

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 003 077 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**07.01.2004 Patentblatt 2004/02**

(51) Int Cl.7: **G03C 5/26**

(21) Anmeldenummer: **99119025.7**

(22) Anmeldetag: **29.09.1999**

(54) **Verfahren zur Herstellung von als Tablette formulierten fotografischen Prozesschemikalien**

Process for making photographic process chemicals in tablet form

Procédé de fabrication de produits chimiques photographiques sous forme de comprimé

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

(30) Priorität: **18.11.1998 DE 19853273**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**24.05.2000 Patentblatt 2000/21**

(73) Patentinhaber: **Tetenal Photowerk GmbH & Co**  
**22844 Norderstedt (DE)**

(72) Erfinder: **Hengefeld, Axel Dr.**  
**20249 Hamburg (DE)**

(74) Vertreter: **Glawe, Delfs, Moll & Partner**  
**Patentanwälte**  
**Rothenbaumchaussee 58**  
**20148 Hamburg (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 611 986** **EP-A- 0 678 782**  
**WO-A-85/01877**

**EP 1 003 077 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**

**[0001]** Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von als Formkörper (insbesondere Tablette) formulierten fotografischen Prozeßchemikalien sowie nach diesen Verfahren erhältliche entsprechende Formkörper.

**[0002]** Belichtete Silberhalogenidfilme werden in kommerziellen Labors vollautomatisch entwickelt und verarbeitet. Farbnegativfilme beispielsweise durchlaufen dabei ein Entwicklerbad, ein Bleichbad, ein Fixierbad und in der Regel ein Stabilisierbad bzw. mehrere Waschschr

**[0003]** Die verschiedenen Verarbeitungsbäder erschöpfen sich im Laufe der Verwendung. Während ein Fotoamateur erschöpfte Bäder in der Regel auswechselt, erfolgt bei kommerziellen Fotolabors eine Auffrischung verbrauchter Lösungen. Im Handel sind zu diesem Zweck die entsprechenden Prozeßchemikalien als Flüssigkonzentrate oder Pulver erhältlich.

**[0004]** Flüssigkonzentrate benötigen aufgrund ihres Wasseranteils bei Transport und Lagerung verhältnismäßig viel Platz. Die leeren Konzentratbehälter stellen ein erhebliches Abfallvolumen dar.

**[0005]** Chemikalien in Pulverform sind schwierig zu handhaben. Da die Pulver bei der Handhabung stauben können, müssen Vorkehrungen zur Vermeidung gesundheitlicher Beeinträchtigungen der Anwender getroffen werden.

**[0006]** Es ist daher bereits vorgeschlagen worden (EP-A 0 678 782), fotografische Prozeßchemikalien als Granulat zu formulieren. Es werden verschiedene Varianten der Feuchtgranulierung (beispielsweise Wirbelschichtgranulierung) eingesetzt.

**[0007]** Bekannt ist es ebenfalls, aus einem Granulat und ggf. weiteren pulverförmigen Bestandteilen Tabletten zu pressen (EP-A 0 678 782). Die fotografischen Verarbeitungsmaschinen weisen Vorratsmagazine für solche Tabletten auf und dosieren diese nach Bedarf automatisch in die jeweiligen Bäder ein. Gebräuchlich ist die Bereitstellung der fotografischen Prozeßchemikalien in Form von Tabletten insbesondere bei kleineren automatischen Entwicklungsmaschinen, die in sog. Minilabs verwendet werden. Die Tabletten müssen eine ausreichende Härte und Abriebfestigkeit aufweisen, damit die automatische Handhabung in den Magazinen nicht zu Tablettenbruch führt und der Betrieb nicht durch Tablettenabrieb beeinträchtigt wird. Diese Eigenschaften der Tablette müssen auch nach längerer Lagerung gewährleistet sein.

**[0008]** EP-A 0 611 986 offenbart feste fotografische Prozesschemikalien. Die Chemikalien werden zunächst granuliert und dann zu Tabletten verpreßt.

**[0009]** Das Granulieren der Prozeßchemikalien vor dem Verpressen zu einer Tablette ist aufwendig. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein einfaches, kostengünstiges Verfahren zur Herstellung solcher Formkörper zu schaffen.

**[0010]** Die Erfindung löst diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von als Formkörper formulierten fotografischen Prozeßchemikalien mit den folgenden Schritten:

a) zerkleinern von wenigstens 50 Gew.-% des anorganischen Anteils der Einsatzmaterialien auf eine mittlere Korngröße von 125µm oder weniger,

b) Direktverpressen der Einsatzmaterialien zu einem Formkörper mit einer Härte von wenigstens 400 N.

