

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 07.03.00.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 14.09.01 Bulletin 01/37.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : EASTMAN KODAK COMPANY — US.

72 Inventeur(s) : MARTIN DIDIER JEAN et MAUDHUIT CECILE ANNE CLOTHIDE.

73 Titulaire(s) :

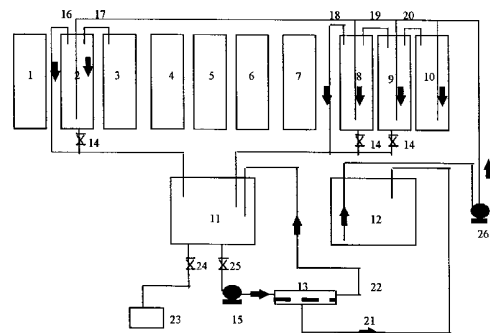
74 Mandataire(s) : KODAK INDUSTRIE.

54 PROCÉDE ET DISPOSITIF POUR LE TRAITEMENT D'UN FILM PHOTOGRAPHIQUE INVERSIBLE COULEUR.

57 Procédé et dispositif pour le traitement d'un film photographique inversible couleur à faible consommation en eaux.

Ce procédé permet de limiter la consommation en eau des bains de lavage, les niveaux en eau sont maintenus par un contre-courant provenant du bain placé en aval et on rejette par trop plein un volume équivalent d'eau. Les eaux de lavage sont récupérées et traitées par un même dispositif de nanofiltration capable de donner un perméat recyclable dans les bains de lavage du traitement.

Ce procédé permet de supprimer le problème de la présence d'étain (II) dans le premier bain de lavage alimenté en eau par un contre-courant provenant du bain d'inversion. Ce procédé permet aussi de supprimer les problèmes de rejets à l'égout de substances chimiques tout en maintenant une bonne sensibilité des films développés.



PROCEDE ET DISPOSITIF POUR LE TRAITEMENT D'UN FILM  
PHOTOGRAPHIQUE INVERSIBLE COULEUR

La présente invention concerne un procédé pour le traitement d'un film photographique inversible couleur à faible consommation en eau. Ce procédé permet de limiter la consommation en eau des bains de lavage, l'alimentation en eau des bains de lavage étant maintenue par un contre-courant provenant du bain placé en aval, avec rejet par trop plein du volume d'eau en excès. Les eaux de lavage sont récupérées et épurées par un dispositif de nanofiltration unique capable de donner un perméat recyclable dans les bains de lavage du traitement. Ce procédé permet aussi de supprimer les problèmes de rejets à l'égout de substances chimiques tout en maintenant une bonne sensibilité des films développés.

L'invention concerne également un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé.

Le procédé classique pour le traitement d'un film inversible couleur comprend une étape d'inversion chimique (ou d'exposition voilante) entre une étape de développement noir et blanc et l'étape de développement chromogène. L'étape d'inversion chimique, ou d'exposition voilante, permet de rendre développable les halogénures d'argent non exposés initialement. De tels procédés de traitements pour les films inversibles couleurs sont bien connus et sont décrits en détail dans "Chimie et Physique Photographiques" Volume 2, P. Glafkidès, 5<sup>ème</sup> édition, Chapitre XL, pages 947-967 de l'ouvrage précité.

Un exemple d'un tel procédé de traitement de film inversible couleur est le traitement Ektachrome E-6® décrit en détail à la page 954.

Au cours du traitement photographique Ektachrome E-6®, le produit photographique passe successivement dans chacun des bains suivants :

- a) un bain de développement noir et blanc,
- b) un premier bain de lavage,
- c) un bain d'inversion chimique,

- d) un bain de développement chromogène,
- e) un bain de conditionnement
- e) un bain de blanchiment,
- f) un bain de fixage,
- 5 g) un ou plusieurs bains de lavage, et
- h) un bain de rinçage.

Ensuite, on procède à l'étape de séchage.

Lors du passage du produit photographique de cuve en cuve, des quantités non négligeables de composés chimiques  
10 sont entraînés d'une cuve à l'autre soit par l'intermédiaire du produit photographique, soit par les courroies de convoyage du produit photographique. Ces composés chimiques vont s'accumuler dans les bains de traitement dont ils réduisent l'efficacité. L'entraînement  
15 de ces composés chimiques est d'autant plus important que le traitement des produits photographiques est plus rapide.

Afin de minimiser la contamination des bains par ces composés chimiques, on peut utiliser une solution de  
20 régénération. En pratique, on introduit la solution de régénération dans le bain pollué à régénérer, et on rejette par trop plein un volume équivalent de bain épuisé. Cette méthode génère un volume non négligeable de bains épuisés qui ne sont plus photographiquement  
25 utilisables.

Une autre méthode pour minimiser l'entraînement de composés chimiques, consiste à renouveler les bains de lavage par un apport d'eau propre en continu afin de  
30 maintenir une concentration très faible en produits chimiques dans ces bains de lavage.

Par exemple, il est connu de placer, entre le premier bain de développement noir et blanc et le bain d'inversion chimique, un premier bain de lavage. Ce premier bain de lavage a pour objectif d'interrompre les réactions  
35 chimiques dues au premier bain de développement et d'empêcher la migration par entraînement du premier révélateur vers le bain d'inversion évitant ainsi une

détérioration de la qualité de l'image du film développé. C'est ainsi que pour un traitement standard Ektachrome E-6®, il est d'usage, pour les bains de lavage, d'utiliser une alimentation en eau continue pouvant atteindre un  
5 débit de 7,5 litres par minute. Cette méthode entraîne donc une importante consommation en eau augmentant ainsi le coût du procédé de développement. De plus, les laboratoires de développement doivent à présent répondre à certaines réglementations qui limitent très nettement la  
10 consommation en eau par mètre carré de films développés.

