



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 147 009

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

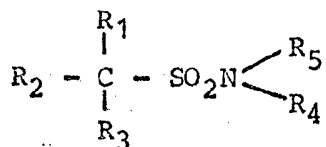
Int. Cl.³

(11) 147 009 (44) 11.03.81 3(51) G 03 C 7/26
G 03 C 1/06
(21) WP G 03 C / 216 825 (22) 12.11.79

-
- (71) VEB Filmfabrik Wolfen, DD
(72) Roth, Christoph, Dr. Dipl.-Chem.; Kroha, Walter, Dipl.-Chem.;
Böttcher, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Kuhnert, Lothar, Dr.
Dipl.-Chem.; Plaschnik, Dieter, Dipl.-Chem.; Berthold, Horst,
Dr. Dipl.-Chem.; Fulde, Peter, Dipl.-Chem., DD
(73) siehe (72)
(74) Dipl.-Chem. Viktoria Prell, VEB Filmfabrik Wolfen,
4440 Wolfen 1
-

- (54) Verfahren zur Dispergierung von hydrophoben fotografischen
Zusätzen
-

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Dispergierung von hydrophoben fotografischen Zusätzen, insbesondere zur Dispergierung von hydrophoben Farbkupplern in wässriger Gelatine oder anderen hydrophilen Bindemitteln. Ziel der Erfindung ist ein verbessertes Verfahren zur Dispergierung von hydrophoben fotografischen Zusätzen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als hochsiedende Lösungsmittel Alkylsulfonsäuredialkylamide und/oder Alkylsulfonsäuremonoalkylamide der allgemeinen Formel



verwendet werden, wobei R_1 , R_2 , R_3 Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine cyclische Gruppe, R_4 , R_5 Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine cyclische Gruppe bedeuten. Die Dispersionen zeichnen sich durch eine verbesserte Lagerstabilität und verminderte Rekristallisationsneigung der gelösten Zusätze aus. Das Verfahren eignet sich zur Herstellung von silberhalogenidhaltigen Colormaterialien.

-1- 216825

Int.Cl.²: G 03 c 7/26
1/06

Verfahren zur Dispergierung von hydrophoben fotografischen Zusätzen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Dispergierung von hydrophoben fotografischen Zusätzen; insbesondere die Dispergierung von hydrophoben Farbkupplern in wässriger Gelatine oder anderen hydrophilen Bindemitteln für silberhalogenidhaltige Colormaterialien.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei der Herstellung von silberhalogenidhaltigen Colormaterialien werden zahlreiche fotografische Zusätze zu einer hydrophilen kolloidalen Lösung zugesetzt. Solche Zusätze schließen u.a. Farbkuppler, Stabilisatoren, optische Aufheller usw. ein. Da jedoch eine Vielzahl der Zusätze wasserunlöslich sind, werden diese in organischen Lösungsmitteln gelöst und mittels hochtouriger Rührwerke in Gelatinelösung oder anderen hydrophilen Schutzkolloidlösungen dispergiert. Als Lösungsmittel werden gemäß dieser Technik niedrigsiedende, wie beispielsweise Chloroform, Cyclohexanon, Methylenchlorid oder Ethylacetat, hochsiedende wie Dibutylphthalat sowie deren Gemische eingesetzt.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn die hydrophoben fotografischen Zusätze in gelöster Form als Tröpfchen in den hydrophilen Kolloidschichten verbleiben. Die dafür verwendeten hochsiedenden organischen Lösungsmittel müssen dabei folgende Eigenschaften haben:

- gutes Lösevermögen für die fotografischen Zusätze
- permeabel für Entwicklungslösungen
- gute Verträglichkeit mit Gelatine
- gute Dispergierbarkeit
- keine Diffusion in den fotografischen Schichten
- hohe Kristallisationshemmung
- keinen negativen Einfluß auf die Sensibilisierung
- keine Beeinträchtigung der Adhäsion der Schichten
- keine fotografische Aktivität
- keine ungünstige Beeinflussung des Absorptionsverhaltens der gebildeten Farbstoffe

Weiterhin muß das hochsiedende Lösungsmittel einen Brechungsindex besitzen, der im Gemisch mit dem gelösten Zusatz so nahe wie möglich an den Brechungsindex des hydrophilen Bindemittels herankommt. Dadurch wird die Lichtstreuung eingeschränkt und die Entstehung einer unerwünschten Trübung und Opazität des fotografischen Materials verhindert.