**[0011]** Zunächst seien einige im Rahmen der Erfindung verwendete Begriffe erläutert.

**[0012]** Ein Formkörper ist jeglicher Körper mit einer durch Formung gezielt hergestellten Gestalt. Vorzugsweise handelt es sich um eine Tablette.

**[0013]** Fotografische Prozeßchemikalien sind jegliche Chemikalien, die im Rahmen eines oder mehrerer fotografischer Prozesse (bspw. Entwickeln, Fixieren, Bleichfixieren oder dergleichen) Anwendung finden können.

**[0014]** Bei den Einsatzmaterialien handelt sich um alle diejenigen Stoffe, die Bestandteil des Formkörpers sind. Es handelt sich dabei zum einen um den oder die in dem jeweiligen fotografischen Verarbeitungsprozeß aktiven Stoffe (bspw. Fixierund/oder Bleichfixiermittel, Entwickler) sowie um Hilfsstoffe, die fotografisch inert oder fotografisch förderlich sind. Dies bedeutet, daß der fotografische Verarbeitungsprozeß, in dem der Formkörper eingesetzt werden soll, entweder durch die Anwesenheit des Hilfsstoffes nicht oder allenfalls in unwesentlicher Weise nachteilig beeinflusst wird oder aber der Hilfsstoff selbst eine fotochemisch aktive, nützliche Komponente der Rezeptur darstellt.

**[0015]** Sämtliche Einsatzmaterialien des Formkörpers sind vorzugsweise wasserlöslich. Eine erfindungsgemäß hergestellte Tablette löst sich bei Einstellung üblicher Konzentrationen der Prozeßchemikalien in wäßriger Lösung bei den üblichen Badtemperaturen vollständig auf, wobei der Lösungsvorgang langsam ablaufen kann, wenn eine solche Tablette bspw. zum Regenerieren eines Prozeßbades dient. Etwaige Hilfsstoffe müssen in einem solchen Umfang wasserlöslich sein, daß das Auflösen zur Einstellung der gewünschten Konzentration nicht behindert wird.

**[0016]** Fotografisch förderliche Hilfsstoffe können bspw. Puffersubstanzen zur Einstellung eines gewünschten pH-Werts, Wasserenthärtungsmittel (insbesondere Komplexbildner), ggf. optische Aufheller, Konservierungsmittel, Antioxidantien, Antischleiermittel, Lösevermittler, Emulgatoren sowie Zusatzstoffe zur Erhöhung der Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit sein. Eine beispielhafte Offenbarung geeigneter Hilfsstoffe findet sich in der DE-A-197 46 879. Verwiesen wird ferner auf die Offenbarung in Ullmanns Encyclopedia Chemicals Industrial Chemistry, 5. Auflage, Bd. A20, Kapitel "Photography".

**[0017]** Als fotografische inerte Hilfsstoffe kommen bspw. Hilfsstoffe zur Tablettierung in Frage. Es kann sich hier um Füllmittel, Bindemittel, Gleitmittel, Fließregulierungsmittel, Schmiermittel, Formentrennmittel und dergleichen handeln. Zur Definition der Begriffe und bezüglich einer beispielhaften Aufzählung geeigneter Hilfsstoffe wird verwiesen auf Rudolf Voigt, Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie, 5. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1984, Seite 178 ff.

**[0018]** Wenigstens 50 % des anorganischen Anteils der Einsatzmaterialien wird auf eine mittlere Korngröße von 125 µm oder weniger zerkleinert. Das Zerkleinern kann durch sämtliche geeigneten Verfahren geschehen, vorzugsweise wird der entsprechende Anteil der Einsatzmaterialien vermahlen. Die mittlere Korngröße  $\chi_m$  ist nach DIN 66141 (Seite 18) definiert durch:

$$\chi_m = \sum_{i=1}^{N-1} \left( \frac{\chi_i + \chi_{i+1}}{2} \right) * (Q_{3,i+1} - Q_{3,i})$$

$Q_3$  stellt die Massenverteilung, den Mengenanteil einer Kornklasse zur zugehörigen Kornklasse dar.

**[0019]** Bevorzugt ist es erfindungsgemäß, wenn der entsprechende Anteil der Einsatzmaterialien insgesamt auf eine Korngröße von 125 µm oder weniger zerkleinert wird, so daß kein technisch nennenswerter Teil dieses zerkleinerten Anteils mit einer Korngröße oberhalb von 125 µm verbleibt.

