

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 472 007 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91112641.5**

51 Int. Cl.⁵: **G03C 5/26**

22 Anmeldetag: **27.07.91**

30 Priorität: **11.08.90 DE 4025560**

71 Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.02.92 Patentblatt 92/09

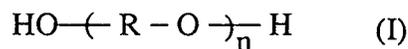
W-5090 Leverkusen 1(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT

72 Erfinder: **Reuter, Karl-Heinz**
Clarenbergweg 37
W-5020 Frechen 2(DE)
Erfinder: **Reichrath, Manfred, Dr.**
Veilchenstrasse 12
W-7253 Remmingen(DE)
Erfinder: **Meckl, Heinz, Dr.**
Am Katterbach 54
W-5060 Bergisch Gladbach(DE)

54 **Fotochemikalien mit vermindertem Staubanteil.**

57 In fester Form formulierte fotografische Verarbeitungschemikalien, enthaltend die erforderlichen Wirk- und Hilfsstoffe sowie zusätzlich wenigstens eine Verbindung der Formel (I),



worin

R C₂-C₄-Alkyl und
n 1 - 200 bedeuten,
oder wenigstens eine Verbindung der Formel,



worin

R₁ C₁₀-C₁₈-Alkyl bedeutet,
oder wenigstens ein wasserlösliches Polymeres, z.B. aus der Reihe Polystyrolsulfonsäure und Polyvinylalkohol
oder ein Gemisch wenigstens zweier vorgenannter Verbindungen,
in einer Menge von 0,5 bis 100 g/kg Feststoff sind staubfrei oder staubarm.

EP 0 472 007 A1

Die Erfindung betrifft in fester Form formulierte Fotochemikalien mit vermindertem Staubanteil und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Fotografische Verarbeitungsbäder, z.B. Entwicklungs-, Bleich- und Fixierbäder enthalten die erforderlichen Wirkstoffe meist in geringer Konzentration und werden daher vom Benutzer aus Wasser und Chemikalienkonzentraten sowie gegebenenfalls weiteren Hilfsmitteln selbst angesetzt.

Die Konzentrate sollen möglichst einfach zu dosieren und weitgehend staubfrei sein. Außerdem sollen für Verpackung und Transport keine unnötig hohen Kosten entstehen.

Die in der Praxis allgemein üblichen Flüssigkonzentrate zur Herstellung gebrauchsfertiger fotografischer Bäder besitzen gegenüber den früher verwendeten, pulverförmig konfektionierten Produkten den Vorteil, daß keine Staubentwicklung und keine Lösungsprobleme auftreten. Die Konzentrate besitzen die Nachteile des hohen Gewichts- und Volumenanteils des Wassers, sowie Entsorgungsschwierigkeiten der unhandlichen Packmittel.

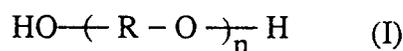
Gemäß DE-OS 37 33 861 sprüh- oder gefriergetrocknete Produkte, die diese Nachteile vermeiden sollen, zeigen jedoch eine hohe Staubentwicklung.

Aufgabe der Erfindung ist daher, Mittel zu finden, mit denen in fester Form formulierte fotografische Verarbeitungskemikalien hergestellt werden können, deren Staubanteil vermindert ist, die also staubfrei oder zumindest staubarm sind. Die so hergestellten Produkte sollen sich darüber hinaus in kurzer Zeit in Wasser lösen.

Es wurde nun gefunden, daß durch geringe Zusätze einer hydrophilen organischen Verbindung zu den festen Bestandteilen fotografischer Verarbeitungsbäder die gestellte Aufgabe gelöst werden kann.

Als staubfrei bzw. staubarm werden solche Formulierungen bezeichnet, die frei von oder arm an Feststoffanteilen einer Korngröße <0,1 mm sind. Die Menge wird durch übliche Siebanalyse festgestellt; sie soll vorzugsweise unter 2 Gew.-%, insbesondere unter 1 Gew.-%, liegen.

Gegenstand der Erfindung sind daher in fester Form formulierte fotografische Verarbeitungskemikalien, enthaltend die erforderlichen Wirk- und Hilfsstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich wenigstens eine Verbindung der Formel (I),



worin

R C₂-C₄-Alkyl und

n 1 - 200 bedeuten,

oder wenigstens eine Verbindung der Formel,



worin

R₁ C₁₀-C₁₈-Alkyl bedeutet,

oder wenigstens ein wasserlösliches Polymeres, z.B. aus der Reihe Polystyrolsulfonsäure und Polyvinylalkohol oder ein Gemisch wenigstens zweier vorgenannter Verbindungen,

in einer Menge von 0,5 bis 100 g/kg Feststoff, vorzugsweise von 5 bis 20 g/kg Feststoff, enthalten.