De même, pour limiter la consommation en eau des mini-laboratoires de traitement de films photographiques inversibles couleurs, il est connu de maintenir le niveau en eau de chaque bain de lavage par un contre-courant  
15 provenant du bain en aval, et de rejeter par trop plein un volume équivalent d'eau dans un réservoir, tout en maintenant une alimentation en eau pour le bain de rinçage final. Le traitement des films inversibles couleurs exposés dans ce type de minilaboratoire de développement  
20 (plus communément appelé minilab) comprend les bains dans l'ordre suivant :

- a) un bain de développement noir et blanc,
- b) un premier bain de lavage, remplie initialement en eau propre, dont le niveau en eau est maintenu par un contre-  
25 courant provenant du bain d'inversion et on rejette par trop plein un volume équivalent d'eau,
- c) un bain d'inversion chimique,
- d) un bain de développement chromogène,
- e) un bain de conditionnement
- 30 f) un bain de blanchiment,
- g) un bain de fixage,
- h) au moins deux bains de lavage final dont le niveau en eau est maintenu par un contre-courant provenant du bain de rinçage placé en aval, et
- 35 i) un bain de rinçage final alimenté en eau par une source auxiliaire. On effectue ensuite l'opération de séchage.

Cependant, l'un des problèmes rencontrés par ce genre d'installation est l'accumulation avec le temps de polluants organiques et inorganiques dans les bains, notamment dans les bains de lavage. Ils ne peuvent donc pas être rejetés à l'égout et nécessitent un traitement adapté en vue d'une décontamination. De plus, l'accumulation de certains polluants entraîne des effets néfastes sur la qualité du développement des films. Par exemple, lorsque la teneur en étain (II) est trop importante dans le premier bain de lavage, on observe un effet très néfaste sur la sensitométrie des films développés. En général, pour ce type de minilab, on observe que lorsque l'on dépasse une concentration en étain (II) de 400 ppm dans le premier bain de lavage, cela entraîne une dégradation de la sensitométrie des films développés. Afin d'éviter ce problème, il est d'usage d'utiliser un bullage d'air afin d'oxyder l'étain (II) en étain (IV) moins néfaste pour la sensitométrie des films à développer. Cependant, ce genre de technique entraîne la formation de mousse à la surface des bains même lorsque l'on utilise des agents anti-moussants. Il est préférable d'éviter la formation de mousse dans les bains de traitement afin d'éviter une pollution des bains adjacents par débordement.

De plus, l'accumulation de substances organiques (révélateurs noir et blanc, co-développeur,...) ainsi qu'un bullage d'air favorisent la formation de biofilms dans le premier bain de lavage pouvant contaminer par entraînement les autres bains du procédé de développement, soit par l'intermédiaire du produit photographique, soit par les courroies de convoyage du produit photographique. La formation de biofilms entraîne aussi un colmatage des filtres de nettoyage des cuves ainsi que l'émission d'odeurs nauséabondes. Il est donc nécessaire d'effectuer des opérations fréquentes de maintenance et de nettoyage entraînant de nombreux arrêts du minilab.

Compte tenu des problèmes liés à l'utilisation de tels minilabs, il est souhaitable de disposer de systèmes permettant de traiter et recycler le plus complètement possible les eaux issues des bains de lavage, tout en maintenant au plus bas dans les bains de lavages, et en particulier dans le premier bain de lavage, la teneur des polluants chimiques. Il est de plus souhaitable que la teneur en étain (II) reste inférieure à 400 ppm dans le premier bain de lavage afin de maintenir une qualité acceptable de la sensitométrie des films développés.

Pour le premier bain de lavage, la pollution chimique provient :

- du 1<sup>er</sup> révélateur par entraînement des substances chimiques, et
- du bain d'inversion, du au maintien du niveau en eau du 1<sup>er</sup> bain de lavage par un contre-courant provenant du bain d'inversion.

Parmi les polluants organiques, on retrouve les constituants classiques des révélateurs noir et blanc tels que, par exemple, le métol, l'hydroquinone, la phénidone, l'hydroquinone monosulfonate de potassium et le composé 4-(hydroxyméthyl)-4-méthyl-1-phenyl-3-pyrazolidone (HMMP). On trouve aussi l'acide propionique provenant du bain d'inversion.

Parmi les polluants inorganiques, on trouve notamment l'étain (II), provenant du bain d'inversion, le fer, les halogénures.

Un objet de la présente invention est de supprimer dans le premier bain de lavage le bullage d'air, la formation de biofilms et de mousse. Un autre objet de l'invention est de disposer d'un procédé et d'un dispositif de traitement d'un film photographique inversible couleur permettant une réduction significative de la consommation en eau du traitement, ainsi que du volume d'effluents photographiques et ceci sans dégradation de la sensitométrie des films développés.

Un autre objet de l'invention est un procédé de traitement photographique qui permette de réduire les rejets à l'égout de substances chimiques.

D'autres objets encore apparaîtront de manière  
5 détaillée dans la description qui suit.

Le procédé selon l'invention pour le traitement d'un film photographique inversible couleur exposé, comprend la circulation de ce film exposé dans :

- i) un bain de développement noir et blanc,
- 10 ii) un premier bain de lavage,
- iii) un bain d'inversion comprenant des sels d'étain  
(II),

selon ce procédé, le niveau en eau du premier bain de lavage est maintenu par un contre-courant provenant du  
15 bain d'inversion, un volume d'eau au moins équivalent à celui apporté par le contre courant étant rejeté par un trop-plein, ce procédé comprend en outre la collecte des eaux issues dudit trop plein et du contenu dudit premier bain de lavage que l'on fait passer par un dispositif de  
20 nanofiltration pour donner un perméat photographiquement utile.