**[0020]** Erfindungsgemäß werden die Einsatzmaterialien durch Direktverpressen (Direkttablettieren) zu einem Formkörper mit einer Härte von wenigstens 400 N geformt. Der Begriff Direktverpressen oder Direkttablettieren bezeichnet das Verpressen von pulverförmigen Einsatzmaterialien ohne eine über die erfindungsgemäße Zerkleinerung hinausgehende Vorbehandlung zu einem Formkörper. Im Rahmen der Erfindung bedeutet "Direktverpressen", daß jedenfalls derjenige Anteil der Einsatzmaterialien, der in Schritt a) auf die angegebene Korngröße zerkleinert wird, keiner weiteren Vorbehandlung, insbesondere keiner Granulierung (bspw. Wirbelschichtgranulierung) unterzogen wird. Erfindungsgemäß soll nicht ausgeschlossen sein, daß ein verbleibender Anteil der Einsatzmaterialien (bspw. mögliche organische Anteile) einer Vorbehandlung wie Granulation unterzogen wird. Bevorzugt ist es erfindungsgemäß jedoch, wenn sämtliche Einsatzmaterialien keiner Vorbehandlung unterzogen werden, sondern unmittelbar als Pulver der Direkttablettierung unterzogen werden.

**[0021]** Der erfindungsgemäß hergestellte Formkörper weist eine Härte von wenigstens 400 N auf.

**[0022]** Die Härte wird gemessen mit einem Bruchfestigkeitstester TBH30 der Fa. ERWEKA. Die zu prüfende Tablette wird zwischen zwei ausfahrbare Backen eingespannt und mit einer ansteigenden Kraft beaufschlagt. Die zum Zerknischen der Tablette erforderliche Kraft wird registriert (in N) und als Maß für die Tablettenhärte angegeben.

**[0023]** Die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper weisen bevorzugt einen Abrieb von weniger als 2 %, weiter bevorzugt von weniger als 1 % auf. Dieser Abrieb bzw. die Abriebfestigkeit wird gemessen nach dem in Beispiel 3 der vorliegenden Anmeldung angegebenen Verfahren.

**[0024]** Die Erfindung hat erkannt, daß sich überraschenderweise harte und ausreichende abriebfeste Tabletten, die sich zur Verwendung in automatischen Zufuhrmagazinen kommerzieller Entwicklungsmaschinen eignen, durch die Direktverpressung unter Verzicht auf eine aufwendige Vorbehandlung zumindest eines wesentlichen Anteils der Inhaltsstoffe der Tablette herstellen lassen. Dies ist überraschend, da der Stand der Technik (Rudolf Voigt, Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie, Seite 154 ff.) lehrt, daß sich beim Direktverpressen feiner Pulver Tabletten ausreichender Festigkeit nicht herstellen lassen. Es wird dort ausdrücklich ausgeführt, daß sich zur Direkttablettierung allenfalls grobe kristalline Substanzen eignen, Korngrößen zwischen 0,5 und 1 mm werden als optimal bezeichnet. Die Erfindung hat demgegenüber erkannt, daß entgegen dieser Lehre des Standes Technik harte und abriebfeste Tabletten hergestellt werden können durch Direktverpressen entsprechend feinteiliger Pulver.

**[0025]** Vorzugsweise werden wenigstens 70 Gew.-%, weiter vorzugsweise wenigstens 80 Gew.-%, weiter vorzugsweise wenigstens 90 Gew.-% des anorganischen Anteils der Einsatzmaterialien auf die angegebenen Korngrößen zerkleinert. Erfindungsgemäß kann der gesamte anorganische Anteil der Einsatzmaterialien entsprechend zerkleinert werden, ferner kann auch ein etwaiger organischer Anteil ganz oder teilweise in diese Zerkleinerung einbezogen werden.

**[0026]** Die Formkörper können Bindemittel enthalten, deren Anteil jedoch vorzugsweise unter 10 Gew.-%, weiter vorzugsweise unter 5, unter 2 bzw. unter 1 Gew.-% liegt. Ggf. kann auf Bindemittel völlig verzichtet werden.

