppen tragenden, insbesondere geradkettigen organischen Lösungsmitteln mit einem Molekulargewicht von etwa 50 bis 200 und eine darin lösliche Puffersubstanz enthalten. Bevorzugt liegt das Gewichtsverhältnis von Wasser zu dem organischen Lösungsmittel zwischen 15:85 und 50:50.

[0107] Die im Konzentrat eingesetzten Netzmittel können anionisch, kationisch oder nichtionisch sein. Bevorzugt sind nichtionische Netzmittel mit Polyalkylenoxid-Struktureinheiten.

[0108] 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.

[0109] Bei der Herstellung von sulfatarmen, die Farentwicklersubstanz enthaltenden Konzentraten wird eine wässrige Lösung, die das Sulfat des Farentwicklers 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.

[0110] 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.

[0111] Die Verarbeitungsbedingungen, geeignete Farentwicklersubstanzen, 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.

[0112] Die folgenden Verarbeitungsfolgen sind besonders geeignet:

Farentwickeln, Bleichfixieren, Wässern/Stabilisieren
 Farentwickeln, Bleichen, Fixieren, Wässern/Stabilisieren
 Farentwickeln, Bleichen, Bleichfixieren, Wässern/Stabilisieren
 Farentwickeln, Stoppen, Wässern, Bleichen, Wässern, Fixieren, Wässern/Stabilisieren
 Farentwickeln, Bleichfixieren, Fixieren, Wässern/Stabilisieren
 Farentwickeln, Bleichen, Bleichfixieren, Fixieren, Wässern/Stabilisieren

[0113] Das Mehrkammergebinde für eine Farentwickler-Nachfülllösung kann auch ein drittes Konzentrat umfassen, das z.B. Oxidationsschutzmittel, Weißtöner mit Lösemitteln oder Stabilisatoren enthält.

[0114] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Verarbeitung fotografischer Materialien, dadurch gekennzeichnet, dass zum Nachfüllen der Verarbeitungskemikalien ein Mehrkammergebinde verwendet wird.

[0115] 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 Chemikalien in die Kammern gefüllt werden und anschließend das Gebinde verschlossen wird.

[0116] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung des Mehrkammergebindes zum Nachfüllen eines Verarbeitungstanks oder eines Regeneratortanks eines fotografischen Verarbeitungsgerätes.

[0117] Weitere bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Beispiele Durchführung der Verarbeitungsversuche

[0118] In den folgenden Beispielen 3 bis 7 und 8 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 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.

[0119] Die Verarbeitungstanks des zunächst vollständig entleerten (Verarbeitungs- und Regeneratortanks) Minilabs wurden mit einem Ansatz aus dem handelsüblichen Agfa MSC 101 Tankkit (Prozess AP 94) angesetzt und die Regeneratorbehälter für den Entwickler und das Stabilisierbad aus dem handelsüblichen MSC 101 Papier CD-R und MSC 101 Papier SB-R. Der Regeneratorbehälter für das Bleichfixierbad wurde, wie in den Beispielen beschrieben, gefüllt.

[0120] Um einen Handhabungsfehler des Bedienungspersonals zu simulieren, wurden die Ansätze in dem Bleichfixier-Regenerierbehälter nicht gerührt. Alle Tanklösungen und die restlichen Regeneratorlösungen wurden typgemäß hergestellt.

[0121] Die Regenerierquoten betrugen in allen Versuchen 90 ml/m² für den Farentwickler, 100 ml/m² für das Bleichfixierbad und 200 ml/m² für das Stabilisierbad.

