

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 405 238 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 90111254.0

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **B01J 2/20, G03C 5/38,  
G03C 7/42, C01B 17/64**

22 Anmeldetag: 14.06.90

30 Priorität: 27.06.89 DE 3920920  
05.10.89 DE 3933226

71 Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

**D-5090 Leverkusen 1(DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
02.01.91 Patentblatt 91/01

72 Erfinder: **Kühnert, Peter, Dr.**  
**Obere Lindenstrasse 16**  
**D-5090 Leverkusen 3(DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE FR GB IT**

54 **Granuliertes, fotografisches Fixiermittel und seine Herstellung.**

57 Granuliertes photographisches Fixier- oder Bleichfixiermittel, dessen Körner gemeinsam ein Thiosulfat und ein Disulfit enthalten, ist mechanisch stabil, unbegrenzt haltbar, staubfrei und rieselfähig und zeichnet sich durch große Lösungsgeschwindigkeit aus.

EP 0 405 238 A1

## GRANULIERTES, FOTOGRAFISCHES FIXIERMITTEL UND SEINE HERSTELLUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft ein granuliertes, fotografisches Fixiermittel und ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Fixiermittels, das rasch aufgelöst werden kann.

Fotografische Fixiermittel und Bleichfixiermittel enthalten üblicherweise ein Thiosulfat als Fixiersubstanz, die nicht entwickeltes Silberhalogenid und durch Bleichen des metallischen Silbers neuentstandenes Silberhalogenid aus dem fotografischen Material lösen soll. Als Thiosulfat wird auf Grund seiner schnellen Fixierreaktion weitgehend Ammoniumthiosulfat  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3]$  eingesetzt, das aber einen gravierenden Nachteil hat. Pulver dieser Substanz backen beim Stehen selbst unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit zu festen Klumpen zusammen, die mühsam zerkleinert werden müssen und schlecht zu dosieren sind. Dieser Effekt tritt auch dann auf, wenn das Ammoniumthiosulfat-Pulver mit den anderen Bestandteilen des Fixier- oder Bleichfixierbades gemischt wird. Auch das ersatzweise verwendete Natriumthiosulfat ist nachteilig, da es sich in Wasser schlecht löst und auf dem Boden des Fixier- oder Bleichfixierbades Krusten bildet. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wird das Fixier- oder Bleichfixiermittel weitgehend in einer flüssigen Konfektionierung angeboten und eingesetzt. Das hat aber den Nachteil erhöhter Kosten durch den Wasserballast.

Aufgabe der Erfindung ist, eine Konfektionierungsform für Ammoniumthiosulfat zu schaffen, die fest und doch gut dosierbar ist und sich im Bad schnell löst.

Es wurde nun gefunden, daß sich granuliert Fixiermittel herstellen lassen, indem man ein Thiosulfat gemeinsam mit einem Disulfit und gegebenenfalls weiteren festen Substanzen so mahlt, daß das Maximum der Teilchendurchmesser-Verteilungskurve unter  $10\ \mu\text{m}$  liegt, die gemahlten Teilchen einer Pulveragglomeration unterwirft, das Granulat im Vakuum trocknet, gegebenenfalls mit dem Granulat des Bleichmittels mischt und wasserdampfdicht verpackt.

Die so hergestellten Granulate der festen Bestandteile eines fotografischen Fixier- oder Bleichfixiermittels sind mechanisch stabil, von einheitlicher Korngröße, zeigen eine große Lösungsgeschwindigkeit und unbegrenzte Haltbarkeit, sind staubfrei und rieselfähig.

Als Thiosulfate kommen vorzugsweise Alkali-, insbesondere Natrium-, und Ammoniumthiosulfat in Frage.

Als Disulfite kommen Alkali- und Ammoniumdisulfit, insbesondere Natriumdisulfit, in Betracht.

Die Zerkleinerung der festen Bestandteile auf Partikelgrößen  $< 10\ \mu\text{m}$  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.

Der mittlere Teilchendurchmesser der Granulate soll vorzugsweise  $\geq 150\ \mu\text{m}$  sein und beträgt insbesondere 150 bis  $3000\ \mu\text{m}$ .

Als weitere Bestandteile der Thiosulfatgranulate kommen Komplexbildner wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Mittel zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes wie Natriumcarbonat in Frage.

Im Falle von Bleichfixiermitteln werden vorzugsweise von Fixiermittel und Bleichmittel getrennt Granulate hergestellt und miteinander vermischt.