**[0027]** Bevorzugt sind wenigstens 50 Gew.-%, weiter vorzugsweise wenigstens 80 Gew.-%, weiter vorzugsweise

wenigstens 90 bzw. 95 Gew.-% der Einsatzmaterialien anorganische Stoffe. Bevorzugt ist es, wenn die eigentliche fotografische Wirkchemikalie ein anorganischer Stoff ist. Es kann sich bspw. um Ammonium und oder Natriumthiosulfat handeln. Die erfindungsgemäß hergestellten Tabletten mit diesen Salzen als Hauptbestandteil können bspw. zum Einsatz in einem Fixier- oder Bleichfixierbad vorgesehen sein.

**[0028]** Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nachfolgend erläutert.

I. Herstellung von Tabletten zum Fixieren von Schwarzweiß- und Colormaterialien

#### Beispiel 1

**[0029]** Entsprechend der in Tabelle 1 wiedergegebenen Rezeptur wurden 386,5 g Natriumsulfit, 38,7 g Na<sub>2</sub>EDTA, 61,8 g Natriumcarbonat, 19,3 g Mercaptotriazol und 38,7 g Maltodextrin als Binder in einen Mischbehälter gegeben. Diese Mischung wurde dreimal hergestellt.

**[0030]** Etwa 15 kg Ammoniumthiosulfat 90/10, das handelsüblich zu 90% aus Ammoniumthiosulfat und zu 10 % aus Natriumthiosulfat besteht, wurden in einer BAUERMEISTER Pulvermühle mit Turbo-Einsatz auf eine Partikelgröße von weniger als 125 µm vermahlen.

**[0031]** Die in der Rezeptur Tabelle 1 aufgeführten 4445,3 g Ammoniumthiosulfat 90/10 wurden im

#### Vergleichsbeispiel 1 (nicht erfindungsgemäß)

**[0032]** zu 44,4% pulverisiert (= 1973,7 g) und zu 55,6 % als un pulverisierter Rohstoff (= 2471,6 g) zu einer der drei oben erwähnten Mischungen zugesetzt. Der Pulverisierungsgrad der Hauptkomponente Ammoniumthiosulfat 90/10 betrug somit 44,4%.

#### Beispiel 1a

**[0033]** Der Pulverisierungsgrad betrug 90%.

#### Beispiel 1b

**[0034]** Der Pulverisierungsgrad betrug 100%, d.h. die anorganische Hauptkomponente wurde vollständig pulverisiert eingesetzt.

	[g]
Natriumsulfit	386,5
Na <sub>2</sub> EDTA	38,7
Natriumcarbonat	61,8
Mercaptotriazol	19,3
Binder	38,7
Ammoniumthiosulfat 90/10	4445,3
Natrium-N-Lauroyl-sarkosinat	9,7
	<b>5000</b>

Tabelle 1

**[0035]** Abschließend wurden den drei Mischungen jeweils 9,7 g Natrium-N-Lauroyl-sarkosinat, das als Gleit- und Schmiermittel zum Tablettieren dient, zugesetzt und 10 min lang bis zum Erhalt einer homogenen Mischung vermischt.

**[0036]** Die so erhaltenen "final blends" wurden mit einer hydraulischen Laborpresse vom Typ ENERPAC zu Tabletten mit einem Durchmesser von 30 mm und einem Gewicht von 10,4 g verpreßt. Die Bruchfestigkeiten (Härten) der Ta-

bletten können der Tabelle 2 entnommen werden, sie wurden wie folgt bestimmt:

**[0037]** Tablettenbruchfestigkeit: Jeweils 6 Tabletten wurden mit einem Tablettenbruchfestigkeitstester TBH 30 der Fa. ERWEKA auf Bruchfestigkeit geprüft und der Mittelwert gebildet. Eine Härte von > 400 N ist erforderlich, um Beschädigungen beim Transport zu vermeiden.

#### Vergleichsbeispiel 2 (nicht erfindungsgemäß)

**[0038]** In einen handelsüblichen GLATT Wirbelschichtgranulator GCPG800 werden entsprechend der Rezeptur in Tabelle 1 93,6 kg Natriumsulfat, 9,4 kg Na<sub>2</sub>EDTA, 15,0 kg Natriumcarbonat, 4,7 kg Mercaptotriazol und 468,0 kg pulverisiertes Ammoniumthiosulfat 90/10 (vermahlen in einer BAUERMEISTER-Pulvermühle mit Turbo-Einsatz auf eine Korngröße < 125 µm) gefüllt. Durch Aufsprühen einer Lösung von 9,4 kg Maltodextrin in 56,2 Liter Wasser mit einer Zweistoffdüse wird die Pulvermischung in der Wirbelschicht granuliert, anschließend bei einer Lufttemperatur von 60 °C 8 min getrocknet und zuletzt bei einer Lufttemperatur von 0 °C innerhalb von 7 min auf 35 °C abgekühlt. Der gesamte Wirbelschichtgranulationsprozeß war nach 1 h 25 min beendet.