[0122] Um den Prozess in einen Gleichgewichtszustand zu bringen, wurde jeweils soviel des mit bildmäßigen Motiven belichteten Colorpapiers verarbeitet, bis 1 L Bleichfixierbadregenerator verbraucht war. Danach wurden Schwarzblätter, also ganzflächig und in allen Farben bis zur Maximaldichte belichtete Blätter verarbeitet, um die Bleichwirkung zu beurteilen. Schwarzblätter sind ein geeignetes Testmaterial für ein Bleichfixierbad, denn bei den so belichteten Blättern muß nach der Entwicklung die gesamte in dem Papier enthaltene Silbermenge gebleicht werden. Die Bleichwirkung kann an den vollständig verarbeiteten Blättern leicht visuell unter IR-Licht mit einem IR-Sichtgerät überprüft werden, da das Material ohne Restsilber IR-durchlässig ist, Silber dagegen IR-undurchlässig ist. Die Beobachtungen der Versuchsergebnisse sind in den Beispielen als „Restsilber“ angegeben, wenn Restsilber beobachtet wurde bzw. als „kein Restsilber“ wenn die Bleichwirkung in Ordnung war.

[0123] Für die erfindungsgemäßen Versuche wurde eine Zweikammerflasche gemäß den [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) verwendet und beim Ausgießen wurde die Flasche so gehalten, dass der den Ausguss teilende Verbindungssteg sowie dessen obere Abschlussfläche (3) horizontal ausgerichtet war.

Beispiel 1

[0124] Mit diesem Versuch wurde die Durchmischung in dem Regeneratorbehälter des Minilabs Agfa MSC 101 überprüft. Es muß dafür als Vorbereitung lediglich jeweils der Regeneratorbehälter für die Bleichfixierlösung entleert werden. Eine Verarbeitung wurde nicht durchgeführt.

[0125] 1 Liter Konzentrat Teil A enthält
 700 ml Ammoniumthiosulfatlösung, 58 Gew.-%ig
 100 g Natriumdisulfit
 pH-Wert 5,5
 Die pH-Einstellung erfolgt mit NH₃ oder H₂SO₄.

[0126] 1 Liter Konzentrat Teil B enthält
 700 ml NH₄Fe(III)EDTA-Lösung, 48 Gew.-%ig
 pH-Wert 7,0
 Die pH-Einstellung erfolgt mit NH₃ oder H₂SO₄.

[0127] Zur Herstellung von 1 Liter gebrauchsfertiger Bleichfixier-Regeneratorlösung werden 200 ml Teil A und 100 ml Teil B benötigt.

[0128] Mit den obigen Konzentraten erfolgten zwei 5 Liter Ansätze in dem vorher jeweils vollständig entleerten Bleichfixier-Regeneratorbehälter eines Agfa MSC 101 Minilab. Dafür wurden jeweils 3,5 Liter Wasser vorgelegt und die Konzentrate Teil A und Teil B im ersten Versuch a) nacheinander (erst Teil A, dann Teil B) aus einer 1000 ml Flasche und einer 500 ml Fla-

sche zugegeben und
im zweiten Versuch b) gleichzeitig aus einer Zweikammerflasche mit einer Entnahmeöffnung zugegeben,
wobei im Versuch b) die Konzentrate direkt hinter der Entnahmeöffnung in Kontakt geraten und die Kammern
ein Volumen von ca. 1000 ml und ca. 500 ml aufweisen.

[0129] Um einen Handhabungsfehler des Bedienungspersonals zu simulieren, wurden die Ansätze in dem Bleichfixier-Regeneratorbehälter nicht gerührt. Aus den beiden Ansätzen wurden Proben in verschiedenen Höhen des Regeneratorbehälters entnommen und auf den Gehalt an Thiosulfat und Eisen analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

analysierter Bestandteil	Entnahmestelle	a) Vergleich 2 einzelne Flaschen	b) Erfindung Zweikammerflasche
Ammoniumthiosulfat	oben	27,4 g/l	74,2 g/l
	mitte	143,0 g/l	114,0 g/l
	unten	81,6 g/l	117,0 g/l
NH ₄ Fe(III)EDTA	oben	5,4 g/l	31,5 g/l
	mitte	30,6 g/l	46,8 g/l
	unten	129,0 g/l	48,3 g/l

[0130] Aus den Ergebnissen ist deutlich zu erkennen, dass durch das gleichzeitige Zufließen der beiden Konzentrate aus einer Zweikammerflasche überraschend eine wesentlich bessere Durchmischung des Ansatzes erfolgt, als bei der Verwendung von zwei einzelnen Flaschen.