Es sind zahlreiche Verfahren zur Dispergierung von hydrophoben Zusätzen mit Farbkupplern bekannt, wobei vorzugsweise Phosphorsäureester oder Phthalsäureester als hochsiedende Lösungsmittel beschrieben werden.

Als solche werden auch Benzoesäureester (DE-OS 2 629 842), Alkylbernsteinsäureester (DE-OS 2 526 468), Dibutyl-laurylamid (US-PS 2 533 514), Formamide (US-PS 2 991 177), halogenierte Alkohole (DE-PS 2 136 492) JP-PS 50-40 659), Phenole (US-PS 3 698 909), aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe (DE-OS 2 364 040), N-Alkylpyrrolidon (DE-OS 2 805 250) sowie natürliches und synthetisches Wachs (DE-OS 1 945 210) verwendet.

Diese bekannten Verfahren sind aber mit einer Reihe von Nachteilen behaftet. So verhindern sie die Kristallisation der fotografischen Zusätze nur unbefriedigend, besonders wenn sie in geringer Menge, bezogen auf diesen zu dispergierenden Zusatz, eingesetzt werden. Dies führt zu geringerer Dispersionsstabilität und damit zu sehr begrenzter Lagerzeit.

Ein weiterer Nachteil besteht in der ungenügenden Verträglichkeit mit dem hydrophilen Bindemittel. So kommt es zum Beispiel bei Verwendung von N-Alkylpyrrolidonen als hochsiedende Lösungsmittel oder Dibutylphthalat zu Ausschwitzerscheinungen, die zu erhöhter Klebrigkeit und Trübung führen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein verbessertes Verfahren zur Dispergierung von hydrophoben fotografischen Zusätzen, vorzugsweise von hydrophoben Farbkupplern in Gelatine oder anderen hydrophilen Bindemitteln, mit dem lagerstabile Dispersionen hergestellt werden können und trübungsfreie fotografische Schichten erhalten werden.

Die fotografischen Materialien sollen bei Raumtemperatur wie auch bei höheren Temperaturen, wie es bei der Schnellverarbeitung der Fall ist, verarbeitbar sein.

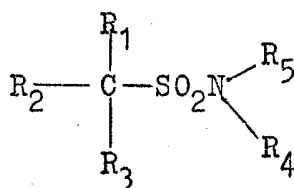
Darlegung des Wesens der Erfindung

Dieses Ziel kann mit den bisher bekannten Verfahren zur Dispergierung von hydrophoben fotografischen Zusätzen in hydrophilen Bindemitteln unter Verwendung von Hochsiedern nur ungenügend erreicht werden.

So tritt häufig eine Rekristallisation der fotografischen Zusätze durch eine begrenzte Löslichkeit in den bekannten hochsiedenden Lösungsmitteln auf, besonders wenn sie nur in geringer Menge, bezogen auf den zu dispergierenden Zusatz eingesetzt werden. Dadurch kommt es zu einer geringeren Dispersionsstabilität und damit einer sehr begrenzten Lagerzeit.

Ausschwitzerscheinungen, die zu erhöhter Klebrigkeit und Trübung der fotografischen Schichten führen, werden durch eine ungenügende Verträglichkeit mancher Hochsieder mit dem hydrophilen Bindemittel verursacht. Daraus ergibt sich die Aufgabe der Erfindung, hochsiedende Lösungsmittel für die Dispergierung von hydrophoben fotografischen Zusätzen zu finden, in denen keine Rekristallisation der hydrophoben Zusätze auftritt und die eine gute Verträglichkeit mit den hydrophilen Bindemitteln zeigen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als hochsiedendes Lösungsmittel Alkylsulfonsäuredialkylamide und/oder Alkylsulfonsäuremonoalkylamide der allgemeinen Formel



verwendet werden,
in der

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine cyclische Gruppe,

R_4, R_5 Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine cyclische Gruppe

bedeuten.