Das Granulat des Bleichmittels enthält einen Eisen(III)-Komplex oder ein Eisen(III)-Komplexsalz, z.B. ein Ammoniumeisenkomplexsalz der EDTA, der Propylendiamin tetraessigsäure (PDPA), der Diethylentriamin-pentaessigsäure (DTPA) oder der Nitritotriessigsäure (NTA) sowie gegebenenfalls freien Komplexbildner, z.B. EDTA, PDPA, DTPA oder NTA.

Das Granulat des Bleichmittels wird vorzugsweise genauso hergestellt wie das Granulat des Fixiermittels und hat insbesondere einen mittleren Teilchendurchmesser im gleichen Bereich.

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Mittel 35 bis 85 Gew.-% Thiosulfat, 5 bis 15 Gew.-% Disulfit und, im Falle eines Bleichfixiermittels, 30 bis 50 Gew.-% Eisen(III)-Komplex oder Eisen(III)-Komplexsalz.

### Beispiel 1

50

Herstellung eines Bleichfixierbad-Granulats zur Verarbeitung von Colornegativpapier.

Das Bleichfixierbad-Granulat wird durch Mischen von zwei Einzelgranulaten A und B hergestellt. Pro Liter gebrauchsfertige Lösung werden die folgenden Stoffmengen eingesetzt:

## EP 0 405 238 A1

1. Granulat A:	
1.1 Ammoniumthiosulfat	75,0 g
1.2 Ammoniumcarbonat	2,6 g
1.3 Natriumdisulfit	13,5 g
	91,1 g
2. Granulat B:	
2.1 Ammonium-Eisen-EDTA	57,0 g
2.2 EDTA-Säure	0,8 g
	57,8 g

### Herstellung von Granulat A:

Die unter A aufgeführten Chemikalien werden - im angegebenen Mischungsverhältnis - in einer sog. Alexandermühle auf etwa 1 mm Korngröße zerkleinert und danach in einer Luftstrahlmühle auf eine Teilchengröße von 5  $\mu\text{m}$ , gemahlen. Danach wird das Mahlgut in Portionen von etwa 500 Gramm auf einem handelsüblichen Wirbelschicht-Granulator (Strea-1-Laborgerät der Firma Aeromatic, Bubendorf/Schweiz) granuliert.

Dazu werden 50 ml Wasser als Granulierflüssigkeit innerhalb von etwa 2 min in das Wirbelbett eingesprüht. Danach wird durch Erwärmen der Fluidisierungsluft auf 70 °C etwa 6 min lang getrocknet, bis die Produkttemperatur 60 °C erreicht hat. Das Gutkorn wird von etwa 5 % Unterkorn (< 0,15 mm) durch Absieben abgetrennt. Anschließend wird im Vakuum bei Raumtemperatur nachgetrocknet.

Das erhaltene, farblose Produkt klumpt nicht und ist nichtstaubend und rieselfähig.

### Herstellung von Granulat B:

Die unter B aufgeführten Chemikalien werden gemischt und im selben Granulator (wie bei A) durch Aufsprühen von 50 gew.-%iger Ammoniumeisen-EDTA-Lösung, die überschüssiges Ammoniak enthält, in etwa 7 min granuliert. Auf 600 g der Mischung B werden 200 ml dieser Lösung bei Raumtemperatur aufgesprüht.

Anschließend wird im selben Gerät durch Erwärmen der Fluidisierungsluft auf 70 °C 10 min lang getrocknet, bis die Produkttemperatur 55 °C erreicht hat. Nach Absieben von wenig Überkorn wird 3 bis 4 Stunden im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Das erhaltene rotbraune und rieselfähige Produkt ist staubfrei und nichtklumpend.

### Mischen:

Zur Herstellung des gebrauchsfertigen Mischgranulats werden die Granulate A und B gemischt. Dabei ergibt die Mischung aus 91,1 g Granulat A und 57,8 g Granulat B die für 1 Liter Bleichfixierbad erforderliche Menge Mischgranulat.

### Eigenschaften des fertigen Mischgranulats:

Wie die Einzelgranulate ist das Mischgranulat rieselfähig, frei fließend und nichtstaubend. Unter Rühren löst es sich in Wasser bei Raumtemperatur in 45 Sekunden zu einer dunkelroten Lösung auf. Diese unterscheidet sich nicht von einer zweiten Probe, die aus der gleichen Menge der entsprechenden pulverförmigen Chemikalien hergestellt wurde.