Geeignete Verbindungen der Formel I sind Ethylenglykol, Homologe des Ethylenglykols und Polyethylenglykole mit mittleren Molmassen von 200 bis 10.000 sowie Propylenglykol und Polypropylenglykole mit mittleren Molmassen von 200 bis 10.000, vorzugsweise Polyethylenglykole mit mittleren Molmassen von 300 bis 1.000, z.B. Polyethylenglykol 300, 400, 600 und 1.000; Kurzbezeichnung P 300, P 400, P 600, P 1000.

Geeignete Verbindungen der Formel II sind Fettalkohole wie 1-Dodekanol oder Fettalkoholgemische, z.B. ein Gemisch mit gleichen Anteilen C₁₂- und C₁₄-Fettalkohol.

Geeignete fotografische Verarbeitungskemikalien sind Schwarz-Weiß-Entwickler, Farbentwickler, Bleichmittel, Fixiermittel, Bleichfixiermittel und Stabilisiermittel.

Diese fotografischen Verarbeitungskemikalien enthalten neben dem erfindungsgemäßen Zusatz die üblichen Wirk- und Hilfsstoffe. Einzelheiten dazu sind den Ausführungsbeispielen zu entnehmen.

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen entstaubten Produkte ist dadurch gekennzeichnet, daß man Wirk- und Hilfsstoffe eines fotografischen Verarbeitungsbades zusammen unter Zusatz wenigstens einer Verbindung der Formel (I) bis zur homogenen Verteilung mischt. Dies kann durch mechanisches Mischen in einem herkömmlichen "Lödige-Mischer", "Nauta-Mischer" oder

"Taumeltrockner", sowie durch Luftverwirbelung unter gleichzeitigem Aufsprühen geschehen. Die so hergestellten Formulierungen sind staubfrei bzw. staubarm, rieselfähig, schnell löslich, nahezu unbegrenzt haltbar und zeigen bei mechanischer Beanspruchung, z.B. Konfektionierung mittels Dosierschnecken, keinen oder minimalen Abrieb, der aber sofort wieder gebunden wird.

5 Es ist möglich und manchmal erforderlich, die einzelnen Bestandteile eines fotografischen Verarbeitungsbades getrennt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu behandeln, dann miteinander zu mischen oder bis zur Ansetzung des Verarbeitungsbades getrennt zu halten; z.B. werden für ein farbfotografisches Entwicklungsbad Entwicklersubstanz, Alkalispender und Oxidationsschutzmittel getrennt behandelt und erst bei Ansatz der Entwicklerlösung vereinigt. Die übrigen Zusätze wie Kalkschutzmittel, Schwermetallkomplexbildner, Natriumsulfit und Alkalihalogenid können gemeinsam mit einem oder mehreren essentiellen Bestandteilen gemischt und behandelt werden.

Beispiel 1 (Staubbindung von Pottasche)

15 1.000 g Pottasche werden im Luftwirbelstrom 3,5 min mit 20 g einer erfindungsgemäßen Substanz oder der angegebenen Menge an Substanz besprüht.

Substanz	Ethylen-glykol	Dipropylen-glykol	P 300	P 400	P 600
Staubanteil vorher	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7
Staubanteil nachher (in Gew.-%)	11,2	10,9	3,0	0,6	0,04

Substanz Substanzmenge	Fettalkoholgemisch 60 ml	10 gew.-%ige wäßr. Polystyrolsulfonsäure 60 ml	7,5 gew.-%ige wäßr. Polyvinylalkohl 70 ml
Staubanteil vorher	14,7	14,7	14,7
Staubanteil nachher (in Gew.-%)	0,1	0,8	3,0

Beispiel 2 (Stabilisierbadregenerator)

Folgende Chemikalien werden mit 2 g P 600 im Wirbelstrom während 3 min besprüht:

Natriumdisulfit	20 g
Natriumbenzoat	10 g
Di-Natriumsalz der 1-Hydroxy- ethan-1,1-diphosphonsäure	43 g
Natriumhexametaphosphat	20 g
Kaliumhydrogensulfat	4 g

EP 0 472 007 A1

Staubanteil vorher:	45,9 Gew.-%
Staubanteil nachher:	1,3 Gew.-%.

