

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 407 752 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90111255.7**

51 Int. Cl.⁵: **G03C 5/44**

22 Anmeldetag: **14.06.90**

30 Priorität: **27.06.89 DE 3920921**

71 Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.01.91 Patentblatt 91/03

D-5090 Leverkusen 1(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT

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

54 **Granuliertes, farbfotografisches Bleichmittel und seine Herstellung.**

57 Farbfotografisches Bleichmittel enthaltend in Form eines Granulates mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 150 bis 3000 μm einen Eisen(III)-Komplex oder ein Eisen(III)-Komplexsalz und ein Rehalogenierungsmittel ist staubfrei, rieselfähig, unbegrenzt haltbar und löst sich in Wasser von 25 °C innerhalb von 45 Sekunden zu einer gebrauchsfertigen Lösung.

EP 0 407 752 A1

GRANULIERTES, FARBFOTOGRAFISCHES BLEICHMITTEL UND SEINE HERSTELLUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft ein granuliertes, farbfotografisches Bleichmittel und ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Bleichmittels, das rasch aufgelöst werden kann.

Farbfotografische Bleichmittel enthalten üblicherweise eine Reihe von festen, wasserlöslichen Bestandteilen, z.B. die eigentliche Bleichsubstanz, Rehalogenierungsmittel, Komplexbildner, Alkalispender und Korrosionsschutzmittel. Geeignete Konfektionierungen dieser Bleichmittel sind Pulver und Flüssigkonzentrate, wobei sich letztere im Laufe der Jahre mehr und mehr durchgesetzt haben, da sie sich leichter dosieren lassen als Pulver. Andererseits sind flüssige Konfektionierungen wegen des Wasserballastes, der unerwünschte Kosten verursacht, nachteilig.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine feste Konfektionierung eines farbfotografischen Bleichmittels zur Verfügung zu stellen, die gut dosierbar und schnell löslich ist.

Diese Aufgabe wird mit Bleichmitteln in granulierter Form gelöst, wobei der mittlere Teilchendurchmesser der Granulate 150 bis 3000 μm beträgt.

Ein Gegenstand der Erfindung ist somit ein farbfotografisches Bleichmittel enthaltend in Form eines Granulates mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 150 bis 3000 μm einen Eisen(III)-Komplex oder ein Eisen(III)-Komplexsalz und ein Rehalogenierungsmittel.

Weiterhin können die Granulate Korrosionsschutzmittel, beispielsweise Natriumnitrat, Komplexbildner, z.B. Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Propylendiamintetraessigsäure (PDTA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA) und Nitroessigsäure (NTA), und Mittel zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes, z.B. Natriumcarbonat, enthalten.

Als Fe(III)-Komplexe bzw. Komplexsalze kommen die Fe(III)-Komplexe, bzw. Fe(III)-Komplexsalze von EDTA, PDTA, DTPA und NTA, z.B. die Alkali- und Ammonium-Komplexsalze, insbesondere die Na- und NH_4 -Komplexsalze in Betracht. Geeignete Rehalogenierungsmittel sind Alkali- und Ammoniumhalogenide, z.B. NaBr, KBr, NH_4Br und NaCl.

Der Eisen(III)-komplex oder das Eisen(III)-komplex-Salz macht vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-% des fertigen Granulates; das Rehalogenierungsmittel macht vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-% des fertigen Granulates aus.

Es wurde weiterhin gefunden, daß sich diese granuliert Zusammensetzung herstellen läßt, indem man alle festen Bestandteile mischt und so mahlt, daß das Maximum der Teilchendurchmesserverteilungskurve unter 10 μm liegt, die gemahlten Teilchen einer Pulveragglomeration unterwirft und die Granulate im Vakuum trocknet.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung einer granulierten Zubereitung der festen Bestandteile eines farbfotografischen Bleichmittels, dadurch gekennzeichnet, daß man die festen Bestandteile des Bleichmittels mischt, auf eine Teilchengröße $<10 \mu\text{m}$ mahlt, anschließend gegebenenfalls unter Zusatz einer Granulierflüssigkeit und eines Bindemittels einer Pulveragglomeration unterwirft und im Vakuum trocknet.