Beispiel 2

Konzentrat Teil A entsprechend Beispiel 1

[0131] 1 Liter Konzentrat Teil B enthält
350 ml NH₄Fe(III)EDTA-Lösung, 48 Gew.-%ig
40 g Bernsteinsäure
pH-Wert 3,0
Die pH-Einstellung erfolgt mit HNO₃.

[0132] Zur Herstellung von 1 Liter gebrauchsfertiger Bleichfixier-Regeneratorlösung werden 200 ml Teil A und 200 ml Teil B benötigt.

[0133] Die Versuche und Analysen werden analog Beispiel 1 durchgeführt, mit dem Unterschied, dass für jeden Versuch jeweils 3 Liter Wasser vorgelegt und die Konzentrate Teil A und Teil B
im ersten Versuch a) nacheinander aus zwei 1000 ml Flaschen und
im zweiten Versuch b) gleichzeitig aus einer Zweikammerflasche zugegeben werden,
wobei die Kammern der Zweikammerflasche jeweils ein Volumen von ca. 1000 ml aufweisen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

analysierter Bestandteil	Entnahmestelle	a) 2 einzelne Flaschen	b) Zweikammerflasche
Ammoniumthiosulfat	oben	29,1 g/l	73,7 g/l
	mitte	139,0 g/l	115,0 g/l
	unten	85,3 g/l	117,0 g/l
NH ₄ Fe(III)EDTA	oben	5,8 g/l	31,3 g/l
	mitte	33,2 g/l	47,6 g/l
	unten	126,0 g/l	48,9 g/l

[0134] Aus den Ergebnissen ist deutlich zu erkennen, dass durch das gleichzeitige Zufließen der beiden Konzentrate auch im Fall einer Zweikammerflasche mit gleichvolumigen Kammern überraschend eine wesentlich bessere Durchmischung des Ansatzes erfolgt, als bei der Verwendung von zwei gleichvolumigen einzelnen Flaschen.

Beispiel 3

[0135] Um den Einfluss der Durchmischung auf das verarbeitete Material zu untersuchen, wurden die Versuche a) und b) aus Beispiel 1 wiederholt, diesmal jedoch wie unter „Durchführung der Versuchsversuche“ beschrieben.

[0136] Die Ergebnisse sind in Tab. 3 dargestellt.

Tabelle 3

Papierdurchsatz	Vergleich	Erfindung
	a) aus 1000 und 500 ml Flasche	b) aus Zweikammerflasche
10 m ²	kein Restsilber	kein Restsilber
20 m ²	kein Restsilber	kein Restsilber
Papierdurchsatz	Vergleich	Erfindung
	a) aus 1000 und 500 ml Flasche	b) aus Zweikammerflasche
30 m ²	kein Restsilber	kein Restsilber
40 m ²	Restsilber	kein Restsilber
50 m ²	Restsilber	kein Restsilber

[0137] Aus Tabelle 3 ist deutlich zu erkennen, dass im Verlauf der Papierverarbeitung Restsilber auftritt, wenn der Regenerator aus den üblicherweise verwendeten 2 Flaschen angesetzt wird, während dieses Problem bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Zweikammerflasche überraschenderweise nicht auftritt.

Beispiel 4

- [0138]** Die in Beispiel 1 hergestellten Konzentrate Teil A und Teil B wurden in
- a) zwei einzelne Flaschen und
 - b) in eine Zweikammerflasche abgefüllt und 4 Wochen lang bei 40°C gelagert.

- [0139]** Anschließend wurden aus den Konzentraten Tanklösungen hergestellt, indem
- a) 2 L Teil A und 1 L Teil B aus den einzelnen Flaschen bzw.
 - b) 2 L Teil A und 1 L Teil B aus der Zweikammerflasche

auf 10 Liter aufgefüllt, mit Ammoniak auf einen pH-Wert von 6,0 eingestellt und in ein MSC 101-Gerät eingefüllt wurden. Die übrigen Bäder wurden wie unter „Durchführung der Verarbeitungsversuche“ beschrieben ange-
setzt. Anschließend wurde Type 11-Papier verarbeitet und sensitometrisch ausgemessen.

