



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
19.08.92 Patentblatt 92/34

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

②① Anmeldenummer : **90111254.0**

②② Anmeldetag : **14.06.90**

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

③⑩ Priorität : **27.06.89 DE 3920920**
05.10.89 DE 3933226

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
02.01.91 Patentblatt 91/01

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
19.08.92 Patentblatt 92/34

⑥④ Benannte Vertragsstaaten :
BE DE FR GB IT

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
DE-A- 1 911 609
GB-A- 1 099 790

⑦③ Patentinhaber : **Agfa-Gevaert AG**
W-5090 Leverkusen 1 (DE)

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

EP 0 405 238 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

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 $10\text{ }\mu\text{m}$ liegt, die gemahlenen 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 $< 10\text{ }\mu\text{m}$ 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 $\geq 150\text{ }\mu\text{m}$ sein und beträgt insbesondere 150 bis $3000\text{ }\mu\text{m}$.

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 Diethylentriaminpentaaessigsäure (DTPA) oder der Nitrilotriessigsäure (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 $85\text{ Gew.}\%$ Thiosulfat, 5 bis $15\text{ Gew.}\%$ Disulfit und, im Falle eines Bleichfixiermittels, 30 bis $50\text{ Gew.}\%$ Eisen(III)-komplex oder Eisen(III)-komplexsalz.

Beispiel 1

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:

1. Granulat A:

5	1.1 Ammoniumthiosulfat	75,0 g
	1.2 Ammoniumcarbonat	2,6 g
	1.3 Natriumdisulfit	13,5 g
10		
		91,1 g

2. Granulat B:

15	2.1 Ammonium-Eisen-EDTA	57,0 g
	2.2 EDTA-Säure	0,8 g
20		
		57,8 g

25 Herstellung von Granulat A:

Die unter A aufgeführten Chemikalien werden - im angegebenen Mischungsverhältnis - in einer sog. Alexander-
mühle auf etwa 1 mm Korngröße zerkleinert und danach in einer Luftstrahlmühle auf eine Teilchengröße
von 5 µm, gemahlen. Danach wird das Mahlgut in Portionen von etwa 500 Gramm auf einem handelsüblichen
30 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 Wirbelbetteingesprüht.
Danach wird durch Erwärmen der Fluidisierungsluft auf 70°C etwa 6 min lang getrocknet, bis die Produkttem-
peratur 60°C erreicht hat. Das Gutkorn wird von etwa 5 % Unterkorn (< 0,15 mm) durch Absieben abgetrennt.
Anschließend wird im Vakuum bei Raumtemperatur nachgetrocknet.

35 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 Auf-
40 sprühen 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 getrock-
net, bis die Produkttemperatur 55°C erreicht hat. Nach Absieben von wenig Überkorn wird 3 bis 4 Stunden im
45 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 er-
50 gibt die Mischung aus 91,1 g Granulat A und 57,8 g Granulat B die für 1 Liter Bleichfixierbad erforderliche Men-
ge Mischgranulat.

Eigenschaften des fertigen Mischgranulats:

55 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 unterschei-
det sich nicht von einer zweiten Probe, die aus der gleichen Menge der entsprechenden pulverförmigen Che-
mikalien 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.

5 Beispiel 2

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

Zur Herstellung eines Granulats für 1 Liter gebrauchsfertige Lösung werden folgende festen Chemikalien 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 unterbrochen, 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 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.

30

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

Patentansprüche

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.

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

45

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

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 Teilchendurchmesserverteilungskurve unter 10 µm liegt, die gemahlenen Teilchen einer Pulveragglomeration unterwirft, das Granulat im Vakuum trocknet, gegebenenfalls mit dem Granulat des Bleichmittels mischt und wasserdampfdicht verpackt.

50

Claims

55

1. Granulated photographic fixative or bleach fixative the particles of which contain both a thiosulphate and a disulphite.

2. Granulated photographic bleach fixative according to Claim 1, in addition containing a granulate of an

iron(III)-complex or an iron(III)-complex salt.

3. Granulated photographic fixative or bleach fixative according to claims 1 and 2, in which the granulates have average particle diameters of at least 150 μm .

5 4. Granulated photographic fixative or bleach fixative according to Claims 1 and 2, in which the granulates have average particle diameters of from 150 to 3000 μm .

5. Granulated photographic fixative or bleach fixative according to Claim 1, the granulate of which contains from 35 to 85% by weight of thiosulphate and from 5 to 15% by weight of disulphite.

6. Granulated photographic fixative or bleach fixative according to Claim 2, the granulate of which contains from 30 to 50% by weight of iron(III)-complex or iron(III)-complex salt.

10 7. A process for the preparation of a photographic fixative or bleach fixative in granulated form containing a thiosulphate, characterised in that the thiosulphate is ground together with a disulphite and optionally other solid substances so that the maximum on the particle diameter distribution curve is below 10 μm , the ground particles are subjected to a powder agglomeration and the granulate is dried under vacuum and optionally mixed with the granulate of the bleaching agent and packed in a damp-proof form.

15

Revendications

20 1. Composition photographique granulée de fixage ou de blanchiment et fixage, dont les grains contiennent conjointement un thiosulfate et un bisulfite.

2. Composition photographique granulée de blanchiment et de fixage suivant la revendication 1, contenant en outre un produit granulé d'un complexe de fer-(III) ou d'un sel de complexe de fer-(III).

3. Composition photographique granulée de fixage ou de blanchiment et fixage suivant les revendications 1 et 2, dans laquelle les granules présentent des diamètres moyens de particules d'au moins 150 μm .

25 4. Composition photographique granulée de fixage ou de blanchiment et fixage suivant les revendications 1 et 2, dans laquelle les granules présentent des diamètres moyens de particules de 150 à 3000 μm .

5. Composition photographique granulée de fixage ou de blanchiment et fixage suivant la revendication 1, dont le produit granulé contient 35 à 85 % en poids de thiosulfate et 5 à 15 % en poids de bisulfite.

30 6. Composition photographique granulée de fixage ou de blanchiment et fixage suivant la revendication 2, dont le produit granulé contient 30 à 50 % en poids de complexe de fer-(III) ou de sel de complexe de fer-(III).

7. Procédé de préparation d'une composition photographique de fixage ou de blanchiment et fixage sous la forme granulée, qui contient un thiosulfate, caractérisé en ce qu'on broie le thiosulfate conjointement avec un bisulfite et le cas échéant d'autres substances solides de manière que le maximum de la courbe de répartition du diamètre de particules se situe en-dessous de 10 μm , on soumet les particules broyées à une agglomération de poudre, on sèche le produit granulé sous vide, on le mélange éventuellement avec les granules de l'agent de blanchiment et on conditionne le mélange sous emballage étanche à la vapeur d'eau.

40

45

50

55