Selon un mode de réalisation, le perméat est recyclé dans ledit premier bain de lavage. Selon un mode de réalisation particulier, le procédé comprend les étapes  
25 suivantes :

- a) on fait circuler ce film exposé dans :
  - i) un bain de développement noir et blanc,
  - ii) un premier bain de lavage dont le niveau en eau est maintenu par un contre-courant provenant  
30 d'un bain d'inversion, un volume d'eau au moins équivalent à celui apporté par le contre-courant étant rejeté, par exemple dans un réservoir tampon,
  - iii) un bain d'inversion comprenant des sels  
35 d'étain-II,
  - iv) un bain de développement chromogène,
  - v) un bain de blanchiment,

- vi) un bain de fixage,
- vii) un bain de rinçage,

b) on fait en outre passer le film exposé dans une zone de lavage final qui comprend au moins deux bains de lavage placés en série, dont les niveaux en eau sont  
5 maintenus par un contre-courant provenant d'un bain de rinçage placé en aval des bains de la zone de lavage final, et on rejette par trop plein dans un réservoir tampon un volume d'eau au moins équivalent à l'eau  
10 apportée par le contre-courant.

c) on collecte les eaux des bains de lavage (par trop plein et/ou par vidange des bains de lavage) dans le réservoir tampon et l'on fait passer ces eaux par un dispositif de nanofiltration commun à tous les bains, et

15 d) on recycle le perméat issu dudit dispositif de nanofiltration soit dans une source auxiliaire permettant l'alimentation en eau des bains de lavage soit directement dans un ou plusieurs bains de lavage dudit procédé.

Selon un autre aspect de l'invention, on réalise une  
20 installation de traitement photographique inversible couleur comprenant :

- a) i) un bain de développement noir et blanc,  
ii) un premier bain de lavage dont le niveau en eau est maintenu par un contre-courant provenant  
25 du bain d'inversion et on rejette par trop plein un volume équivalent d'eau dans un réservoir tampon,  
iii) un bain d'inversion comprenant des sels d'étain (II),  
30 iv) un bain de développement chromogène,  
v) un bain de blanchiment,  
vi) un bain de fixage, et  
vii) une zone de lavage final,
- b) un réservoir tampon permettant de collecter les  
35 eaux des bains de lavage (par trop plein et/ou par vidange des bains de lavage),

c) un dispositif de nanofiltration commun à tous les bains et destiné à recevoir et traiter les eaux issues dudit réservoir tampon et/ou des bains de lavage,

d) un recyclage du perméat issu dudit dispositif de nanofiltration dans une source auxiliaire permettant l'alimentation en eau dudit procédé et/ou directement dans un ou plusieurs bains de lavage,

e) un recyclage du rétentat issu dudit dispositif de nanofiltration dans un réservoir tampon.

10       Avantageusement, la zone de lavage final de ladite installation est constituée par deux ou plusieurs bains de lavage placés en série, dont les niveaux en eau sont maintenus par un contre-courant provenant du bain de rinçage placé en aval de la zone de lavage.

15       Selon une autre variante, une cuve est prévue pour recevoir le rétentat issu du dispositif de nanofiltration.

      Le dispositif de nanofiltration utilisé selon l'invention utilise des membranes pour la séparation des substances dissoutes ou des produits chimiques à partir de solutions diluées. La nanofiltration est une technique  
20       utilisée pour la séparation sélective des sels et des composés organiques en solution. Les membranes utilisées pour la nanofiltration se comportent donc comme des tamis à grande surface présentant des pores de tailles  
25       microscopiques ou moléculaires dont les dimensions doivent être très régulières afin que des molécules d'une taille définie soient retenues tandis que des molécules plus petites ou les ions de sels simples passent au travers de la membrane. Les membranes pour la nanofiltration laissent  
30       généralement passer les molécules dont le poids moléculaire est compris entre 200 et 1000 daltons. Les sels ionisés multivalents et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieur à 1000 daltons sont, par contre, fortement retenus.

35       Une membrane est généralement définie par son seuil de coupure qui est le poids moléculaire de la plus petite

entité chimique retenue par la membrane pour un taux de rétention égal à 0.9.

Le taux de rétention (TR) pour une membrane est défini par l'équation:

5  $TR = 1 - (C_p/C_r)$

où  $C_r$  est la concentration de l'espèce à retenir dans la rétentat et  $C_p$  est la concentration de la même espèce dans le perméat.

La solution qui a traversé la membrane est appelée  
10 filtrat ou perméat et la solution qui est retenue par la membrane est appelée concentrat ou rétentat. On dit d'un perméat qu'il est photographiquement utile lorsqu'il est réutilisable pour le réajustement de l'un des bains du traitement. Le perméat est donc recyclable par une boucle  
15 appropriée, ou le cas échéant, peut-être rejeté à l'égout dans la mesure où il ne contient pas de substances nocives pour l'environnement.

Les membranes de nanofiltration peuvent être inorganiques ou organiques. Les membranes organiques sont  
20 des membranes à base d'acétate de cellulose, de poly(amide/imide), de polysulfone, de polymères acryliques ou de polymères fluorés. Les membranes inorganiques sont des membranes à base de carbone, de céramiques, d'aluminium anodisé, de métal fritté ou de verre poreux ou  
25 bien en composite tissé à base de fibres de carbone.

Selon la présente invention, le système de nanofiltration doit être capable de retenir les polluants contenus dans les bains de lavage.

Selon un mode de réalisation particulier, le système  
30 de nanofiltration présente avantageusement pendant la durée du traitement un taux de rétention de l'étain (II) d'au moins 0,9. Afin de maintenir un tel taux de rétention, on choisira de façon appropriée en fonction du dispositif de nanofiltration le flux de traitement et la  
35 pression appliquée. De préférence, la pression appliquée variera entre 5 et 40 bars et de préférence entre 10 et 20 bars.

Selon un mode de réalisation particulier, la membrane de nanofiltration est soit la membrane NF45 FILMTEC®, soit la membrane NF70 FILMTEC® commercialisées par Dow Europe Separation Systems®, soit la membrane Osmonics DK®, soit  
5 la membrane Osmonics MX® ou soit la membrane Osmonics SV® commercialisées par la société Osmonics.

Selon un mode de réalisation particulier, les membranes de nanofiltration utiles selon l'invention ont un angle de mouillage compris entre 30°C et 90°C, et de  
10 préférence entre 35°C et 77°C.

