

⑨



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer:

**0 358 034
A2**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲

Anmeldenummer: **89115441.1**

⑤①

Int. Cl.⁵: **G03C 5/26**

⑳

Anmeldetag: **22.08.89**

③①

Priorität: **03.09.88 DE 3830023**

④③

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.03.90 Patentblatt 90/11

⑤④

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT

⑦①

Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑦②

Erfinder: **Kühnert, Peter, Dr.**
Obere Lindenstrasse 16
D-5090 Leverkusen 3(DE)
Erfinder: **Feyen, Peter, Dr.**
Mozartstrasse 1
D-4020 Mettmann(DE)

⑤④

Granulierter, farbfotografischer Entwickler und seine Herstellung.

⑤⑦

Eine Granulatmischung enthaltend wenigstens drei unterschiedliche Granulate von festen Bestandteilen eines farbfotografischen Entwicklers, wobei ein Granulat das Oxidationsschutzmittel, ein Granulat die Entwickler-substanz und ein Granulat den Alkalispender enthält, ist rieselfähig, nicht staubend, löst sich in kurzer Zeit in Wasser auf, ist unbegrenzt haltbar und gestattet eine typgemäße Entwicklung.

EP 0 358 034 A2

Granulierter, farbfotografischer Entwickler und seine Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen granulierten, farbfotografischen Entwickler und ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Entwicklers, der rasch aufgelöst werden kann.

Farbfotografische Entwickler enthalten üblicherweise eine Reihe von festen Bestandteilen, z.B. die eigentliche Entwicklersubstanz, Oxidationsschutzmittel, Komplexbildner, Natriumsulfit, Alkalispender und Alkalihalogenide. Da diese Verbindungen miteinander chemisch reagieren können, werden sie getrennt konfektioniert und erst unmittelbar von der Benutzung gemischt. Geeignete Konfektionierungen sind Pulver und Flüssigkonzentrate, wobei sich letztere im Laufe der Jahre mehr und mehr durchgesetzt haben, zumal manche Entwickler flüssige Bestandteile enthalten, die verständlicherweise nicht in Pulverform konfektionierbar sind, beispielsweise Benzylalkohol.

Zur Herstellung des gebrauchsfertigen Entwicklers werden dann die drei oder vier Konzentrate in bestimmten Mischungsverhältnissen und gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser unter Rühren gemischt.

Da solche Konzentrate nur eine begrenzte Lagerzeit haben und aufgrund des darin enthaltenen Wassers hohe Transportkosten verursachen, besteht ein Bedarf an festen farbfotografischen Entwicklerzubereitungen, die wenigstens die folgenden Bedingungen erfüllen müssen:

1. Die Zubereitung enthält alle festen Bestandteile des gebrauchsfertigen farbfotografischen Entwicklers.
2. Die feste Zubereitungsform löst sich in kürzester Zeit auf.
3. Die feste Zubereitung ist nicht-staubend.

Aus der DE-A-37 33 861 ist zwar bekannt, Schwarzweiß-Entwickler als schnell sich auflösendes trockenes Pulver bereit zu stellen, wobei dieses durch das Herstellen einer flüssigen fotografischen Entwicklerlösung, das Entfernen des Lösungsmittels zur Gewinnung eines Pulvers und das Verpacken des Pulvers zum Ausschluß der Berührung desselben mit der Atmosphäre erhalten wird, und wobei man sich zur Entfernung des Lösungsmittels der Gefriertrocknung oder Sprühtrocknung bedient, jedoch läßt sich dieses Verfahren nicht auf farbfotografische Entwickler übertragen, die eine völlig andere Zusammensetzung aufweisen. Außerdem sind die dort erreichten Lösezeiten von mindestens 2 bis 4 Minuten je nach Art des verwendeten Entwicklers noch zu lang.

Es wurde nun gefunden, daß sich granuliert Zusammensetzungen herstellen lassen, die alle festen Bestandteile eines farbfotografischen Entwicklers enthalten, indem man die Bestandteile so mahlt, daß das Maximum der Teilchendurchmesserverteilungskurve unter 10 μm liegt, die gemahlenen Teilchen einer Pulveragglomeration unterwirft, die Granulate im Vakuum trocknet, miteinander mischt und wasserdampfdicht verpackt.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung einer granulierten Zubereitung der festen Bestandteile eines farbfotografischen Entwicklers, dadurch gekennzeichnet, daß man das Oxidationsschutzmittel, die Entwicklersubstanz und den Alkalispender eines farbfotografischen Entwicklers getrennt auf eine Teilchengröße <10 μm mahlt, anschließend gegebenenfalls unter Zusatz einer Granulierflüssigkeit und eines Bindemittels einer Pulveragglomeration unterwirft und im Vakuum trocknet, die einzelnen Granulate mischt und wasserdampfdicht verpackt.