5

Beispiel 3 (Kaliumdisulfit)

1.000 g Kaliumdisulfit werden mit 20 g P 300 in einem Lödige-Mischer 5 min vermischt. Die Verteilung
10 ist danach homogen.

Staubanteil vorher:	23,7 Gew.-%
Staubanteil nachher:	4,7 Gew.-%.

15

Beispiel 4 (Bleichfixierbadregenerator)

20 Folgende Chemikalien werden mit 0,5 Gew.-% P 600 (bezogen auf Gesamtfeststoff) in einem Taumel-
trockner 5 min vermischt:

Ammoniumthiosulfat	750 g
25 Natriumdisulfit	88 g
Natriumsulfit	63 g
Natrium-Eisen-EDTA	657 g
30 EDTA-Säure	8 g

Staubanteil vorher:	2,4 Gew.-%
Staubanteil nachher:	0,01 Gew.-%.

35

Beispiel 5 (Filmentwicklerregenerator)

40 a) Alkaliteil

Folgende Chemikalien werden mit 2 Gew.-% P 600 (bezogen auf Gesamtfeststoff) im Wirbelstrom 3
min vermischt.

45 Pottasche	35 g
Kaliumbromid	0,5 g

50

55

Natriumsulfit 4,85 g
 Ätznatron 1,1 g

5

Staubanteil vorher: 13 %
 Staubanteil nachher: 0,8 %

10

b) Entwicklerteil

Der Farentwickler CD-4 wird mit 1 Gew.-% P 600 (bezogen auf Gesamtgewicht) im Wirbelstrom 3 min
 15 vermischt.

20

Staubanteil vorher: 1,2 %
 Staubanteil nachher: 0,0 %

c) Hydroxylammoniumsulfat (HX)-Diethylenetriamin-pentaessigsäure (DTPA)-Gemisch

25

Folgende Substanzen werden im Wirbelstrom mit 1 Gew.-% P 600 (bezogen auf Gesamtgewicht) 3 min
 vermischt.

30

DTPA 280 g
 HX 260 g

35

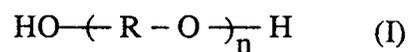
Staubanteil vorher: 3,0 %
 Staubanteil nachher: 0,0 %.

40

Patentansprüche

1. In fester Form formulierte fotografische Verarbeitungschemikalien, enthaltend die erforderlichen Wirk-
 und Hilfsstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich wenigstens eine Verbindung der Formel (I),

45



50

worin
 R C₂-C₄-Alkyl und
 n 1 - 200 bedeuten,
 oder wenigstens eine Verbindung der Formel,

55



worin
 R₁ C₁₀-C₁₈-Alkyl bedeutet,

EP 0 472 007 A1

oder wenigstens ein wasserlösliches Polymeres oder ein Gemisch wenigstens zweier vorgenannter Verbindungen,
in einer Menge von 0,5 bis 100 g/kg Feststoff enthalten.

- 5 **2.** In fester Form formulierte fotografische Verarbeitungskemikalien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie weniger als 2 Gew.-% an Feststoffanteilen einer Korngröße <0,1 mm aufweisen.
- 3.** In fester Form formulierte fotografische Verarbeitungskemikalien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens ein Polyethylenglykol mit mittlerer Molmasse von 300 bis 1000 enthalten.
- 10 **4.** In fester Form formulierte fotografische Verarbeitungskemikalien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die zusätzliche Verbindung in einer Menge von 0,5 bis 100 g/kg Feststoff enthalten.

15

20

25

30

35

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	US-A-3 981 732 (T. EMOTO) * Spalte 2, Zeilen 36-44 * -----	1-4	G 03 C 5/26
Y	DE-A-2 314 516 (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES) * Ansprüche; Seite 3, Absatz 2 * -----	1-4	
A	GB-A-2 195 783 (DUPONT) * insgesamt *; & DE - A - 3733861 (Kat. D) -----	1-4	
A	DE-A-2 940 156 (CIBA-GEIGY) * Seite 19, Beispiel 8 * -----	1-4	
A	EP-A-0 204 372 (CHEMCO) * Spalte 3, Zeilen 13-31; Spalte 2, Zeilen 5-17 * -----	1-4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			G 03 C B 01 J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Berlin	29 Oktober 91	STOCK H	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur 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 anderen Gründen angeführtes Dokument ----- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	