

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 472 007 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**05.02.1997 Patentblatt 1997/06**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **G03C 5/26**

(21) Anmeldenummer: **91112641.5**

(22) Anmeldetag: **27.07.1991**

### (54) **Fotochemikalien mit vermindertem Staubanteil**

Photographic chemicals with reduced dust fraction

Agents photographiques à contenu réduit de poussière

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

(30) Priorität: **11.08.1990 DE 4025560**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**26.02.1992 Patentblatt 1992/09**

(73) Patentinhaber: **Agfa-Gevaert AG**  
**D-51373 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder:

- **Reuter, Karl-Heinz**  
**W-5020 Frechen 2 (DE)**
- **Reichrath, Manfred, Dr.**  
**W-7253 Remmingen (DE)**
- **Meckl, Heinz, Dr.**  
**W-5060 Bergisch Gladbach (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

|                        |                        |
|------------------------|------------------------|
| <b>EP-A- 0 204 372</b> | <b>DE-A- 2 314 516</b> |
| <b>DE-A- 2 940 156</b> | <b>GB-A- 2 195 783</b> |
| <b>US-A- 3 981 732</b> |                        |

**EP 0 472 007 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 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.

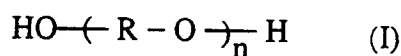
Gemäß DE-OS 37 33 861 sprüh- oder gefriergetrocknete Produkte, die diese Nachteile vermeiden sollen, zeigen jedoch eine hohe Staubentwicklung.

Aufgabe der Erfindung ist daher, Mittel zu finden, mit denen in fester Form formulierte fotografische Verarbeitungschemikalien 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 Verarbeitungschemikalien, enthaltend die erforderlichen Wirk- und Hilfsstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich wenigstens eine Verbindung der Formel (I),



R C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und  
n 1 - 200 bedeuten,

worin oder wenigstens eine Verbindung der Formel,



worin

R<sub>1</sub> C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl bedeutet,

oder wenigstens ein wasserlösliches Polymeres 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 C<sub>12</sub>- und C<sub>14</sub>-Fettalkohol.

Geeignete fotografische Verarbeitungschemikalien 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.

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)

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

| Substanz                        | Ethylenglykol | Dipropylenglykol | 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 60ml | 10 gew.-%ige wäßr. Polystyrolsulfonsäure 60 ml | 7,5 gew.-%ige wäßr. Polyvinylalkohl 70ml |
|---------------------------------|-------------------------|--|--|
| 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  |

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

#### Beispiel 3 (Kaliumdisulfit)

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

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

## EP 0 472 007 B1

### Beispiel 4 (Bleichfixierbadregenerator)

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

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

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

### Beispiel 5 (Filmentwicklerregenerator)

#### a) Alkaliteil

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

|              |       |
|--------------|-------|
| Pottasche    | 35 g  |
| Kaliumbromid | 0,5 g |

|               |        |
|---------------|--------|
| Natriumsulfit | 4,85 g |
| Ätznatron     | 1,1 g  |

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

#### b) Entwicklerteil

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

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

#### c) Hydroxylammoniumsulfat (HX)-Diethylentriamin-pentaessigsäure (DTPA)-Gemisch

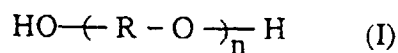
Folgende Substanzen werden im Wirbelstrom mit 1 Gew.-% P 600 (bezogen auf Gesamtgewicht) 3 min vermischt.

|      |       |
|------|-------|
| DTPA | 280 g |
| HX   | 260 g |

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

# **Patentansprüche**

1. 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 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und  
n 1 - 200 bedeuten,

oder wenigstens eine Verbindung der Formel,



worin

R<sub>1</sub> C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl bedeutet,

oder wenigstens ein wasserlösliches Polymeres aus der Reihe Polystyrolsulfonsäure oder Polyvinylalkohol oder ein Gemisch wenigstens zweier vorgenannter Verbindungen,

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

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.

## **Claims**

1. Photographic processing chemicals formulated as solids, containing the necessary active constituents and auxiliary substances, characterised in that they contain in addition at least one compound corresponding to the formula (I)



wherein

R denotes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alkyl and  
n denotes 1 to 200,

or at least one compound corresponding to the formula



wherein

R<sub>1</sub> denotes C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> alkyl,

or at least one water-soluble polymer selected from polystyrenesulphonic acid or polyvinyl alcohol or a mixture of at least two of the above-mentioned compounds,

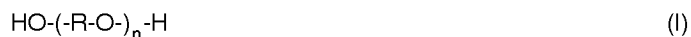
in a quantity of from 0.5 to 100 g/kg of solids.

2. Photographic processing chemicals formulated as solids according to claim 1, characterised in that they contain less than 2 wt.% of solid constituents having a particle size of <0.1 mm.

3. Photographic processing chemicals formulated as solids according to claim 1, characterised in that they contain at least one polyethylene glycol having an average molar mass of from 300 to 1000.

## Revendications

1. Produits chimiques pour le traitement photographique, formulés sous forme solide, contenant les substances actives et auxiliaires requises, caractérisés en ce qu'ils contiennent en outre au moins un composé de formule (I)



dans laquelle

R représente un groupe alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> et  
n représente 1-200,

ou au moins un composé de formule



dans laquelle

R<sub>1</sub> représente un groupe alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>,

ou au moins un polymère hydrosoluble de la série de l'acide polystyrènesulfonique ou de l'alcool polyvinylique, ou encore un mélange d'au moins deux des composés mentionnés ci-dessus,

en une quantité de 0,5 à 100 g/kg de substance solide.

2. Produits chimiques pour le traitement photographique formulés sous forme solide selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils présentent moins de 2% en poids de fractions de substances solides présentant une granulométrie < 0,1 mm.

3. Produits chimiques pour le traitement photographique formulés sous forme solide selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent au moins un polyéthylèneglycol possédant une masse molaire moyenne de 300 à 1000.