Die so hergestellten Granulate der festen Bestandteile eines farbfotografischen Entwicklers sind mechanisch stabil, von einheitlicher Korngröße, zeigen eine große Lösungsgeschwindigkeit und unbegrenzte Haltbarkeit, sind staubfrei und rieselfähig.

Die Zerkleinerung der festen Bestandteile auf Partikelgrößen <10 μm erfolgt üblicherweise durch Strahlmahlen. Die Pulveragglomeration wird vorzugsweise in einem Wirbelbett durchgeführt, wobei man den zu agglomerierenden Partikeln gegebenenfalls Granulierflüssigkeit, bei spielsweise 200 ml Wasser pro kg Pulver zusetzt und gegebenenfalls etwas Bindemittel, beispielsweise Maisstärke.

Der mittlere Teilchendurchmesser der Granulate soll vorzugsweise $\geq 150 \mu\text{m}$ sein und beträgt insbesondere 150 bis 3.000 μm . Bei besonders sauerstoffempfindlichen Bestandteilen ist es vorzuziehen, das Mahlen, Granulieren, Trocknen, Mischen und Verpacken unter einem Schutzgas, beispielsweise Stickstoff, vorzunehmen.

Die übrigen Bestandteile des Entwicklers wie Kalkschutzmittel, Komplexbildner für Schwermetallionen, Natriumsulfit und Alkalihalogenid können ebenfalls zu Granulaten verarbeitet und der Mischung zugemischt werden. Es ist jedoch aus ökonomischen Gründen vorzuziehen, jeden dieser Zusätze mit einem der drei essentiellen Granulatbestandteile (Entwicklersubstanz, Oxidationsschutzmittel oder Alkalispender) zusammen zu mahlen und zu granulieren.

Als Farbentwicklerverbindung lassen sich sämtliche Entwicklerverbindungen verwenden, die die Fähigkeit besitzen, in Form ihres Oxidationsproduktes mit Farbkupplern zu Azomethin- bzw. Indophenolfarbstoff-

fen zu reagieren. Geeignete Farbentwicklervverbindungen sind aromatische, mindestens eine primäre Amino-
gruppe enthaltende Verbindungen vom p-Phenylendiamintyp, beispielsweise N,N-Dialkyl-p-phenylendiamine
wie N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, 1-(N-Ethyl-N-methansulfonamidoethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin, 1-(N-
Ethyl-N-hydroxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin und 1-(N-Ethyl-N-methoxyethyl)-3-methyl-p-phenylendi-
amin. Weitere brauchbare Farbentwickler sind beispielsweise in J. Amer. Che. Soc. 73, 3106 (1951) und G.
Haist, Modern Photographic Processing, 1979, John Wiley and Sons, New York, Seite 545 ff. beschrieben.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Granulatmischung enthaltend wenigstens 3 unterschied-
liche Granulate von festen Bestandteilen eines farbfotografischen Entwicklers, wobei ein Granulat das
Oxidationsschutzmittel, ein Granulat die Entwicklersubstanz und ein Granulat den Alkalispender enthält.

Beispiel

Herstellung des Granulats aus dem Oxidationsschutzmittel (Granulat A)

1 kg kristallisiertes Hydroxylammoniumsulfat wird in einem Alexandersieb der Maschengröße 0,6 mm
zerkleinert und anschließend in einer Luftstrahlmühle auf einen mittleren Teilchendurchmesser $< 10 \mu\text{m}$
gemahlen.

500 g von diesem Mahlgut werden in einem handelsüblichen Wirbelschicht-Sprühgranulator (Strea 1-
Laborgerät der Firma Aeromatic, Bubendorf/Schweiz) durch Aufsprühen von insgesamt 38 ml Wasser
innerhalb von 7 min. bei Raumtemperatur granuliert und danach bei einer Lufttemperatur von 63°C 8 min.
lang getrocknet. Alle Granulatkörner $> 2000 \mu\text{m}$ werden durch Sieben entfernt.

Danach wird das Granulat noch 90 min. bei 40°C im Vakuum nachgetrocknet.