**[0039]** Das erhaltene Granulat wurde in einen Mischer gegeben und mit folgenden Rohstoffen versetzt: 608,4 kg Ammoniumthiosulfat 90/10 (der Rohstoff wurde nicht pulverisiert oder vorbehandelt) und 2,3 kg Natrium-N-Lauroyl-sarkosinat. Es wurde 10 min gemischt und der erhaltene final blend wurde auf einer Rundläufertablettenpresse vom Typ FETTE 2090 zu Tabletten mit einem Durchmesser von 30 mm und einem Gewicht von 10,4 g verpreßt. Die Härte der Tabletten wurde wie bei den Beispielen 1a - 1c ermittelt, sie ist ebenfalls in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

	Pulverisierungsgrad Ammoniumthiosulfat 90/10	Tablettenhärte
Vergleichsbeispiel 1	44,4%	229 N
Beispiel 1a	90,0%	408 N
Beispiel 1b	100 %	657 N
Vergleichsbeispiel 2		420 N

**[0040]** Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß mit wachsendem Grad der Pulverisierung (der Hauptkomponente Ammoniumthiosulfat 90/10) die Härte der Tablette ansteigt und insbesondere bei weitgehender oder vollständiger Pulverisierung Tabletten erhalten werden, deren Härte ausreicht, um Beschädigungen beim Transport zu vermeiden.

#### Beispiel 2

**[0041]** Wie in Beispiel 1 werden Pulvermischungen hergestellt, die sich im Pulverisierungsgrad des Ammoniumthiosulfats 90/10 unterscheiden (44,4 %, 90 % und 100%). Außerdem wurde der Binder Maltodextrin durch eine gleiche Gewichtsmenge der folgenden wasserlöslichen und fotografisch inerten Binder ersetzt:

Sokalan CP45 ( mit Maleinsäure modifizierte Polyacrylsäure)  
 Luvitec VPI 55 K18P (Copolymer aus Vinylpyrrolidon und N-Vinylimidazol)  
 Luviskol K90 ( Polyvinylpyrrolidon)  
 D-Sorbit  
 D-Mannit  
 Sorbit/Xylit (cogesprühte Mischung)

**[0042]** Wie in Beispiel 1 wurden die einzelnen Pulvermischungen zu Tabletten verpreßt. Die Tabletten wiesen die in Tabelle 3 angegebenen Bruchfestigkeiten auf:

Tabelle 3

	Pulverisierungsgrad Ammoniumthiosulfat 90/10		
	44,4% (nicht erfindungsgemäß)	90%	100%
	Tablettenhärte [N]	Tablettenhärte [N]	Tablettenhärte [N]
Maltodextrin	229	408	657
Sokalan CP45	305	474	856

# EP 1 003 077 B1

Tabelle 3 (fortgesetzt)

	Pulverisierungsgrad Ammoniumthiosulfat 90/10		
	44,4% (nicht erfindungsgemäß)	90%	100%
	Tablettenhärte [N]	Tablettenhärte [N]	Tablettenhärte [N]
Luvitec VPI 55 K18P	368	607	828
Luviskol K90	346	545	754
D-Sorbit	352	541	806
D-Mannit	305	415	759
Sorbit / Xylit	351	517	751

**[0043]** Wie aus Tabelle 3 zu sehen ist, beeinflusst die Wahl des Bindemittels die Bruchfestigkeit der Tabletten. Bei einer Direktverpressung mit weitgehend oder vollständig vermahlenem Ammoniumthiosulfat 90/10 kann eine beträchtliche Bruchfestigkeit erzielt werden.

## Beispiel 3

**[0044]** Entsprechend der in Tabelle 1 aufgeführten Rezeptur wurden 50 kg final blend hergestellt, als Bindemittel wurde Maltodextrin gewählt. Die gesamte Menge Ammoniumthiosulfat war zuvor mit einer BAUERMEISTER-Pulvermühle mit Turbo-Einsatz auf eine Korngröße <125 µm vermahlen worden. Der erhaltene final blend wurde mit einer Rundläufertablettenpresse vom Typ FETTE 2090 zu Tabletten (Durchmesser 30 mm, Tablettendicke 9,50 mm und Gewicht 10,45 g) verpreßt. Härte, Abrieb und Lagerungsstabilität der Tabletten wurden bestimmt:

**[0045]** Lagerungsstabilität: Für einen beschleunigten Lagerungstest werden jeweils 6 Tabletten in einen Beutel aus Aluminiumverbundfolie verschweißt und im Wärmeschrank bei 50 °C aufbewahrt. Nach einer bestimmten Anzahl von Tagen wird jeweils ein Beutel entnommen und nach Abkühlen die Mittelwerte der Tablettenhärte und der Tablettendicke bestimmt.