Das Mischgranulat ist, luft- und feuchtigkeitsdicht verpackt, unbegrenzt haltbar. Die photographische Wirksamkeit entspricht völlig einem Bleichfixierbad, das aus nichtgranuliertem Chemikalien nach demselben Ansatzrezept hergestellt wurde.

Beispiel 2

Herstellung eines Fixierbad-Granulats zur Verarbeitung von Colornegativ- oder Schwarzweißfilm.

Zur Herstellung eines Granulats für 1 Liter gebrauchsfertige Lösung werden folgende festen Chemika-  
5 lien im angegebenen Verhältnis gemischt:

10

1. Ammoniumthiosulfat	140,0 g
2. EDTA-Säure	1,2 g
3. Natriumdisulfit	13,9 g
4. Ammoniumcarbonat	30,0 g

15

Die Mischung wird nach Vorzerkleinerung in der sog. Alexandermühle in einer Luftstrahlmühle auf eine  
mittlere Teilchengröße von etwa 5 µm gemahlen.

20

Etwa 700 g einer solchen Mischung werden in dem oben beschriebenen Stea 1-Granulator durch  
Aufsprühen von 110 ml Wasser innerhalb von 5 min granuliert. Das Aufsprühen wird mehrmals unterbro-  
chen, damit eine gleichmäßige Korngrößenverteilung erzielt wird. Das erhaltene Granulat wird anschließend  
durch Erwärmen der Fluidisierungsluft auf 55 °C 10 min lang getrocknet. Geringe Mengen Über- und  
20 Unterkorn werden abgesiebt. Es schließt sich eine 2-stündige Trocknung im Vakuum bei Raumtemperatur  
an.

25

Das farblose Granulat ist staubfrei, rieselfähig und nichtklumpend. Eingeschweißt in alukaschierte  
Beutel, ist es unbegrenzt haltbar. In Wasser löst es sich unter Rühren innerhalb von etwa 10 sec zu einer  
farblosen und klaren Lösung vom pH-Wert 7,3 auf.

In der fotografischen Wirkung entspricht diese Lösung völlig einer zweiten, die aus den gleichen  
Chemikalien ohne Granulation nach demselben Ansatzrezept hergestellt wurde.

30

**Ansprüche**

35

1. Granuliertes fotografisches Fixier- oder Bleichfixiermittel, dessen Körner gemeinsam ein Thiosulfat und  
ein Disulfit enthalten.

2. Granuliertes fotografisches Bleichfixiermittel nach Anspruch 1, enthaltend zusätzlich ein Granulat eines  
Eisen-(III)-komplexes oder Eisen(III)-komplexsalzes.

40

3. Granuliertes fotografisches Fixier- oder Bleichfixiermittel nach Ansprüchen 1 und 2, wobei die Granulate  
mittlere Teilchendurchmesser von mindestens 150 µm aufweisen.

4. Granuliertes fotografisches Fixier- oder Bleichfixiermittel nach Ansprüchen 1 und 2, wobei die Granulate  
mittlere Teilchendurchmesser von 150 bis 3000 µm aufweisen.

45

5. Granuliertes fotografisches Fixier- oder Bleichfixiermittel nach Anspruch 1, dessen Granulat 35 bis 85  
Gew.-% Thiosulfat und 5 bis 15 Gew.-% Disulfit enthält.

6. Granuliertes fotografisches Fixier- oder Bleichfixiermittel nach Anspruch 2, dessen Granulat 30 bis 50  
Gew.-% Eisen(III)-komplex oder Eisen(III)-komplexsalz enthält.

50

7. Verfahren zur Herstellung eines fotografischen Fixier- oder Bleichfixiermittels in granulierter Form, das ein  
Thiosulfat enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man das Thiosulfat gemeinsam mit einem Disulfit und  
gegebenenfalls weiteren festen Substanzen so mahlt, daß das Maximum der Teilchendurchmesservertei-  
45 lungskurve unter 10 µm liegt, die gemahlene Teilchen einer Pulveragglomeration unterwirft, das Granulat  
im Vakuum trocknet, gegebenenfalls mit dem Granulat des Bleichmittels mischt und wasserdampfdicht  
verpackt.

55

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	DE-A-1 911 609 (HOECHST AG) * ganzes Dokument * ---	1,7	B 01 J 2/20 G 03 C 5/38
A	GB-A-1 099 790 (TH. GOLDSCHMIDT AG) * ganzes Dokument * -----	1,7	G 03 C 7/42 C 01 B 17/64
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			B 01 J 2/00 G 03 C 5/00 G 03 C 7/00 C 01 B 17/64
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 05-10-1990	Prüfer STOCK H
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			