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

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

45 Beispiel

Bleichbad-Granulat zur Verarbeitung von Colornegativfilmen.

50 Zur Herstellung eines Granulats für jeweils 10 Liter gebrauchsfertige Lösung des Bleichbad-Replenishers werden folgende Chemikalien gemischt:

EP 0 407 752 A1

1.	Eisen-Ammonium-EDTA	1.200 g
2.	Ammonimbromid	1.650 g
3.	Natriumnitrat	200 g
4.	EDTA-Säure	25 g
5.	Ammoniumcarbonat	37 g

5

10 Die Mischung wird auf einer Luftstrahlmühle gemahlen, bis der mittlere Teilchendurchmesser des gemahlene[n] Produkts bei 5 µm liegt.

Das Mahlgut wird in Portionen von je etwa 600 Gramm auf einem handelsüblichen Wirbelschicht-Granulator (Strea 1-Laborgerät der Firma Aeromatic, Bubendorf /Schweiz) granuliert.

Dazu werden 130 ml Wasser als Granulierflüssigkeit in 3 min aufgesprüht. Das Aufsprühen muß in mehreren Intervallen geschehen, damit eine möglichst gleichmäßige Kornverteilung eintritt.

15 Nach dem Granulieren wird im selben Gerät durch Erwärmen der Fluidisierungsluft auf 60 ° C 4 bis 5 min lang getrocknet. Geringe Menge von Überkorn > 2 mm werden durch Sieben entfernt. Danach wird das Granulat noch 90 min bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet.

Das Granulat ist staubfrei, rieselfähig und von gelbbrauner Farbe. Es löst sich unter Rühren in Wasser von 25 ° C innerhalb von etwa 45 sec zu einer klaren, dunkelroten Lösung. Für einen Liter gebrauchsfertiger 20 Lösung benötigt man 311 Gramm Granulat.

Das Granulat entspricht in seinen photographischen Eigenschaften genau einem nicht granulierten Produkt.

Eingeschweißt im alukaschierten Beutel ist es unbegrenzt haltbar.

25

Ansprüche

1. Farbfotografisches Bleichmittel enthaltend in Form eines Granulates mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 150 bis 3000 µm einen Eisen(III)-Komplex oder ein Eisen(III)-Komplexsalz und ein Rehalogenierungsmittel. 30

2. Farbfotografisches Bleichmittel nach Anspruch 1, bei dem der Eisen(III)-komplex oder das Eisen(III)-komplexsalz 20 bis 50 Gew.-% des fertigen Granulates und das Rehalogenierungsmittel 40 bis 70 Gew.-% des fertigen Granulates ausmachen.

3. Verfahren zur Herstellung einer granulierten Zubereitung der festen Bestandteile eines farbfotografischen Bleichmittels, dadurch gekennzeichnet, daß man die festen Bestandteile des Bleichmittels mischt, auf eine 35 Teilchengröße <10 µm mahlt, anschließend gegebenenfalls unter Zusatz einer Granulierflüssigkeit und eines Bindemittels einer Pulveragglomeration unterwirft und im Vakuum trocknet.

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 5, no. 17 (P-47)(689) 31 Januar 1981, & JP-A-55 144241 (CHIYUUGAI SHIYASHIN YAKUJIN KK) 11 November 1980, * das ganze Dokument *	1,2	G 03 C 5/44
Y	EP-A-0 358 034 (AGFA-GEVAERT AG) * Seite 3, Zeile 27 - Seite 4, Zeile 1 *	1,2,3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) G 03 C
Y	EP-A-0 131 269 (BASF AG) * Ansprüche 1, 3, 4 *	1,2,3	
A	GB-A-1 474 112 (CIBA-GEIGY AG) * Anspruch 13 *	3	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		29 Oktober 90	
Prüfer			
BOLGER W.			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet		D: in der Anmeldung angeführtes Dokument	
Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
A: technologischer Hintergrund		
O: nichtschriftliche Offenbarung		&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
P: Zwischenliteratur			
T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			