**[0046]** Tablettenabrieb: Fünf Tabletten werden gewogen und in die Plexiglas-Trommel eines Tabletten-Abrieb- und Friabilitätstester vom Typ ERWEKA TA-10 eingelegt. Nach einer Rotationszeit von 5 Minuten werden die Tabletten von anhaftendem Staub befreit und erneut gewogen. Der prozentuale Abrieb errechnet sich aus dem Gewichtsverlust im Verhältnis zum Anfangsgewicht.

**[0047]** Bei den in Vergleichsbeispiel 2 hergestellten Tabletten aus Wirbelschichtgranulat, die ebenfalls auf einer Rundläufertablettenpresse (Typ FETTE 2090) verpreßt wurden, wurde zu Vergleichszwecken ebenfalls die Härte und die Lagerungsstabilität überprüft.

**[0048]** In Tabelle 4 sind die ermittelten Werte angegeben:

Tabelle 4

		Beispiel 3 Mittelwert aus 6 Tabletten	Vergleichsbeispiel 2 Mittelwert aus 6 Tabletten
Nach 0 Tagen			
	Tablettendicke [mm]	9,50	9,46
	Tablettenhärte [N]	509	459
	Tablettenabrieb [%]	0,50	0,20
Nach 14 Tagen bei 50 °C			
	Tablettendicke [mm]	9,63	9,57
	Tablettenhärte [N]	639	672
Nach 28 Tagen bei 50 °C			
	Tablettendicke [mm]	9,57	9,80
	Tablettenhärte [N]	661	408

**[0049]** Wie in Tabelle 4 zu sehen ist, werden bei einer Direkttablettierung mit vollständig pulverisiertem Ammoni-

umthiosulfat Tabletten von ausreichender Härte erzielt, die im Hinblick auf die Lagerungsstabilität den Tabletten aus Wirbelschichtgranulat überlegen sind (Vergleichsbeispiel 2, Tablettenhärte nach 28 Tagen bei 50 °C). Die Dicke der Tabletten bei der Direkttablettierung ist geringfügig höher als bei den Tabletten aus Wirbelschichtgranulat, erhöht sich allerdings bei längerer Lagerung auch weniger. Lediglich für den Tablettenabrieb werden ungünstigere Werte gefunden, jedoch ist ein Abrieb < 2% für den Transport von Tabletten akzeptabel.

## II. Herstellung von Tabletten zum Bleichfixieren von Colormaterialien

### Beispiel 4

**[0050]** In einen handelsüblichen LÖDIGE Pflugscharmischer vom Typ FM130 mit Doppelmantel wurden entsprechend Tabelle 5 die Rohstoffe NaH-Fe-DTPA (58,43 kg) und Polyethylenglykol 4000 (6,57 kg) gegeben. Die Temperatur des Wassers im Doppelmantel wurde auf 75 °C eingestellt. Bei eingeschaltetem Mischer und Messerkopf wurde schmelzgranuliert, bis beim Erreichen einer Produkttemperatur von 59 °C aus der Pulvermischung ein staubfreies Granulat entstanden war. Das erhaltene Schmelzgranulat wurde aus dem Mischer entleert und an der Luft abkühlen gelassen.

**[0051]** Das erkaltete Schmelzgranulat wurde mit 67,35 kg Ammoniumthiosulfat 90/10, das zuvor in einer BAUERMEISTER Pulvermühle mit Turbo-Einsatz auf eine Partikelgröße von < 125 µm vermahlen worden war, mit 5,03 kg Natriumdisulfit, 9,25 kg Natriumsulfit, 410 g Maltodextrin und 1,46 kg Natrium-N-Lauroyl-sarkosinat in einem Mischer 10 min lang zu einer homogenen Masse vermischt. Der erhaltene final blend wurde auf einer Rundläufertablettenpresse vom Typ FETTE 2090 zu Tabletten mit einem Durchmesser von 30 mm und einem Gewicht von 10,73 g verpreßt.

