

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 358 034 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
28.07.1999 Patentblatt 1999/30

(51) Int Cl.⁶: **G03C 5/26**

(21) Anmeldenummer: **89115441.1**

(22) Anmeldetag: **22.08.1989**

(54) **Granulierter, farbfotografischer Entwickler und seine Herstellung**

Granulated photographic colour developer and its preparation

Développeur granulé pour la photographie en couleur et sa préparation

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT

(30) Priorität: **03.09.1988 DE 3830023**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.03.1990 Patentblatt 1990/11

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

(72) Erfinder:
• **Kühnert, Peter, Dr.**
D-5090 Leverkusen 3 (DE)

• **Feyen, Peter, Dr.**
D-4020 Mettmann (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
GB-A- 6 652 GB-A- 1 474 112
GB-A- 2 195 783 US-A- 3 981 732

• **"Agfacolor Selbst Verarbeitet, Der**
Negativ/Positiv-Prozess", 1972, Seiten 10,11,36
und 37

EP 0 358 034 B1

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen granulierten, farbfotografischen Entwickler und ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Entwicklers, der rasch aufgelöst werden kann.

[0002] 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 vor der Benutzung gemischt. Solche Farbentwickler werden in der Druckschrift "Agglacolor Selst Verarbeitet, Der Negativ/Positiv-Prozeß", Seiten 10, 11, 36, 37 (1972)" beschrieben. 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.

[0003] Zur Herstellung des gebrauchsfertigen Entwicklers werden dann die drei oder vier Konzentrate in bestimmten Mischungsverhältnissen und gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser unter Rühren gemischt.

[0004] 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.

[0005] 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.

[0006] Es wurde nun gefunden, daß sich granulierten 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 gemahlten Teilchen einer Pulveragglomeration unterwirft, die Granulate im Vakuum trocknet, miteinander mischt und wasserdampfdicht verpackt.

[0007] 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.

[0008] 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.

[0009] 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, beispielsweise 200 ml Wasser pro kg Pulver zusetzt und gegebenenfalls etwas Bindemittel, beispielsweise Maisstärke.

[0010] Der mittlere Teilchendurchmesser der Granulate ist ≥ 150 µm 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.

[0011] 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.

[0012] Als Farbentwicklerverbindung lassen sich sämtliche Entwicklerverbindungen verwenden, die die Fähigkeit besitzen, in Form ihres Oxidationsproduktes mit Farbkupplern zu Azomethin- bzw. Indophenolfarbstoffen zu reagieren. Geeignete Farbentwicklerverbindungen sind aromatische, mindestens eine primäre Aminogruppe 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-hydroxy-ethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin und 1-(N-Ethyl-N-methoxyethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin. Weitere brauchbare Farbentwickler sind beispielsweise in J. Amer. Chem. Soc. 73, 3106 (1951) und G. Haist, Modern Photographic Processing, 1979, John Wiley and Sons, New York, Seite 545 ff. beschrieben.

[0013] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Granulatmischung enthaltend wenigstens 3 unterschiedliche Granulate von festen Bestandteilen eines farbfotografischen Entwicklers, wobei ein Granulat das Oxidationsschutzmittel, ein Granulat die Entwicklersubstanz und ein Granulat den Alkalispender enthält, und der mittlere Teilchendurchmesser der einzelnen Granulate mindestens 150 µm beträgt.

Beispiel

Herstellung des Granulats aus dem Oxidationsschutzmittel (Granulat A)

[0014] 1 kg kristallisiertes Hydroxylammoniumsulfat wird in einem Alexandersieb der Maschengröße 0,6 mm zerkleinert und anschließend in einer Luftstrahlmühle auf einen mittleren Teilchendurchmesser < 10 µm gemahlen.

[0015] 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 µm werden durch Sieben entfernt.

[0016] Danach wird das Granulat noch 90 min. bei 40°C im Vakuum nachgetrocknet.

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

[0017] 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 µm) entfernt. Das Produkt wird wie Granulat A nachgetrocknet.

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

[0018]

		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

[0019] Mischung C und D werden getrennt in der folgenden Art granuliert:

1. Homogenisierung im Lödige-Mischer

2. Luftstrahlmahlung auf mittleren Teilchendurchmesser < 10 µm

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 µm; > 2000 µm)

5. Nachtrocknung im Vakuum wie oben beschrieben.

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

Herstellung des gebrauchsfertigen Mischgranulats:

[0020] 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

[0021] Das Mischgranulat wird unter Feuchtigkeitsausschluß (Überleiten von sehr trockener Luft) in mit Kunststoff und Aluminiumfolie kaschierte Papiertüten verpackt, die sofort zugeschweißt werden.

Eigenschaften

[0022]

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.

Patentansprüche

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, und der mittlere Teilchendurchmesser der einzelnen Granulate mindestens 150 µm beträgt.

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

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

4. Verfahren zur Herstellung einer Granulatmischung nach Anspruch 1, 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.

Claims

1. A mixture of granulated materials containing at least three different granulated materials of solid constituents of a colour photographic developer, wherein one granulated material contains the antioxidant, one granulated material contains the developer substance and one granulated material contains the source of alkali, and the average particle diameter of the individual granulated materials is at least 150 μm .
2. A mixture of granulated materials according to claim 1, wherein the average particle diameter of the individual granulated materials is 150 to 3000 μm .
3. A mixture of granulated materials according to claim 1 which is packed in a water vapour-tight manner.
4. A process for the preparation of a mixture of granulated materials according to claim 1, characterised in that the antioxidant, the developer substance and the source of alkali of a colour photographic developer are ground separately to a particle size of < 10 μm , then undergo a powder agglomeration optionally with the addition of a granulating liquid and a binder and are dried under vacuum, the individual granulated materials are mixed and packed in a water vapour-tight manner.

Revendications

1. Mélange de produits de granulation contenant au moins trois produits de granulation différents de constituants solides d'un révélateur pour photographie en couleurs, dans lequel un produit de granulation contient l'agent de protection contre l'oxydation, un produit de granulation contient la substance développatrice et un produit de granulation contient le distributeur d'alcalis, le diamètre moyen des grains des produits de granulation individuels s'élevant à au moins 150 μm .
2. Mélange de produits de granulation selon la revendication 1, dans lequel le diamètre moyen des grains des produits de granulation individuels s'élève de 150 à 3.000 μm .
3. Mélange de produits de granulation selon la revendication 1, qui a été emballé pour lui conférer une étanchéité par rapport à la vapeur d'eau.
4. Procédé pour la préparation d'un mélange de produits de granulation selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on broie séparément l'agent de protection contre l'oxydation, la substance développatrice et le distributeur d'alcalis d'un révélateur pour photographie en couleurs pour obtenir une granulométrie <10 μm , on les soumet ensuite à une agglomération des poudres le cas échéant avec addition d'un liquide de granulation et d'un liant, et on les sèche sous vide, on mélange les produits de granulation individuels et on les emballe pour leur conférer une étanchéité par rapport à la vapeur d'eau.