Beispiele für diese Verbindungen, die erfindungsgemäß verwendet werden, sind:

Isododecylsulfonsäuredimethylamid
Isododecylsulfonsäurediethylamid
Isododecylsulfonsäuredibutylamid
Isododecylsulfonsäuremonomethylamid
Isododecylsulfonsäuremonoethylamid
Isododecylsulfonsäuremonobutylamid
Isohexadecylsulfonsäurediethylamid
Isohexadecylsulfonsäuredibutylamid
Isooktadecylsulfonsäuremonoethylamid
Isooktadecylsulfonsäurediethylamid
Isooktadecylsulfonsäuredimethylamid
Isooktadecylsulfonsäuredibutylamid
Cyclohexylsulfonsäuredimethylamid
Cyclohexylsulfonsäurediethylamid
Cyclohexylsulfonsäuredibutylamid

Je nach der Struktur der zu dispergierenden Farbkuppler beträgt die Menge des Alkylsulfonsäurealkylamids 25 bis 200 %, bezogen auf die Farbkupplermenge. Es ist verfahrensgemäß möglich, als hochsiedende Lösungsmittel ein Gemisch aus Alkylsulfonsäuredialkylamid und Alkylsulfonsäuremonoalkylamid zu verwenden.

Weiterhin können Gemische aus den erfindungsgemäßen Verbindungen mit bekannten hochsiedenden Lösungsmitteln, wie beispielsweise n-Dibutylphthalat, n-Dibutyllaurylamid oder Trikresylphosphat eingesetzt werden.

Es ist vorteilhaft, zusätzlich ein Hilfslösungsmittel, das nach der Dispergierung destillativ entfernt wird, zu verwenden.

Als solche eignen sich insbesondere niedrigsiedende, mit Wasser nicht oder nur sehr begrenzt mischbare Verbindungen wie Methylenchlorid, n-Hexan oder Ethylacetat. Auch Polymere oder Oligomere können der zu dispergierenden Lösung zugesetzt werden.

Als Dispergierhilfsmittel werden in bekannter Weise anionen-aktive Tenside, nichtionische Tenside oder deren Gemische verwendet.

Beispiele dafür sind:

Natriumdodecylsulfat
Natriumisohehexadecylsulfat
Natriumisohehexadecylsulfonat
Natriumisobutyl-naphthalinsulfat
Natrium-N-methyloleyltaurid
Natriumdiethylhexylsulfosuccinat
Nonylphenolpolyäthylenglykoläther
Diisobutenylbernsteinsäuremonomethylglycerid

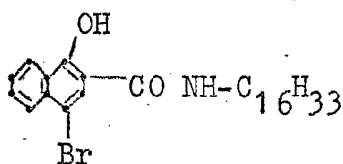
Als Schutzkolloid wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Es können aber auch andere bekannte synthetische Schutzkolloide, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylamid oder deren Gemische mit Gelatine eingesetzt werden.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Dispergierung von hydrophoben fotografischen Zusätzen besteht in einer verminderten Kristallisationsneigung der Zusätze. Es entstehen stabilere Dispersionen, die sich durch eine gute Verträglichkeit der neuen hochsiedenden Lösungsmittel mit Gelatine sowie durch keine negative Beeinflussung der fotografischen Eigenschaften bei der Schnellverarbeitung auszeichnen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

10 g eines blaugrünen Naphtholfarbkupplers der Formel



werden in einem Gemisch aus 20 ml Ethylacetat und 7,5 g Isohexadecylsulfonsäuredimethylamid gelöst. Die Lösung wird mittels Schnellrührwerk mit 88 ml einer 11,5%igen Gelatine-lösung, die als Netzmittel 25 ml 4 %iges Natriumdodecylsulfat enthält, bei 60 °C gemischt. Nachdem man die Mischung 3 Minuten homogenisiert hat, wird bei 50 °C unter vermindertem Druck das Ethylacetat mittels Rotationsverdampfer entfernt und die erhaltene Dispersion bei 5 °C gelagert. Man erhält eine Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,08 µm, die nach 6 Monaten Lagerung keinerlei Kristallisationsneigung zeigt. Bei einer Vergleichsdispersion, hergestellt mit n-Dibutylphthalat als hochsiedendes Lösungsmittel, kristallisiert nach 6 Monaten Lagerung ein beträchtlicher Teil des Naphtholfarbkupplers aus und führt zu trüben Schichten, so daß ein für fotografische Zwecke unbrauchbares Material entsteht.