Selon un mode de réalisation particulier, les membranes de nanofiltration utiles selon l'invention auront un seuil de coupure compris entre 100 et 1000 Daltons, et de préférence entre 150 et 500 Daltons.

15 Dans la description qui suit, il sera fait référence à la Figure unique du dessin qui représente de manière schématique un mode de réalisation préféré du dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

Ainsi qu'illustré, le film à développer est amené  
20 dans un bain de développement noir et blanc (1) à la sortie duquel le film passe dans un premier bain de lavage (2), initialement rempli avec de l'eau propre et dont le niveau en eau est maintenu par un contre-courant (17) provenant du bain d'inversion (3). Pour éviter un  
25 débordement de la cuve du premier bain de lavage et permettre le recyclage de ses eaux usées, un trop plein de débordement (16) permet d'évacuer les eaux usées vers un réservoir tampon (11).

Le film est ensuite amené dans le bain d'inversion  
30 (3), contenant de l'étain (II). Il passe ensuite dans un bain de développement chromogène (4), puis dans un bain de conditionnement (5), puis dans un bain de blanchiment (6), puis dans un bain de fixage (7) puis dans une zone de lavage final composée des bains (8) et (9) et enfin dans  
35 un bain de rinçage (10). Les niveaux des bains de lavage (8) et (9) sont maintenus par les contre-courants (19) et (20) respectivement. Le bain de rinçage (10) contient les

adjuvants classiques (tensio-actifs,...) pour un bain final de type Ektachrome E-6®. Selon une autre caractéristique de la présente invention, de l'eau propre peut être rajoutée dans les bains (2), (8), (9) et (10) en provenance d'une source auxiliaire 12 au moyen d'une pompe (26). Une définition communément acceptée de la notion d'eau propre est donnée à titre indicatif dans Photographic Science and Engineering, volume 9, No. 6, Novembre-Décembre 1965, pages 398-413. Les eaux usées des bains de lavage (2), (8) et (9) peuvent être évacuées vers un réservoir tampon (11) soit par l'intermédiaire des trop pleins (16) et (18), soit par l'intermédiaire des vannes de vidange (14).

A partir du réservoir tampon (11), les eaux usées sont acheminées au travers d'un dispositif de nanofiltration à membrane (13) en ouvrant la vanne (25) et à l'aide d'une pompe haute pression (15). Le rétentat (22) issu du dispositif de nanofiltration (13) peut être soit évacué du circuit, par exemple vers un dispositif de traitement auxiliaire (non représenté), soit recyclé dans le réservoir tampon (11).

Des organes (non représentés) peuvent ajoutés, tels que, par exemple, des dispositifs de mesure de conductimétrie pour mesurer la concentration de la solution dans le réservoir tampon (11), avec un asservissement permettant d'évacuer une partie de son contenu lorsque cette concentration atteint ou excède une certaine valeur, pour être traité vers un dispositif de traitement auxiliaire (23). A titre d'exemple, une vanne (24) peut être prévue afin de permettre cette évacuation. On peut aussi prévoir des pH-mètres avec possibilité d'ajuster le pH à un niveau requis.

Le perméat (21) peut alimenter directement en eau propre soit une source auxiliaire (12) (option représentée sur le schéma), soit la zone de lavage final (option non-représentée sur le schéma), soit le premier bain de lavage (option non-représentée sur le schéma) ou soit le bain de

rinçage (10) (option non-représentée sur le schéma). Cette source auxiliaire (12) peut aussi être alimentée en eau propre par une source externe (option non-représentée sur le schéma) au dispositif. La source auxiliaire (12) peut  
5 servir soit à renouveler les bains de lavage (2), (8) et (9) après vidange et traitement par le dispositif de nanofiltration, soit à alimenter en eau les bains (2), (8), (9) et/ou (10). Le bain de rinçage (10) contient les adjuvants classiques (tensioactifs, ...) d'un bain de  
10 rinçage final pour un traitement de type Ektachrome E-6® qui pourront être rajoutés à celui-ci en cas de trop forte dilution des adjuvants soit sous forme concentrée soit sous forme de solution diluée.

Ce mode de réalisation est particulièrement  
15 avantageux car il permet, comme le montre l'exemple suivant :

- une réduction de la consommation en eau du minilab par un facteur d'au moins 50,
- une plus grande stabilité des bains utilisés dans le  
20 procédé de développement,
- de diminuer le temps nécessaire à la maintenance du minilab (nettoyage,...),
- de réduire le volume d'eau usée du minilab (le taux de recyclage en eau est compris entre 97 et 98%),
- 25 - de traiter en une opération des solutions de lavages ayant des contaminants chimiques variés,
- de limiter la formation de biofilms dans le premier bain de lavage, et
- d'éliminer l'opération de bullage d'air dans le premier  
30 bain de lavage.

L'invention est décrite en détail dans les exemples suivants.

## Exemples

Exemple 1 (Comparatif): Variation de la Dmax en fonction de la concentration en  $\text{Sn}^{2+}$  :

- On utilise un minilab Noritsu QSF-R4103 E6 commercialisé par la société Noritsu en faisant varier la concentration en  $\text{Sn}^{2+}$  dans le premier bain de lavage. On développe dans ce minilab des films exposés Kodak Ektachrome 64 professional (EKT-64) et Kodak Ektachrome 100 (EKT-100) par le procédé Ektachrome E-6®.
- Ce minilab utilise la séquence suivante :

Bains E-6	Durée	Température e °C	Taux d'entretien ml/m <sup>2</sup>
1 <sup>er</sup> développement (1)	6mn	38	2150
1 <sup>er</sup> lavage (2)	2mn30s	37-38	contre-courant
Bain d'inversion (3)	2mn30s	38	1075
Développement chromogène (4)	6mn	38	2150
Conditionneur (5)	2mn30s	38	1075
Blanchiment (6)	6mn	40	230
Fixage (7)	2mn30s	38	1075
Lavage final (8)	2mn30s	37-38	contre-courant
Lavage final (9)	2mn30s	37-38	contre-courant
rinçage (10)	2mn30s	30-34	2150

- Le niveau en eau du premier bain de lavage (2) ainsi que celui des bains de lavage (8) et (9) sont maintenu par un contre-courant provenant du bain situé en aval. On n'effectue pas de bullage d'air dans le premier bain de lavage. Le bain de rinçage final (10) contient les adjuvants classiques d'un rinçage de type Ektachrome E-6®. Puis, on opère de manière classique en effectuant l'opération de séchage (température > 67°C).