- [0140]** Dabei wurde festgestellt, dass bei Verarbeitung von Type 11-Papier unterschiedliche Gelbschleier ($G_b-D_{\min}$) erzeugt wurden. Die Tanklösung aus den BX-Konzentraten der Zweikammerflasche zeigte einen geringeren Gelbschleier auf dem entwickelten Papier als bei Verwendung der Tanklösung aus den zwei einzelnen Flaschen. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4

	Vergleich	Erfindung
Gebinde	zwei einzelne Flaschen	Zweikammerflasche
$B_g-D_{\min} \times 1000$	112	103

- [0141]** Aus Tabelle 4 ist deutlich zu erkennen, daß bei Verwendung der Tanklösung aus den zwei einzelnen Flaschen nach Verarbeitung ein hoher Gelbschleier auftritt, während dieses Problem bei der Verwendung der Zweikammerflasche überraschenderweise nicht auftritt.

Beispiel 5

- [0142]** Die in Beispiel 4 verarbeiteten Papier-Materialien wurden nach der Verarbeitung 32 Tage bei 35 °C, 90 % relative Feuchte gelagert und anschließend nochmals der Gelbschleier ausgemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5

	Vergleich	Erfindung
Gebinde	zwei einzelne Flaschen	Zweikammerflasche
$G_b-D_{\min} \times 1000$	176	141

- [0143]** Aus Tabelle 5 ist deutlich zu erkennen, daß bei Verwendung der Tanklösung aus den zwei einzelnen Flaschen nach Verarbeitung und Klimalagerung sich der Gelbschleier gegenüber der Frischentwicklung deutlich erhöht, während dieses Problem bei der Verwendung der Zweikammerflasche überraschenderweise wesentlich geringer auftritt.

Beispiel 6

- [0144]** Es wurden Konzentrate für
- a) ein einteiliges Bleichfixierbad sowie
 - b) ein Zweikammer-Bleichfixierbad hergestellt,

die zum Ansatz von je 10 L Regenerator verwendet werden sollten. Für das Konzentrat des Zweikammer-Bleichfixierbades wurde eine 2 mal 1 L Flasche und für das einteilige Bleichfixierbadkonzentrat eine 2 L Flasche verwendet. Zum Ansatz der Regeneratoren wurden je 2 mal 100 ml des Zweikammer-Bleichfixierba-

des bzw. 200 ml des einteiligen Bleichfixierbades verwendet, so dass der Regenerator nach Ansatz aus beiden Konzentraten die gleiche Konzentration der eingesetzten Wirkstoffe enthielt.

a) Rezeptur für ein einteiliges Bleichfixierbad:

[0145] 1 Liter Konzentrat enthält
 350 ml Ammoniumthiosulfatlösung, 58 Gew.-%ig
 50 g Natriumdisulfit
 $\text{NH}_4\text{Fe(III)EDTA}$ -Lösung, 48 Gew.-%ig, entsprechend Tabelle 4
 10 g Bernsteinsäure
 pH-Wert 5,7
 Die pH-Einstellung erfolgt mit NH_3 oder H_2SO_4 .

b) Rezeptur für ein Zweikammer-Bleichfixierbad:

[0146] 1 Liter Konzentrat Teil A enthält
 700 ml Ammoniumthiosulfatlösung, 58 Gew.-%ig
 100 g Natriumdisulfit
 pH-Wert 5,3
 Die pH-Einstellung erfolgt mit NH_3 oder H_2SO_4 .

[0147] 1 Liter Konzentrat Teil B enthält
 $\text{NH}_4\text{Fe(III)EDTA}$ -Lösung, 48 Gew.-%ig, entsprechend Tabelle 6
 20 g Bernsteinsäure
 pH-Wert 6,5
 Die pH-Einstellung erfolgt mit NH_3 oder H_2SO_4 .