Beispiel 2

Die Verfahrensweise des Beispiels 1 wird wiederholt, wobei als hochsiedendes Lösungsmittel 7,5 g Isohexadecylsulfonsäurediethylamid verwendet wird. Man erhält eine Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,098 µm, die nach 6 Monaten Lagerung keinerlei Kristallisationsneigung zeigt.

Beispiel 3

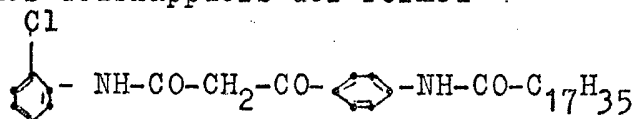
Die Verfahrensweise des Beispiels 1 wird wiederholt, wobei als hochsiedendes Lösungsmittel 7,5 g Isohexadecylsulfonsäuredibutylamid verwendet wird. Man erhält eine Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,087 µm, die nach 6 Monaten Lagerung keinerlei Kristallisationsneigung zeigt.

Beispiel 4

Die Verfahrensweise des Beispiels 1 wird wiederholt, wobei als hochsiedendes Lösungsmittel ein Gemisch aus 5 g Isohexadecylsulfonsäurediethylamid und 5 g Isohexadecylsulfonsäuremonoethylamid verwendet wird. Man erhält eine Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,09 μ m, die nach 6 Monaten Lagerung keinerlei Kristallisationsneigung zeigt.

Beispiel 5

10 g eines Gelbkupplers der Formel



werden entsprechend der Verfahrensweise des Beispiels 1 nach folgender Rezeptur dispergiert:

35 ml Ethylacetat

10 g Isododecylsulfonsäurediethylamid

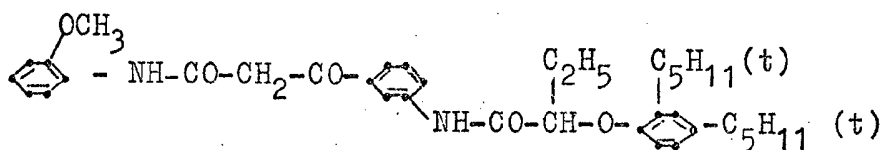
100 ml 5 %ige Gelatinelösung

35 ml 4 %iges Natriumdodecylsulfat

Man erhält eine Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,105 μ m, die nach 6 Monaten Lagerung keinerlei Kristallisationsneigung zeigt.

Beispiel 6

10 g eines Gelbkupplers der Formel



werden entsprechend der Verfahrensweise des Beispiels 1 nach folgender Rezeptur dispergiert:

35 ml Ethylacetat

7,5 g Cyclohexylsulfonsäuredibutylamid

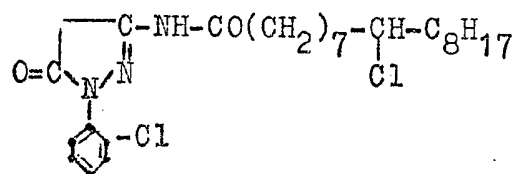
100 ml 5 %ige Gelatinelösung

32 ml 4 %iges Natriumisobutyl-naphthalinsulfat

Man erhält eine Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,098 μm , die nach 6 Monaten Lagerung keinerlei Kristallisationsneigung zeigt.

Beispiel 7

10 g eines Purpurkupplers der Formel



werden entsprechend der Verfahrensweise des Beispiels 1 nach folgender Rezeptur dispergiert:

40 ml Ethylacetat

10 g Isohexadecylsulfonsäurediethylamid

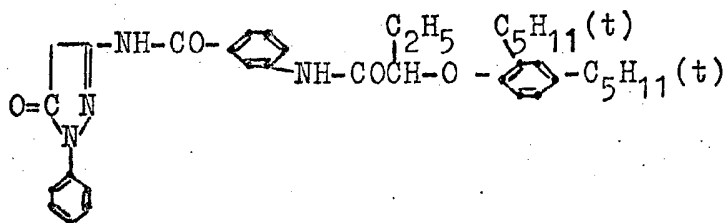
120 ml 8 %ige Gelatinelösung

35 ml 4 %iges Diisobutyrobernsäuremonomethylglycerid

Man erhält eine Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von $0,11 \mu\text{m}$, die nach 6 Monaten Lagerung keinerlei Kristallisationsneigung zeigt.