Les mesures de la Dmax sont consignées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Mesure de la Dmax en fonction de la concentration en  $\text{Sn}^{2+}$  dans le premier bain de lavage

		[ $\text{Sn}^{2+}$ ] g/l	0	0.4	0.7	0.9	1.2
EKT-64	Dmax	Rouge	2.80	2.82	2.77	2.78	2.75
		Vert	2.78	2.80	2.74	2.74	2.76
		Bleu	2.98	2.96	2.90	2.91	2.87
EKT-100	Dmax	Rouge	3.20	3.16	3.09	3.09	3.11
		Vert	3.50	3.51	3.18	3.23	3.19
		Bleu	3.66	3.64	3.54	3.60	3.58

5

On remarque bien que la Dmax est affectée par la concentration en  $\text{Sn}^{2+}$  et qu'il est souhaitable de maintenir cette concentration à un taux inférieur à 0.4 g/l pour obtenir une sensitométrie acceptable.

10 Exemple 2 (Invention)

On utilise le minilab suivant la séquence décrite dans l'exemple 1. Les bains du minilab sont saisonnés à l'aide de films EKTACHROME format 135 (36 poses) de type Kodak Elitechrome 100 (EK100) (10 films pour l'expérience 15 2-a et 20 films pour l'expérience 2-b).

Puis, on collecte dans un réservoir tampon :

- par trop plein les eaux issues du premier bain de lavage (2) et du bain de lavage (8) lors du développement, et
- 20 - par vidange les eaux issues des bains de lavage (2), (8), et (9).

Les eaux issues de ce réservoir tampon (11) sont traitées à l'aide d'une membrane de filtration NF45 FILMTEC (DOW) avec un débit d'alimentation de 500 l/h pour 25 une pression de 10 bars. Le volume d'effluents traités est compris entre 10 et 20 litres, la durée de traitement est comprise entre 8 et 16 minutes. Le taux de recyclage des

eaux collectées est de 97-98%. Le perméat est collecté dans une cuve servant de source auxiliaire et est réintroduit en machine dans les bains de lavage 2, 8 et 9 après ajustement du pH à 7 et du niveau de calcium (50 mg/l) à l'aide de chlorure de calcium.

Le suivi de la qualité du traitement est réalisé à partir de sensitogrammes de contrôle, catalogués sous le nom de «Kodak Control Strips, Process E-6 (émulsion 8111) » fourni par la société KODAK. Ces sensitogrammes, pré-exposés, sont développés après un saisonnement de 10 films EK100 (expérience 2-a) et 20 films EK100 (expérience 2-b). Ensuite, avec un densitomètre, on mesure les densités des couleurs rouge, vert et bleu à différentes expositions pour déterminer le niveau de qualité du procédé de développement.

On mesure les densités suivantes :

- La densité maximale (Dmax) qui correspond à la densité d'une zone non exposée,
  - la densité minimale (Dmin) qui est représentée par la densité à une exposition supérieure de  $1,6 \text{ Log } E$  à l'exposition donnant une densité de 0,8.
  - la densité élevée (HD) utile pour évaluer la couleur,
  - la densité faible (LD) utile pour évaluer la rapidité.
- Les mesures du sensitogramme de contrôle sont alors comparées à une référence, représentant les caractéristiques optimum de fonctionnement pour un traitement Ektachrome E-6<sup>®</sup>, et on répertorie la déviation mesurée pour chaque densité de chaque couleur.

L'utilisation de ces sensitogrammes est effectuée conformément au manuel «Process E-6 using Kodak chemicals », Chapitre 13, n°Z-119 publié par Kodak (octobre 1997).

Les résultats sont consignés dans le tableau 2.

#### Exemple 3 (comparatif)

On utilise le minilab suivant la séquence décrite dans l'exemple 1. Le premier bain de lavage est aéré par un

bullage d'air à raison de 0,5 l/min de manière à limiter la concentration en étain (II).

Les bains du minilab sont saisonnés par le développement de films EKTACHROME format 135 (36 poses) de type Kodak Elitechrome 100 (EK100) (10 films pour l'expérience 3-a et 20 films pour l'expérience 3-b). Le suivi de la qualité du traitement est réalisé comme dans l'exemple 2. Les résultats sont consignés dans le Tableau 2.

10 Tableau 2 : Résultats des exemples 2 et 3.

Exemples	Consommation en eau par m <sup>2</sup> de film développé		Dmax	HD	LD	Dmin
		rouge	0,15	0,05	0,02	0,02
		vert	0,11	0,05	0,04	0,01
2-a (Invention)	0,16 l/m <sup>2</sup>	bleu	0,1	0,02	0,03	0,01
		<b>Vmax</b>	<b>0,05</b>	<b>0,03</b>	<b>0,02</b>	<b>0,01</b>
		rouge	0,17	0,06	0,01	0,01
		vert	0,13	0,07	0,05	0,01
2-b (Invention)	0,16 l/m <sup>2</sup>	bleu	0,12	0,02	0,02	0,01
		<b>Vmax</b>	<b>0,05</b>	<b>0,05</b>	<b>0,04</b>	<b>0</b>
		rouge	0,21	0,09	0,03	0,02
3-a (Comparatif)	9,2 l/m <sup>2</sup>	vert	0,07	0,07	0,04	0,01
		bleu	-0,13	-0,13	-0,04	0
		<b>Vmax</b>	<b>0,27</b>	<b>0,22</b>	<b>0,08</b>	<b>0,02</b>
		rouge	0,16	0,04	0,01	0,02
3-b (Comparatif)	6,2 l/m <sup>2</sup>	vert	0,12	0,06	0,04	0,01
		bleu	-0,15	-0,17	-0,09	-0,01
		<b>Vmax</b>	<b>0,31</b>	<b>0,23</b>	<b>0,13</b>	<b>0,03</b>