[0148] Die unter a) und b) hergestellten Konzentrate wurden zur Simulation einer kalten und warmen Lagerung während des Transports zum Kunden und beim Kunden zunächst eine Woche bei 60 °C und anschließend eine Woche bei -5 °C gelagert. Anschließend wurden die Proben visuell auf Ausfällungen im Konzentrat untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6

Gehalt an NH_4FeEDTA (g/L)	Konzentrat		Ergebnis	
	Vergleich	Erfindung	Vergleich	Erfindung
	einteiliges BX	2-Kammer-BX	einteiliges BX	2-Kammer-BX
36	180	360	Ausfällungen	keine Ausfällungen
34	170	340	Ausfällungen	keine Ausfällungen
32	160	320	Ausfällungen	keine Ausfällungen
30	140	280	Ausfällungen	keine Ausfällungen
28	140	280	Ausfällungen	keine Ausfällungen

[0149] Wie aus Tabelle 6 deutlich zu erkennen ist, treten nach Lagerung der Konzentrate bei allen Konzentraten des einteiligen Bleichfixierbades trotz verringerter Konzentration an $\text{NH}_4\text{Fe(III)EDTA}$ Ausfällungen auf, während dies in der Zweikammerflasche trotz der jeweils doppelt so hohen Konzentration an $\text{NH}_4\text{Fe(III)EDTA}$ überraschenderweise nicht der Fall ist.

Beispiel 7

[0150] Die in Beispiel 6 unter a) und b) hergestellten Konzentrate wurden 1 Woche bei 60°C gelagert. Anschließend wurden aus den Konzentraten Tanklösungen hergestellt, indem

a) 2 L des einteiligen Konzentrates, bzw.

b) 1 L Teil A und 1 L Teil B des Zweikammerkonzentrates aus einer Zweikammerflasche,

jeweils auf 10 Liter aufgefüllt, mit Ammoniak auf einen pH-Wert von 6,0 eingestellt und gut durchmischt wurden. Die Versuche wurden jeweils durchgeführt, wie unter „Durchführung der Verarbeitungsversuche“ beschrieben.

[0151] Dabei wurde festgestellt, dass bei Verarbeitung mit der aus dem einteiligen BX-Konzentrat hergestellten Regeneratortanklösung deutlich Restsilber im Papier auftrat, während überraschenderweise bei Verwendung der aus dem Zweikammerkonzentrat hergestellten Tanklösung keinerlei Restsilber zu beobachten war und dass die Unterschiede auch dann deutlich sind, wenn die BX-Regenerierlösung gut durchmischt wird.

Beispiel 8

[0152] Die Versuche a) und b) aus Beispiel 7 wurden wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, dass die pH-Werte der Regeneratoren auf 5,0 eingestellt wurden.

[0153] Anschließend wurde das Minilab Agfa MSC 101 vorbereitet wie unter „Durchführung der Verarbeitungsversuche“ beschrieben.

[0154] Es wurden jedoch keine Schwarzblätter verarbeitet, sondern jeweils 350 m² mit üblichen Bildmotiven belichtetes Colorpapier Agfa Typ 11.

[0155] Um die Praxisbedingungen bei der Papierverarbeitung zu simulieren, wurde zudem ein hoher Durchsatz von wenigstens 50 m² Colorpapier pro Tag gefahren. Am Ende jeden Tages wurde das Auftreten von Restsilber durch Verarbeitung eines Schwarzblattes visuell mit der IR-Brille geprüft. Das Ergebnis ist in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7

Papierdurchsatz	Vergleich	Erfindung
	a) aus einteiligem BX-Konzentrat	b) aus Zweikammerflasche
1 Tag	kein Restsilber	kein Restsilber
2 Tage	kein Restsilber	kein Restsilber
3 Tage	kein Restsilber	kein Restsilber
4 Tage	Restsilber	kein Restsilber
5 Tage	Restsilber	kein Restsilber
6 Tage	Restsilber	kein Restsilber
7 Tage	Restsilber	kein Restsilber

[0156] Wie Tabelle 7 klar zeigt, tritt nach ca. 4 Tagen bei hohem Durchsatz an Papier mit dem aus dem einteiligen Bleichfixierbad hergestellten Regenerator Restsilber auf, während überraschend mit dem aus der Zweikammerflasche hergestellten Regenerator über die gesamte Versuchsdauer kein Restsilber gebildet wird.