Beispiel 8

10 g eines Purpurkupplers der Formel



werden entsprechend der Verfahrensweise des Beispiels 1 nach folgender Rezeptur dispergiert:

45 ml Ethylacetat

7 g Isohexadecylsulfonsäurediethylamid

3 g Trikresylphosphat

35 ml 4 %iges Natriumdodecylbenzensulfonat

120 ml 8 %ige Gelatinelösung

Es wird eine Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,09 μ m erhalten, die nach 6 Monaten Lagerung keinerlei Kristallisationsneigung zeigt.

Beispiel 9

Auf eine Cellulose-triacetatunterlage wird in bekannter Weise eine Gießzusammensetzung, bestehend aus 100 g einer rotempfindlichen Chlorbromsilberemulsion, die pro Kilogramm Emulsion 80 g Gelatine, 30 g Silber in Form von Halogenid, 3 mg Rot-sensibilisator Rr 1953 (Bios Final.Rep. 721,10,1946), einen Stabilisator, ein Härtemittel, ein Netzmittel sowie 130 g einer entsprechend den Beispielen 1 bis 4 hergestellten Kupp-lerdispersionen aufgebracht. Nach konventioneller Tankent-wicklung von 11 Minuten bei 20°C und 3 Minuten bei 36°C werden die in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßten foto-grafischen Parameter erhalten.

Tabelle 1

Entwicklung 11 Minuten bei 20°C

Material nach Beispiel

	Vergleichsbeispiel	1	2	3	4
rel. Empfindlichkeit (%)	100	100	105	100	110
Gradation	3,8	3,9	4,0	3,8	3,8
D _{min}	0,12	0,10	0,09	0,10	0,08

Tabelle 2

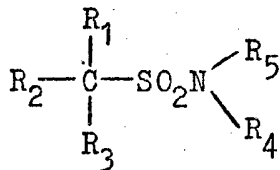
Entwicklung 3 Minuten bei 36°C

Material nach Beispiel

	Vergleichsbeispiel	1	2	3	4
rel. Empfindlichkeit (%)	100	105	110	105	108
Gradation	3,7	3,8	3,9	3,8	3,8
D _{min}	0,18	0,12	0,10	0,12	0,10

E r f i n d u n g s a n s p r u c h

1. Verfahren zur Dispergierung von hydrophoben fotografischen Zusätzen, insbesondere zur Dispergierung von hydrophoben Farbkupplern in wässriger Gelatine oder anderen hydrophilen Bindemitteln in Gegenwart von hochsiedenden Lösungsmitteln, gekennzeichnet dadurch, daß als hochsiedendes Lösungsmittel Alkylsulfonsäuredialkylamide und/oder Alkylsulfonsäuremonoalkylamide der allgemeinen Formel



in der

R_1, R_2, R_3 Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen oder eine cyclische Gruppe,

R_4, R_5 Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine cyclische Gruppe

bedeuten, verwendet werden.

2. Verfahren zur Dispergierung von hydrophoben fotografischen Zusätzen nach Punkt 1, g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h , daß das hochsiedende Lösungsmittel in einer Menge von 25 bis 200 %, bezogen auf den zu dispergierenden Zusatz, verwendet wird.
3. Verfahren zur Dispergierung von hydrophoben fotografischen Zusätzen nach Punkt 1 und 2, g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h , daß als hochsiedendes Lösungsmittel ein Gemisch aus Alkylsulfonsäuredialkylamid und Alkylsulfonsäuremonoamid verwendet wird.
4. Verfahren zur Dispergierung von hydrophoben fotografischen Zusätzen nach Punkt 1 bis 3, g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h , daß als hochsiedendes Lösungsmittel ein Gemisch aus Alkylsulfonsäuredialkylamid oder Alkylsulfonsäuremonoamid mit anderen Hochsiedern, wie n-Dibutylphthalat, Trikresylphosphat verwendet werden.