Herstellung des Granulats der Entwicklersubstanz CD 4* (Granulat B)

(* N-Ethyl-N-(2-hydroxyethyl)-3-methyl-p-phenylen-diammoniumsulfat)

1 kg CD 4 wird wie vorstehend beschrieben strahlgemahlen. 326 g des Produkts werden im selben
Gerät wie oben granuliert. Dabei werden innerhalb von 4 min. 7 ml Wasser von Raumtemperatur
eingesprüht. Dann wird 8 min. mit max. 60°C warmer Luft getrocknet. Durch Sieben wird das Überkorn ($> 2000 \mu\text{m}$) entfernt. Das Produkt wird wie Granulat A nachgetrocknet.

Herstellung der Granulate für den alkalischen Entwicklerteil (Granulat C und Granulat D)

Folgende Chemikalien werden zusammengemischt:

	Mischung C	Mischung D
a) Dinatriumsalz der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure	34 g	---
b) Natriumsulfit	39 g	39 g
c) Ethylendiamintetraessigsäure	---	24 g
d) Kaliumcarbonat	336 g	336 g
e) Natriumhydrogencarbonat	15 g	15 g
f) Kaliumbromid	15 g	15 g
-	439 g	429 g

Mischung C und D werden getrennt in der folgenden Art granuliert:

1. Homogenisierung im Lödige-Mischer
2. Luftstrahlmahlung auf mittleren Teilchendurchmesser $< 10 \mu\text{m}$
3. Wirbelschicht-Sprühgranulation - wie bei den Granulaten A und B - durch Aufsprühen von 110
(bzw. 115) ml Wasser innerhalb von 6 min. (bzw. 7 min.) Trocknung jeweils 10 min. bei 70 bis 80°C
Lufttemperatur.
4. Absieben von Unter- und Überkorn ($< 200 \mu\text{m}$; $> 2000 \mu\text{m}$)

5. Nachtrocknung im Vakuum wie oben beschrieben.

Herstellung des gebrauchsfertigen Mischgranulats:

Zur Herstellung des gebrauchsfertigen Mischgranulats werden die einzelnen Granulate A, B, C und D im folgenden Gewichtsverhältnis in einem Labormischer gemischt, wobei unter Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet werden muß:

Granulat A	2,4 g
Granulat B	4,52 g
Granulat C	21,95 g
Granulat D	21,45 g
Gesamtgewicht	50,32 g

Verpackung

Das Mischgranulat wird unter Feuchtigkeitsausschluß (Überleiten von sehr trockener Luft) in mit Kunststoff und Aluminiumfolie kaschierte Papiertüten verpackt, die sofort zugeschweißt werden.

Eigenschaften

1. Das Mischgranulat ist rieselfähig und nicht staubend.

2. Farbe: farblos

3. Auflösungsgeschwindigkeit:

50,32 g des Mischgranulats werden unter leichtem Rühren in 950 ml Wasser von ca. 25 °C gegeben. Nach 22 Sekunden sind sämtliche festen Teilchen gelöst. Die Lösung ist gelblich gefärbt und klar.

4. Photographische Eigenschaften

In dem durch Auflösen des Mischgranulats hergestellten Colornegativ-Filmentwickler wurden Testfilme entwickelt. Hierbei gab es im Vergleich mit einem herkömmlichen Entwickler des gleichen Typs keine sensitometrischen Unterschiede.

5. Lagerstabilität des Entwicklergranulats

Unter Feuchtigkeitsausschluß bei Herstellung und Verpackung ist das Mischgranulat unbegrenzt haltbar.

Ansprüche

1. Granulatmischung enthaltend wenigstens drei unterschiedliche Granulate von festen Bestandteilen eines farbfotografischen Entwicklers, wobei ein Granulat das Oxidationsschutzmittel, ein Granulat die Entwicklersubstanz und ein Granulat den Alkalispender enthält.

2. Granulatmischung nach Anspruch 1, wobei der mittlere Teilchendurchmesser der einzelnen Granulate mindestens 150 µm beträgt.

3. Granulatmischung nach Anspruch 1, wobei der mittlere Teilchendurchmesser der einzelnen Granulate 150 bis 3000 µm beträgt.

4. Granulatmischung nach Anspruch 1, die wasserdampfdicht verpackt ist.

5. Verfahren zur Herstellung einer granulierten Zubereitung der festen Bestandteile eines farbfotografischen Entwicklers, dadurch gekennzeichnet, daß man das Oxidationsschutzmittel, die Entwicklersubstanz und den Alkalispender eines farbfotografischen Entwicklers getrennt auf eine Teilchengröße <10 µm mahlt, anschließend gegebenenfalls unter Zusatz einer Granulierflüssigkeit und eines Bindemittels einer Pulveragglomeration unterwirft und im Vakuum trocknet, die einzelnen Granulate mischt und wasserdampfdicht verpackt.