

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 358 035
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **89115442.9**

(51) Int. Cl.⁵: **G03C 7/413 , G03C 5/26**

(22) Anmeldetag: **22.08.89**

(30) Priorität: **03.09.88 DE 3830022**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.03.90 Patentblatt 90/11

(84) 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: **Uhlemann, Hans, Dr.**
Fontanestrasse 56
D-5650 Solingen(DE)
Erfinder: **Vogel, Axel, Dr.**
In der Hildscheid 5
D-5068 Odenthal(DE)

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

(57) Eine Granulatmischung enthaltend eine granulいたte Entwicklersubstanz, eine granuliertes Oxidationsschutzmittel und eine granulierten Alkalispender, wobei die granulいたte Entwicklersubstanz kugelförmig ist und einen mittleren Teilchendurchmesser $\geq 150 \mu\text{m}$ aufweist, und wobei 80 % der Körner innerhalb eines Bereiches liegen, der vom gewünschten Korndurchmesser um nicht mehr als $\pm 100 \mu\text{m}$ abweicht, ist nicht staubend, rieselfähig, in wasserdampfdichter Verpackung unbegrenzt haltbar und löst sich in kürzester Zeit auf.

EP 0 358 035 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 vor 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 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 Entwicklers noch zu lang.

Es wurde nun gefunden, daß sich granulierten Zusammensetzungen herstellen lassen, die alle festen Bestandteile eines farbfotografischen Entwicklers enthalten, indem man die Entwicklersubstanz in gelöster Form in ein Wirbelbett einsprüht, die mit dem Abgas aus dem Wirbelbett entweichenden Feingutanteile abscheidet und als Keime für die Granulatbildung in das Wirbelbett zurückführt, durch Einstellung des Sichtgasstromes den Granulationsprozeß im Wirbelbett so beeinflusst, daß ein Granulat in der durch den Sichtgasstrom vorgegebenen Größe entsteht, das fertige Granulat über einen oder mehrere in den Anströmboden der Wirbelbettapparatur eingesetzte Gegenstrom-Schwerkraft-Sichter entnimmt, im Vakuum trocknet, mit den übrigen, nach einem beliebigen Prozeß granulierten Bestandteilen des Entwicklers 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 die Entwicklersubstanz eines farbfotografischen Entwicklers in gelöster Form in ein Wirbelbett einsprüht, die mit dem Abgas aus dem Wirbelbett entweichenden Feingutanteile abscheidet und als Keime für die Granulatbildung in das Wirbelbett zurückführt, durch Einstellung des Sichtgasstromes den Granulationsprozeß im Wirbelbett so beeinflusst, daß ein Granulat in der durch den Sichtgasstrom vorgegebenen Größe entsteht, das fertige Granulat über einen oder mehrere in den Anströmboden der Wirbelbettapparatur eingesetzte Gegenstrom-Schwerkraft-Sichter entnimmt, im Vakuum trocknet, mit den übrigen, nach einem beliebigen Prozeß granulierten Bestandteilen des Entwicklers mischt und wasserdampfdicht verpackt.

Das so hergestellte Granulat der Entwicklersubstanz eines farbfotografischen Entwicklers ist mechanisch stabil, von einheitlicher Korngröße, zeigt eine große Lösungsgeschwindigkeit und unbegrenzte Haltbarkeit, ist staubfrei und rieselfähig. Die Körner sind insbesondere kugelförmig.

Es wird vorzugsweise eine wäßrige Lösung der Entwicklersubstanz eingesetzt, deren Konzentration insbesondere 10 bis 70 Gew.-% beträgt.

Der mittlere Teilchendurchmesser des Entwicklersubstanzgranulates soll vorzugsweise $\geq 150 \mu\text{m}$ sein und beträgt insbesondere 150 bis $3.000 \mu\text{m}$. Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet eine sehr enge Teilchendurchmesserverteilung. Vorzugsweise liegen $\geq 80 \%$ der Körner innerhalb eines Bereiches, der vom gewünschten Korndurchmesser um nicht mehr als $\pm 100 \mu\text{m}$ abweicht. Bei besonders sauerstoffempfindlichen Entwicklersubstanzen ist es vorzuziehen, das Granulieren, Trocknen, Mischen und Verpacken unter einem Schutzgas, beispielsweise Stickstoff, vorzunehmen.