Les variations maximum (Vmax) représentent l'écart de densité maximum entre les mesures des trois couleurs. Vmax représente donc la dispersion enregistrée pour chaque paramètre dans les trois couleurs. Il est donc souhaitable

15

d'obtenir une très faible valeur pour  $V_{max}$  afin de maintenir la balance de chaque caractéristique pour les trois couleurs. Les limites acceptables recommandées pour  $V_{max}$  avec un traitement E-6 sont les suivantes :

- 5 - pour LD (rapidité),  $V_{max} < 0.07$ ,
- pour HD (couleur),  $V_{max} < 0.11$ .

On voit bien que l'invention respecte ces conditions alors que les essais comparatifs sont en dehors des limites recommandées. Par conséquent, le procédé selon  
10 l'invention permet de maintenir une bonne qualité sensitométrique des films développés.

L'invention consomme beaucoup moins d'eau que le comparatif pour une même surface de films développés.

De plus, le premier bain de lavage selon l'invention  
15 ne présente pas de mousse à la surface et de biofilms évitant donc tout risque de pollution des baigns adjacents à la différence du premier bain de lavage du dispositif comparatif qui présentait la formation de mousse à la surface.

#### 20 Exemple 4

On utilise le minilab suivant la configuration décrite dans l'exemple 1. Les baigns du minilab sont saisonnés par le développement de films EKTACHROME format  
135 (36 poses) de type Kodak Elitechrome 100 à raison de  
25 10 films par jour. Le dispositif est maintenu en fonctionnement pendant 20 jours. On collecte dans un réservoir tampon:

- par trop plein, les eaux issues du premier bain de lavage (2) et du bain de lavage (8) lors du  
30 fonctionnement du minilab, et
- par vidange, les eaux issues des baigns de lavage (2), (8) et (9).

Les eaux issues de ce réservoir tampon sont traitées quotidiennement à l'aide d'une membrane de filtration NF45  
35 FILMTEC (DOW) avec un débit d'alimentation de 500 l/h sous une pression de 20 bars. Le volume d'effluents traités est compris entre 10 et 20 litres, la durée de traitement

est comprise entre 8 et 16 minutes. Le taux de recyclage des eaux collectées est de 97-98%. Le perméat est collecté dans un bain servant de source auxiliaire et est réintroduit en machine, après ajustement du pH à 7 et du  
5 niveau de calcium (50 mg/l) à l'aide de chlorure de calcium, dans les bains de lavage 2, 8 et 9. Chaque jour, on mesure la concentration des contaminants chimiques dans le perméat (Tableau 3) et la concentration en  $\text{Sn}^{2+}$  dans le premier bain de lavage (2) (Tableau 4) par les techniques  
10 d'électrophorèse de zone capillaire (CZE) et de spectrométrie d'émission Plasma (ICP-AES), la concentration en contaminants organiques dans les différents bains de lavage (Tableau 5) par la technique de chromatographie liquide haute pression (HPLC) et la  
15 concentration en étain par titration colorimétrique.

Concentration initiale en contaminants chimiques dans le réservoir tampon :

- Sn total : 47 ppm.
- Fe : 1,1 ppm.
- 20 - Ag : 5,1 ppm.
- Thiocyanate : 2 ppm.
- Sulfate : 60 ppm.
- Thiosulfate : 102 ppm.

Tableau 3 : Concentrations (en ppm) des contaminants chimiques dans le perméat.

jour	Sn total	Fe	Ag	Thiocyanate	Sulfate	Thiosulfate
1	0,13	0,05	0,40	2	10	15
2	0,13	0,03	0,08	4	6	16
3	0,18	0,02	0,06	6	7	18
4	0,20	0,00	0,00	7	8	23
5	0,30	0,00	0,00	8	13	35
6	0,20	0,10	0,10	11	11	40
7	0,30	0,11	0,20	12	13	60
8	0,50	0,08	0,13	12	11	58
9	0,50	0,09	0,11	15	9	48
10	0,11	0,09	0,14	14	8	34
11	0,22	0,10	0,20	15	7	39
12	0,13	0,10	0,03	14	8	40
13	0,30	0,10	0,10	15	8	52
14	0,30	0,10	0,08	16	8	48
15	0,20	0,05	0,05	15	6	38
16	0,24	0,07	0,05	12	3	11
17	0,24	0,09	0,05	10	5	14
18	0,17	0,15	0,04	9	5	17
19	0,26	0,07	0,01	10	7	19
20	0,20	0,08	0,03	8	7	22

Tableau 4 : Concentration de  $\text{Sn}^{2+}$  (g/l) dans le premier bain de lavage :

jour	[Sn <sup>2+</sup> ] (g/l)
1	0,12
2	0,30
3	0,28
4	0,18
5	0,25
6	0,20
7	0,35
8	0,25
9	0,12
10	0,15
11	0,18
12	0,18
13	0,18
14	0,15
15	0,20
16	0,18
17	0,18
18	0,20
19	0,20
20	0,18

5 Tableau 5 : Concentration des contaminants organiques dans les différents bains de lavage après 20 jours :

Bains de lavage	DCO mg/l	COT mg/l	KHQS mg/l	HMMP mg/l
1 <sup>er</sup> bain de lavage (2)	18349	4900	265	23,7
Lavage final (8)	465	157	5	0
Lavage final (9)	278	137	0	0
Rinçage (10)	1211	525	0	0

COT : carbone organique total.

KHQS : Hydroquinone monosulphonate de potassium.