Tabelle 5

	[kg]
NaH-Fe-DTPA*	58,43
Polyethylenglykol 4000	6,57
	<u>65,00</u>
Ammoniumthiosulfat 90/10	67,35
Natriumdisulfit	5,03
Natriumsulfit	9,25
Maltodextrin	0,41
Natrium-N-Lauroyl-sarkosinat	1,46
	<u>148,50</u>

\* NaH-Fe-DTPA = Natriumhydrogen-Eisen(III)-diethyltriaminopentaacetat

### Vergleichsbeispiel 3 (nicht erfindungsgemäß)

**[0052]** In einen handelsüblichen GLATT Wirbelschichtgranulator GCPG800 wurden entsprechend der Rezeptur in Tabelle 5 549,62 kg NaH-Fe-DTPA gefüllt. Durch Aufsprühen einer Lösung von 50,38 kg Polyethylenglykol 4000 in 74,8 Liter Wasser mit einer Zweistoffdüse wird die Pulvermischung in der Wirbelschicht granuliert, anschließend bei einer Lufttemperatur von 66°C 5 min getrocknet und zuletzt bei einer Lufttemperatur von 0 °C innerhalb von 3 min auf 35°C abgekühlt. Der gesamte Wirbelschichtgranulationsprozeß war nach 2 Stunden beendet. Das erhaltene Wirbelschichtgranulat wird als **Granulat A** bezeichnet.

**[0053]** Nach Reinigung wurden anschließend in den Wirbelschichtgranulator 485,38 kg Ammoniumthiosulfat, das zuvor mit einer BAUERMEISTER- Pulvermühle mit Turbo-Einsatz auf eine Korngröße < 125 µm vermahlen worden war, 36,26 kg Natriumdisulfit und 66,67 kg Natriumsulfit gefüllt. Durch Aufsprühen einer Lösung von 2,92 kg Maltodextrin und 8,77 kg Polyethylenglykol 4000 in 46,8 Liter Wasser mit einer Zweistoffdüse wird die Pulvermischung in der Wirbelschicht granuliert, anschließend bei einer Lufttemperatur von 60°C 11 min getrocknet und zuletzt bei einer Lufttemperatur von 0 °C innerhalb von 4 min auf 35°C abgekühlt. Der gesamte Wirbelschichtgranulationsprozeß war nach 1 h 15 min beendet. Das erhaltene Wirbelschichtgranulat wird als **Granulat B** bezeichnet.

**[0054]** Von den erhaltenen Granulaten A und B werden 300,7 kg bzw. 392,5 kg zusammen mit 6,9 kg Natrium-N-Lauroyl-sarkosinat in einen Mischer gegeben und zu einer homogenen Masse innerhalb von 10 min vermischt. Der erhal-

tene final blend wurde auf einer Rundläufertablettenpresse vom Typ FETTE 2090 zu Tabletten mit einem Durchmesser von 30 mm und einem Gewicht von 10,73 g verpreßt.

**[0055]** Bei den hinsichtlich der Inhaltsstoffe identischen Tabletten von Beispiel 4 und Vergleichsbeispiel 3 wurden die Tablettenhärte, der Tablettenabrieb und die Lagerungsstabilität untersucht (Tabelle 6).

Tabelle 6

		Beispiel 4 Mittelwert aus 6 Tabletten	Vergleichsbeispiel 3 Mittelwert aus 6 Tabletten
Nach 0 Tagen			
	Tablettendicke [mm]	9,58	10,08
	Tablettenhärte [N]	489	828
	Tablettenabrieb [%]	0,45	0,37
Nach 7 Tagen bei 50 °C			
	Tablettendicke [mm]	9,68	10,10
	Tablettenhärte [N]	728	868
Nach 14 Tagen bei 50 °C			
	Tablettendicke [mm]	9,70	10,11
	Tablettenhärte [N]	740	818