Die übrigen festen Bestandteile des Entwicklers wie Oxidationsschutzmittel, Alkalispender, Kalkschutzmittel, Komplexbildner für Schwermetallionen, Natriumsulfit und Alkalihalogenid können nach einem beliebigen Verfahren granuliert werden.

Ein geeignetes Verfahren besteht beispielsweise darin, daß man die zu granulierende Substanz auf eine Teilchengröße $< 10 \mu\text{m}$ mahlt, anschließend gegebenenfalls unter Zusatz einer Granulierflüssigkeit und eines Bindemittels einer Pulveragglomeration unterwirft und im Vakuum trocknet.

Oxidationsschutzmittel und Alkalispender sind dabei vorzugsweise getrennt zu granulieren. Die übrigen Bestandteile können ebenfalls separat oder teils mit dem Oxidationsschutzmittel, teils mit dem Alkalispender zusammen granuliert werden.

Die Hilfsmittel werden insbesondere auf den gleichen mittleren Korndurchmesser wie den der Entwicklersubstanz granuliert; die Abweichung der einzelnen Granulate vom mittleren Korndurchmesser kann größer sein als bei der Entwicklersubstanz.

Die so hergestellte Granulatmischung ist mechanisch stabil, von einheitlicher Korngröße, zeigt eine große Lösungsgeschwindigkeit und unbegrenzte Haltbarkeit, ist staubfrei und rieselfähig.

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-hydroxyethyl)-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. 1-(N-Ethyl-N-methansulfonamido-ethyl)-3-methyl-p-phenylendiamin-Sesquisulfat, Monohydrat (CD 3) ist bevorzugt.

Ein weiter Gegenstand der Erfindung ist eine Granulatmischung enthalten eine granuliert Entwickler-substanz, ein granuliertes Oxidationsschutzmittel und einen granulierten Alkalispender, dadurch gekennzeichnet, daß die granuliert Entwickler-substanz kugelförmig ist und einen mittleren Teilchendurchmesser $\geq 150 \mu\text{m}$ aufweist, wobei 80 % der Körner innerhalb eines Bereiches liegen, der vom gewünschten Korndurchmesser um nicht mehr als $\pm 100 \mu\text{m}$ abweicht.

Beispiel:

Granulation der Farbenentwicklersubstanz CD 3 (MG = 436,5) (Granulat A)

Die Verbindung wird als 50 gew.-%ige wässrige Lösung eingesetzt. Die Granulation erfolgt in einem Glasschuß mit 225 mm Durchmesser durch wiederholtes Aufsprühen der wässrigen Lösung auf feste, in der Wirbelschicht befindliche Keime.

Zunächst wird eine Menge von etwa 1 kg festem CD 3 als Startgranulat über einen Einfülltrichter auf den Lochboden eines Glasschusses mit 225 mm Durchmesser gemäß DE-A-35 07 376, Beispiel 1 gebracht. Dann wird der Fluidisierungsgasstrom eingeschaltet: Anströmquerschnitt 225 mm Durchmesser, Durchsatz 127 kg/h Stickstoff von 100°C . Abgastemperatur 62°C .

Nun wird eine auf Raumtemperatur gehaltene 50 gew.-%ige wässrige CD 3-Lösung über eine Zweistoffdüse in das Fließbett aus Inertgas gesprüht. Die Zufuhr des Produkts zur Düse erfolgt über eine Schlauchpumpe. Die aus den verdampfenden Tröpfchen im Wirbelbett zunächst gebildeten Feststoffkeime (bzw. das Startgranulat) wachsen durch das mehrfache Besprühen ziebelartig bis auf die gewünschte Größe an. Der Durchmesser der einzelnen Körner kann dabei in engen Grenzen über die Geschwindigkeit des Sichter-gasstroms eingestellt werden.