HMMP : 4-(Hydroxyméthyl)-4-méthyl-1-phényl-3-pyrazolidone.

10 D'après le Tableau 3, on peut constater que le perméat est très faiblement chargé en composés chimiques montrant ainsi l'efficacité du procédé selon l'invention. De plus, d'après le Tableau 4, on voit bien que la concentration en

$\text{Sn}^{2+}$  est maintenue en dessous de 0,4 g/l ce qui permet d'éviter d'utiliser un système de bullage d'air dans le premier bain de lavage. Pour le Tableau 5, on voit que les concentrations en révélateur (KHQS) et en co-  
5 développeur (HMMP) sont maintenus à des niveaux faibles dans les bains de lavage final. Ceci montre bien que le système de nanofiltration est efficace quand à l'élimination de ces composés organiques.

#### Exemple 5

10 On utilise le minilab suivant la configuration décrite dans l'exemple 1. Les bains du minilab sont saisonnés par le développement de films EKTACHROME format 135 (36 poses) de type Kodak Elitechrome 100 (EK100) (10 films). Dans cet exemple, les eaux usées du réservoir tampon (11) sont  
15 constituées par les eaux collectées par trop-plein des bains de lavage (2) et (8) lors du développement ainsi que par vidange des bains de lavage (2), (8) et (9). Ces eaux sont traitées à travers une cellule de nanofiltration Berghof®, commercialisée par la société Prolabo, de 400 ml  
20 équipée d'une membrane de nanofiltration de 32 cm<sup>2</sup>. La cellule est équipée d'un agitateur magnétique.

On introduit dans la cellule 250 ml des eaux usées issues de ce réservoir tampon. Après fermeture de la cellule, on introduit dans celle-ci de l'azote afin  
25 d'obtenir une pression permettant un flux en perméat compris entre 15 et 55 l/m<sup>2</sup> et par heure.

La nanofiltration est mise en oeuvre au moyen des membranes suivantes : FILMTEC NF45® (NF45), commercialisées par DOW Europe Separation Systems,  
30 Osmonics DK® (DK), Osmonics BQ® (BQ), Osmonics MX® (MX) et Osmonics SV® (SV) commercialisées par la société Osmonics. On étudiera aussi une membrane Osmonics GH® (GH) utilisée pour les techniques d'ultrafiltration à titre de comparatif.

35 Les angles de mouillage sont obtenus par la méthode de la lame de Wilhemy qui est basée sur la mesure de la force nécessaire pour arracher à un liquide une fine plaque d'un

échantillon suspendu à l'un des bras d'une balance et plongeant dans ce liquide. Le liquide est maintenu à 24°C. Au préalable, la tension superficielle du liquide  $\gamma$  est mesurée à l'aide d'une lame de papier filtre pour laquelle  $\theta = 0$ . L'angle de mouillage est défini par la formule suivante :

$$\cos \theta = \Delta W / P_e \cdot \gamma$$

où

$\Delta W$  est la variation du poids de la plaque au moment de son contact avec le liquide, et

$P_e$  est le périmètre de la plaque.

Le caractère hydrophobe augmente avec la valeur de l'angle de mouillage.

Les performances de ces membranes sont regroupées dans le tableau 6 suivant.

Tableau 6 :Taux de rétention mesurés pour différentes membranes.

Membranes	NF-45	DK	BQ	MX	SV	GH
Type	NF	NF	NF	NF	NF	UF
Seuil de coupure (Dalton)	200	150-300	200-300	300-500	300-500	2500
$\theta$ (°)	46,3	67,2	94	57,3	77,2	67,8
TR Ag	0,99	0,99	0,99	0,97	0,99	0,99
TR Sn <sup>2+</sup>	0,99	0,99	0,83	0,99	0,99	0,98
TR Fe	0,97	0,95	0,83	0,85	0,99	0,86
TR Ca	0,99	0,99	0,80	0,99	0,99	0,96
TR S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,98	0,98	0,35	0,98	0,98	0,58
TR COT	0,63	0,79	0,27	0,91	0,75	0,35

NF= nanofiltration

UF= ultrafiltration

5 TR= taux de rétention

COT= carbone organique total

Pour les membranes de type nanofiltration, on voit que les membranes les plus performantes sont celles qui ont un angle de mouillage inférieur à 90°. Par exemple, la  
 10 membrane BQ qui à un angle de mouillage de 94° est moins efficace pour l'élimination des thiosulfates et des composés organiques. De plus, on voit bien qu'avec la membrane GH, qui est une membrane pour l'ultrafiltration ayant un seuil de coupure très supérieur à celui des  
 15 membrane de nanofiltration (100 à 1000 daltons), il y a

une perte d'efficacité pour l'élimination des thiosulfates ou des composés organiques.

Par conséquent, le procédé selon notre invention peut-être appliqué dans le domaine des laboratoires de développement des films photographiques inversibles 5 couleurs à faible consommation en eaux, et plus particulièrement dans le domaine des minilabs pour le développement des films photographiques inversibles couleurs.

## REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé de traitement d'un film photographique  
inversible couleur exposé comprenant la circulation  
de ce film exposé dans :
- 5 i) un bain de développement noir et blanc,  
ii) un premier bain de lavage,  
iii) un bain d'inversion comprenant des sels d'étain  
(II),  
procédé dans lequel le niveau en eau du premier bain  
10 de lavage est maintenu par un contre-courant  
provenant du bain d'inversion, un volume d'eau au  
moins équivalent à celui apporté par le contre  
courant étant rejeté par un trop-plein, ce procédé  
comprenant en outre la collecte des eaux issues dudit  
15 trop plein et du contenu dudit premier bain de lavage  
que l'on fait passer par un dispositif de  
nanofiltration pour donner un perméat  
photographiquement utile.
- 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce  
20 que le perméat est recyclé dans ledit premier bain de  
lavage.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 comprenant en outre  
la circulation du film dans une zone de lavage final  
et dans un bain de rinçage, la zone de lavage final  
25 comprenant au moins deux bains de lavage placés en  
série dont les niveaux en eau sont maintenus par un  
contre-courant provenant du bain de rinçage, un  
volume d'eau au moins équivalent à celui apporté par  
le contre-courant étant rejeté par un trop-plein, le  
30 bain de rinçage étant en aval de la zone de lavage  
final.
- 4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce  
que l'on collecte le contenu et/ou le trop-plein des  
bains de la zone de lavage final, qu'on fait passer  
35 par ledit dispositif de nanofiltration pour donner un  
perméat photographiquement utile.