Beispiel 9

- [0157]** Es wurden Konzentrate für
- ein einteiliges Bleichfixierbad sowie
 - ein Zweikammer-Bleichfixierbad hergestellt

a) Rezeptur für ein einteiliges Bleichfixierbad:

[0158] 1 Liter Konzentrat enthält

Ammoniumthiosulfatlösung, 58 Gew.-%	350
ml	Kaliumsulfid
100	g
NH ₄ Fe(III)EDTA-Lösung, Gew.-48 %	140 g
Bernsteinsäure	10 g
pH-Wert	5,7

[0159] Die pH-Einstellung erfolgt mit NH₃ oder H₂SO₄.

b) Rezeptur für ein Zweikammer-Bleichfixierbad:

[0160] 1 Liter Konzentrat Teil A enthält

Ammoniumthiosulfatlösung, 58 Gew.-%	700 ml
Kaliumsulfid	200 g
pH-Wert	5,5

[0161] Die pH-Einstellung erfolgt mit NH₃ oder H₂SO₄.

[0162] 1 Liter Konzentrat Teil B enthält

NH ₄ Fe(III)EDTA-Lösung, Gew.-48 %	280 g
Bernsteinsäure	20g
pH-Wert	6,0

[0163] Die pH-Einstellung erfolgt mit NH₃ oder H₂SO₄.

[0164] Die unter a) und b) hergestellten Konzentrate wurden 6 Wochen bei 40°C gelagert. Dabei wurde der Sulfidgehalt frisch und nach Lagerung analytisch bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8

Gehalt an Kaliumsulfid (g/L)		
	Konzentrat	
	Vergleich	Erfindung
	einteiliges BX	2-Kammer-BX
frisch	100	200
nach Lagerung 6 Wo 40°C	68	196

[0165] Nach der Lagerung der Konzentrate wurden aus den Konzentraten Regeneratoren hergestellt, indem

jeweils 2 × 1 L Teil A und B des Zweikammerkonzentrates bzw. 2 L des einteiligen Konzentrates auf 10 Liter aufgefüllt wurden. Die Regeneratoren wurden anschließend bei Raumtemperatur 5 Wochen lang gelagert. Während der Lagerung wurde in regelmäßigen Abständen der Sulfitgehalt bestimmt und der Regenerator visuell auf Schwefel-Ausfällungen überprüft.

[0166] Das Ergebnis ist in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9

Gehalt an Kaliumsulfid (g/L)			Ergebnis	
	Regenerator			
	Vergleich	Erfindung	Vergleich	Erfindung
	einteiliges BX	2-Kammer-BX	einteiliges BX	2-Kammer-BX
frisch	13,6	19,1	keine Ausfällungen	keine Ausfällungen
1 Woche	7,5	14,4	keine Ausfällungen	keine Ausfällungen
2 Wochen	5,5	9,3	keine Ausfällungen	keine Ausfällungen

Fortsetzung von Tabelle 9:

Gehalt an Kaliumsulfid (g/L)			Ergebnis	
	Regenerator			
3 Wochen	2,1	6,7	keine Ausfällungen	keine Ausfällungen
4 Wochen	0,5	3,6	Ausfällungen	keine Ausfällungen
5 Wochen	0,4	2,1	Ausfällungen	keine Ausfällungen

[0167] Wie Tabelle 9 zeigt, treten nach ca. 4 Wochen Standzeit bei Raumtemperatur mit dem aus dem einteiligen Bleichfixierbad hergestellten Regenerator Ausfällungen auf, während in dem aus der Zweikammerflasche hergestellten Regenerator über den gesamten Versuchszeitraum keine Ausfällungen beobachtet werden. Das Auftreten von Ausfällungen in dem aus dem einteiligen Bleichfixierbad hergestellten Regenerator kann zu Verstopfungen der Regeneratorpumpen und zu Silbersulfid-Ausfällungen in der Tanklösung führen, wodurch ein Produktionsausfall für den Minilab-Betreiber verursacht wird und eine komplette Reinigung des Minilab-Naßteils erforderlich wird.