Ein erweiterter Aufsatz von rund 500 mm Durchmesser über dem Glasschuß dient als Vorabschneider für das Mittelkorn und zur Verfestigung der Sprühtröpfchen, die im Bett nicht getroffen haben.

Die Rückführung des aus dem Abgasstrom abzuschheidenden Feingutes erfolgt durch ein Aufsatzfilter. Beim Abreinigen des Filters fällt das Feingut in agglomerierter Form lawinenartig in das Fließbett zurück, so daß die Keime erneut dem Sprühstrahl ausgesetzt werden.

Der Austrag des fertigen Granulats durch den Siebter beginnt nach 20 min. Dabei bleibt der Bettinhalt weiterhin bei etwa 1 kg CD 3. Aufgefangen wird das fertige Granulat in einer dichtend aufgesetzten Flasche, die als Wechselvorlage betrieben wird.

Der Gasdurchsatz durch den Siebter ist 9.5 kg/h bei 62 ° C.

Eigenschaften des erhaltenen Granulats: (Granulat A)

5

Granulatfarbe: Sehr-hell, nahezu farblos, kein rosa Farbstich.

Granulatform: Kügelchen

Schüttdichte: 730 g/l; das Produkt ist freifließend und staubfrei

Granulatfeuchte: 4.2 % nach Karl Fischer

10 Mittlere Korngröße: 400 µm (rund 90 % der Körner liegen im Bereich 300 bis 500 µm)

Lagerfähigkeit: Unbegrenzt

Herstellung des Granulats aus dem Oxidationsschutzmittel (Granulat B)

15 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.

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 und
20 danach bei einer Lufttemperatur von 63 ° C 8 min. lang getrocknet. Alle Granulatkörner > 2000 µm werden durch Sieben entfernt.

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

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

Folgende Chemikalien werden zusammengemischt:

30

	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
35 e) Natriumhydrogencarbonat	15 g	15 g
f) Kaliumbromid	15 g	15 g
	439 g	429 g

40

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 Granulat B durch Aufsprühen von 110 (bzw. 115) ml

45 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.

50 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:

55

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

5

10

Verpackung

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

15

Eigenschaften

20

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.

25

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

30

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

Ansprüche

35

1. Granulatmischung enthaltend eine granuliert Entwicklersubstanz, ein granuliertes Oxidationsschutzmittel und einen granulierten Alkalispender, dadurch gekennzeichnet, daß die granuliert Entwicklersubstanz kugelförmig ist und einen mittleren Teilchendurchmesser $\geq 150 \mu\text{m}$ aufweist, wobei 80 % der Körner innerhalb eines Bereiches liegen, der vom gewünschten Korndurchmesser um nicht mehr als $\pm 100 \mu\text{m}$ abweicht.

40

2. Granulatmischung nach Anspruch 1, wobei der mittlere Teilchendurchmesser des Entwicklersubstanz-Granulates 150 bis 3000 μm beträgt.

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

45

4. Verfahren zur Herstellung einer granulierten Zubereitung der festen Bestandteile eines farbfotografischen Entwicklers, dadurch gekennzeichnet, daß man die Entwicklersubstanz eines farbfotografischen Entwicklers in gelöster Form in ein Wirbelbett einsprüht, die mit dem Abgas aus dem Wirbelbett entweichenden Feingutanteile abscheidet und als Keime für die Granulatbildung in das Wirbelbett zurückführt, durch Einstellung des Sichtgasstromes den Granulationsprozeß im Wirbelbett so beeinflusst, daß ein Granulat in der durch den Sichtgasstrom vorgegebenen Größe entsteht, das fertige Granulat über einen oder mehrere in den Anströmboden der Wirbelbettapparatur eingesetzte Gegenstrom-Schwerkraft-Sichter entnimmt, im Vakuum trocknet, mit den übrigen, nach einem beliebigen Prozeß granulierten Bestandteilen des Entwicklers mischt und wasserdampfdicht verpackt.

50

55