- 5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le perméat est recyclé dans un ou plusieurs bains de lavage dudit procédé et/ou dans le bain de rinçage.
- 5 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel le dispositif de nanofiltration est équipé d'une membrane ayant un angle de mouillage compris entre 30° et 90°, et plus avantageusement compris entre 35° et 77°.
- 10 7 - Procédé selon la revendication 6 dans lequel on recycle par le dispositif de nanofiltration au moins 60 % et de préférence entre 90 et 99 % de l'eau introduite initialement dans le traitement.
- 8 - Installation de traitement photographique inversible couleur comprenant :
- 15 a) i) un bain de développement noir et blanc,  
ii) un premier bain de lavage dont le niveau en eau est maintenu par un contre-courant provenant du bain d'inversion, un volume d'eau au moins  
20 équivalent à celui apporté par le contre courant étant rejeté par un trop plein,  
iii) un bain d'inversion comprenant des sels d'étain (II),  
iv) une zone de lavage final,  
25 v) un bain de rinçage,
- b) un dispositif de nanofiltration capable de recevoir et traiter les eaux issues de tous les bains de lavage;
- c) un recyclage du perméat issu dudit dispositif de  
30 nanofiltration dans le premier bain de lavage et/ou la zone de lavage final et/ou le bain de rinçage.
- 9 - Installation de traitement photographique inversible couleur selon la revendication 8 dans laquelle la zone de lavage final comprend deux ou plusieurs bains de lavage placés en série, dont les niveaux en eaux  
35 sont maintenus par un contre-courant provenant du bain de rinçage placé en aval, un volume d'eau au

moins équivalent à celui apporté par le contre-courant étant rejeté par un trop-plein.

- 10 - Installation de traitement photographique inversible couleur selon l'une des revendications 8 à 9
- 5       comprenant en outre un réservoir tampon afin de recueillir les trop-pleins en eau et/ou la vidange des baignoires de lavage, et la recirculation de ces trop-pleins et/ou de cette vidange dans ledit dispositif de nanofiltration.

1/1

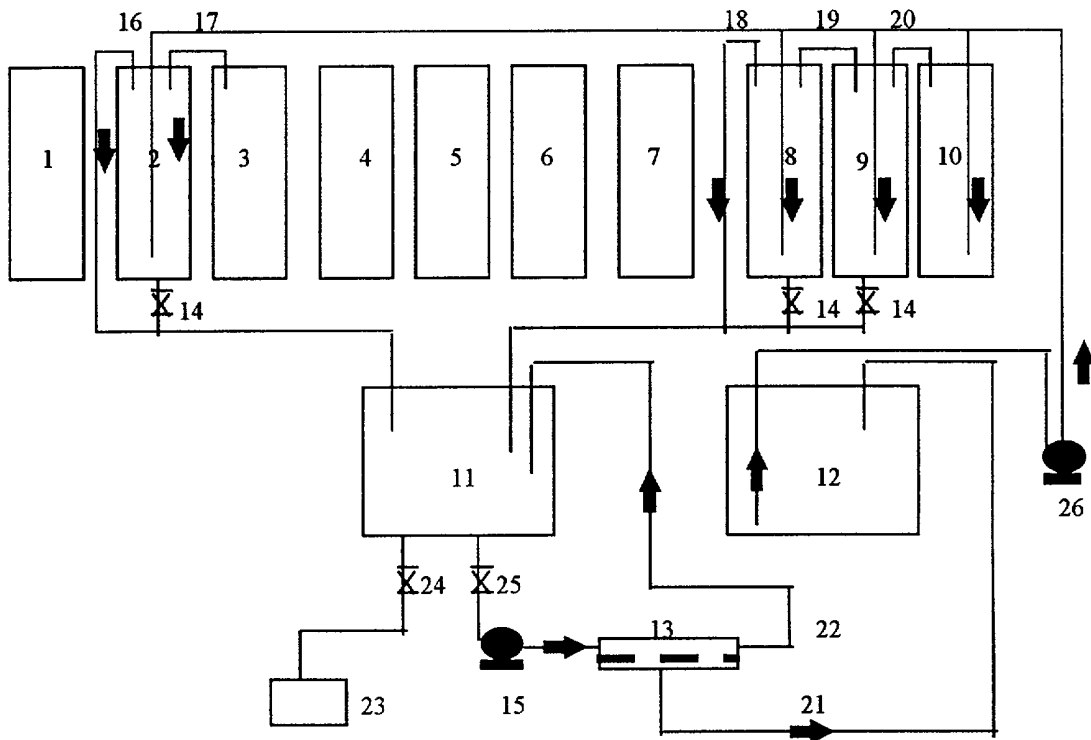


FIG. 1

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 5 871 890 A (BAUGHER JEFFREY S ET AL) 16 février 1999 (1999-02-16) * revendication 1; figure 1 * ----	1-10	G03D3/06
A	FR 2 695 218 A (KIS PHOTO IND) 4 mars 1994 (1994-03-04) * abrégé; figures 1,2 * ----	1-10	
A	EP 0 415 172 A (AGFA GEVAERT AG) 6 mars 1991 (1991-03-06) * abrégé; figures 1,2 * ----	1	
A	EP 0 908 766 A (EASTMAN KODAK CO) 14 avril 1999 (1999-04-14) * revendication 1; figures 1,2 * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			G03D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 septembre 2000		Romeo, V	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	