Patentansprüche

1. Gebinde zum Aufbewahren von fotografischen Verarbeitungskemikalien und zum Einfüllen der Verarbeitungskemikalien in einen Tank eines Verarbeitungsgertes, wobei das Gebinde wenigstens zwei unterschiedliche Chemikalien räumlich getrennt in Kammern enthält, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Chemikalien zu demselben Verarbeitungsschritt gehören und 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 Verschuß aufweist, der alle Kammern verschließt.

8. Gebinde nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Verschuß um einen Schraubverschuß 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.

11. Gebinde nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es die Chemikalien für ein zwei- oder mehrteiliges Bleichfixierbadkonzentrat enthält.

12. Gebinde nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es das Bleichmittel und das Fixiermittel in getrennten Kammern enthält.

13. Gebinde nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass es als Bleichmittel wenigstens einen Eisenkomplex mit einem der Komplexbildner Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Propylen-diamintetraessigsäure (PDTA), β -Alanindiessigsäure (ADA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), Methyliminodiessigsäure (MIDA), Ethylendiaminmonosuccinat (EDMS), Methylglycindiessigsäure (MGDA), Ethylendiamindisuccinat (EDDS), Iminobernsteinsäure, Iminobernsteinsäurepropionsäure oder 2-Hydroxypropyliminodiessigsäure enthält.

14. Gebinde nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es als Fixiermittel Ammoniumthiosulfat enthält.

15. Gebinde nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass es in der Kammer mit dem Bleichmittel und/oder in der Kammer mit dem Fixiermittel eine Puffersubstanz enthält.

16. Verfahren zur Verarbeitung fotografischer Materialien, dadurch gekennzeichnet, dass zum Nachfüllen der Verarbeitungschemikalien ein Gebinde nach einem der Ansprüche 1 bis 15 verwendet wird.

17. Verfahren zur Herstellung des Gebindes nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Kammern des Gebindes einstückig durch ein Kunststoff-Extrusionsblasverfahren hergestellt werden, danach die unterschiedlichen Chemikalien in die Kammern gefüllt werden und anschließend das Gebinde verschlossen wird.

18. Verwendung des Gebindes nach einem der Ansprüche 1 bis 15 zum Nachfüllen eines Verarbeitungstanks oder eines Regeneratortanks eines fotografischen Verarbeitungsgerätes.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