**[0056]** Wie aus Tabelle 6 zu sehen ist, weisen die aus den zwei Wirbelschichtgranulaten (Granulat A und Granulat B) hergestellten Bleichfixiertabletten von Vergleichsbeispiel 3 eine hohe Anfangs-Tablettenhärte auf, die im Verlaufe der Lagerung fast konstant bleibt. Wird dagegen wie in Beispiel 4 nur die organische Hauptkomponente NaH-Fe-DTPA (schmelz)granuliert und die anorganische Hauptkomponente Ammoniumthiosulfat zu einer Partikelgröße <125 µm pulverisiert und mit den übrigen Komponenten dem final blend zugesetzt, so ist die Anfangs-Tablettenhärte kleiner, steigt jedoch bei längerer Lagerung merklich an. Beim Tablettenabrieb und der Dickenzunahme bei der Lagerung zeigt die Doppel-Wirbelschichttablette geringfügig bessere Werte, die bei Beispiel 4 jedoch ebenfalls akzeptiert werden können.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von als Formkörper formulierten fotografischen Prozeßchemikalien, mit den Schritten:

a) Zerkleinern von wenigstens 50 Gew.-% des anorganischen Anteils der Einsatzmaterialien auf eine mittlere Korngröße von 125µm oder weniger,

b) Direktverpressen der Einsatzmaterialien zu einem Formkörper mit einer Härte von wenigstens 400 N.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** wenigstens 70 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 80 Gew.-% des anorganischen Anteils der Einsatzmaterialien auf eine mittlere Korngröße von 125µm oder weniger zerkleinert werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Einsatzmaterialien wasserlösliche, fotografisch inerte und/oder fotografisch förderliche Hilfsstoffe enthalten.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Einsatzmaterialien Bindemittel enthalten.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Bindemittelanteil unter 10 Gew.-%, vorzugsweise unter 5 Gew.-%, weiter vorzugsweise unter 2 Gew.-%, weiter vorzugsweise unter 1 Gew.-% liegt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** wenigstens 50 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 80 Gew.-%, weiter vorzugsweise wenigstens 90 Gew.-%, weiter vorzugsweise wenigstens 95 Gew.-% der Einsatzmaterialien anorganische Stoffe sind.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung eines Formkörpers zum Einsatz in einem Fixier- oder Bleichfixierbad.

## Claims

1. A method of preparing photographic process chemicals formulated as moulded articles, with the steps of:
  - a) comminuting at least 50 % by weight of the inorganic proportion of the raw materials to a mean particle size of 125  $\mu\text{m}$  or less,
  - b) direct compacting of the raw materials to form a moulded article with a hardness of at least 400 N.
2. A method according to Claim 1, **characterised in that** at least 70 % by weight, preferably at least 80 % by weight, of the inorganic proportion of the raw materials are comminuted to a mean particle size of 125  $\mu\text{m}$  or less.
3. A method according to Claim 1 or 2, **characterised in that** the raw materials contain water-soluble, photographically inert and/or photographically beneficial additives.
4. A method according to Claim 3, **characterised in that** the raw materials contain binders.
5. A method according to Claim 4, **characterised in that** the proportion of binder is below 10 % by weight, preferably below 5 % by weight, further preferably below 2 % by weight, further preferably below 1 % by weight.
6. A method according to any one of Claims 1 to 5, **characterised in that** at least 50 % by weight, preferably at least 80 % by weight, further preferably at least 90 % by weight, further preferably at least 95 % by weight of the raw materials are inorganic materials.
7. A method according to any one of Claims 1 to 6 for the preparation of a moulded articles for use in a fixing bath or a bleach fixing bath.

## Revendications

1. Procédé de fabrication de produits chimiques de processus photographiques formulés en tant que corps moulé, comportant les étapes suivantes :
  - a) Broyage d'au moins 50 % en poids de la fraction inorganique des matériaux mis en oeuvre à une granulométrie de 125  $\mu\text{m}$  ou inférieure,
  - b) Compression directe des matériaux mis en oeuvre en un corps moulé d'une dureté minimale de 400 N.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**au moins 70 % en poids, de préférence au moins 80 % en poids de la fraction inorganique des matériaux mis en oeuvre sont broyés à une granulométrie moyenne de 125  $\mu\text{m}$  ou inférieure.
3. Procédé selon revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** les matériaux mis en oeuvre contiennent des excipients solubles dans l'eau, photographiquement inertes et/ou photographiquement utiles.
4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** les matériaux mis en oeuvre contiennent des liants.
5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** la fraction de liant est inférieure à 10 % en poids, de préférence inférieure à 5 % en poids, plus préférentiellement inférieure à 2 % en poids, encore plus préférentiellement à 1 % en poids.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'**au moins 50 % en poids, de préférence au moins 80 % en poids, plus préférentiellement au moins 90 % en poids, encore plus préférentiellement au moins 95 % en poids des matériaux mis en oeuvre sont des substances inorganiques.

## EP 1 003 077 B1

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 pour la fabrication d'un corps moulé à utiliser dans un bain de fixage ou un bain de fixage et de blanchiment.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55