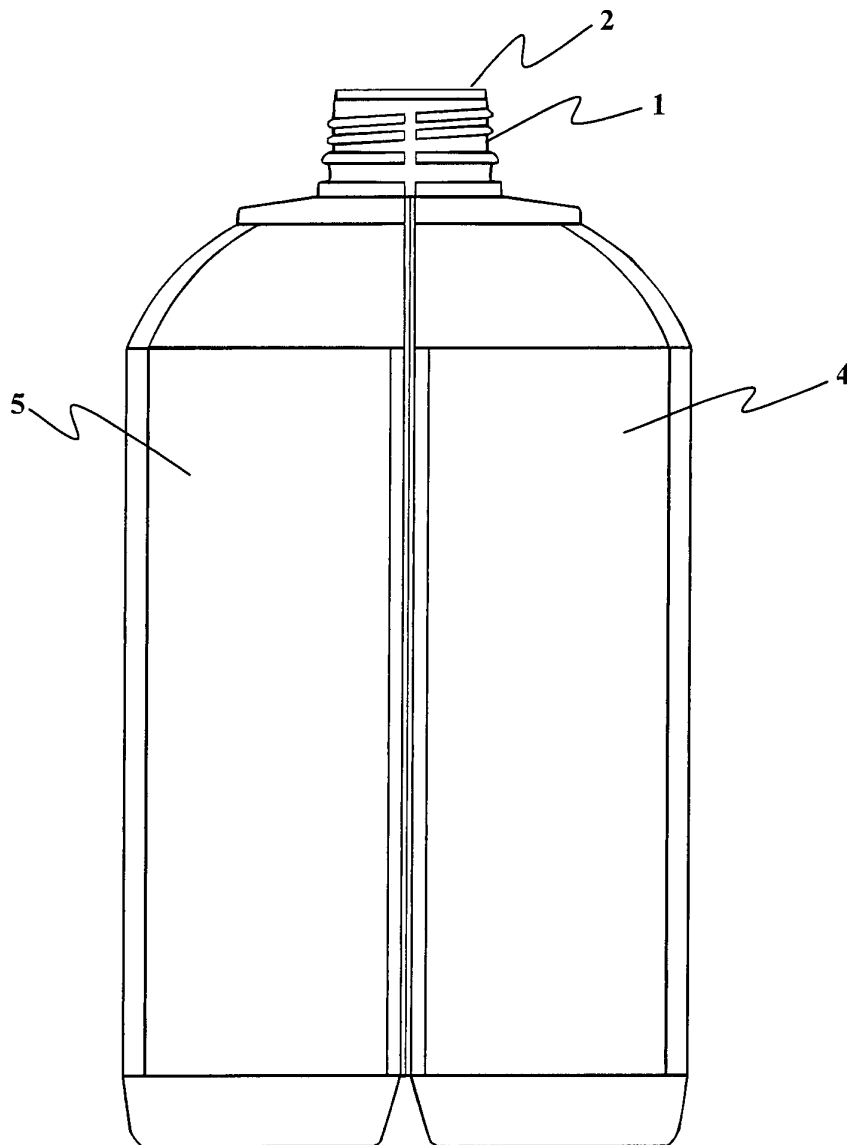


Fig. 1

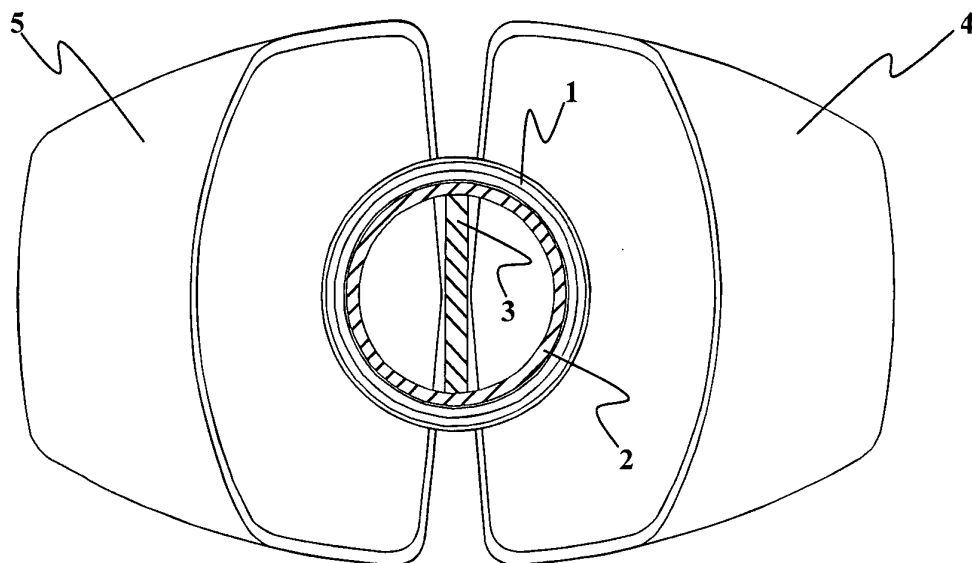


Fig. 2