



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 247 444 A1

4(51) C 07 B 63/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 B / 288 582 1

(22) 01.04.86

(44) 08.07.87

(71) VEB Filmfabrik Wolfen, Fotochemisches Kombinat, 4440 Wolfen 1, DD

(72) Löhnert, Peter, Dr.; Epperlein, Joachim, Prof. Dr.; Schmidt, Ute; Hollwitz, Rolf, Dipl.-Ing.; Papendieck, Dieter, Dipl.-Chem.; Likowski, Klaus, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Reinigung von Farbkupplern

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Farbkupplern für fotografische Colormaterialien auf Silberhalogenidbasis. Ziel und Aufgabe der Erfindung sind ein Verfahren zur Abtrennung der langkettigen aliphatischen Nebenprodukte von bei der Herstellung als Rohprodukt anfallenden diffusionsfesten Farbkupplern. Die Farbkuppler sollen mit hohem Reinheitsgrad und ohne Ausbeuteverlust erhalten werden. Erfindungsgemäß wird das Verfahren so durchgeführt, daß die zu reinigenden Farbkuppler bzw. ihre Zwischenprodukte, wenn sie bereits langkettige aliphatische Nebenprodukte enthalten, in Dichlormethan oder einem Dichlormethan/Alkohol-Gemisch gelöst und mit einer alkoholischen, einer wäßrigalkoholischen oder wäßrigen Harnstofflösung, vermischt werden. Der anfallende Feststoff, der aus den Harnstoffeinschlußverbindungen der langkettigen aliphatischen Nebenprodukte sowie aus überschüssigem Harnstoff besteht, wird abgetrennt, und aus der Lösung werden die gereinigten Farbkuppler durch Entfernen der Lösungsmittel gewonnen.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Reinigung von Farbkupplern für fotografische Colormaterialien auf Silberhalogenidbasis durch Separieren der Verunreinigungen, **gekennzeichnet dadurch**, daß man das Farbkupplerrohprodukt oder ein Zwischenprodukt in Dichlormethan oder Dichlormethan/Alkoholgemisch löst, mit einer alkoholischen, einer wäßrigalkoholischen oder einer wäßrigen Harnstofflösung vermischt, den ausgeschiedenen Feststoff abtrennt und durch Entfernung des Lösungsmittels aus der organischen Phase den Kuppler gewinnt.
2. Verfahren zur Reinigung von Farbkupplern nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß man als Alkohol Methanol oder Ethanol verwendet.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Farbkupplern für fotografische Colormaterialien auf Silberhalogenidbasis.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Werden Farbkuppler in fotografische Mehrschichtenmaterialien eingelagert, müssen sie die grundsätzliche Forderung der Diffusionsfestigkeit erfüllen. Die Farbkuppler enthalten deshalb eine sogenannte Ballastgruppe. Geeignet sind unter anderem dafür langkettige, unverzweigte Alkylreste. Die Substitution des Farbkupplermoleküls kann durch Umsetzung einer Hydroxy- oder einer Aminogruppe mit einem geeigneten aliphatischen Carbonsäurehalogenid (Acylierung) oder Alkylhalogenid (Alkylierung) erfolgen.

Als Beispiel sei die Umsetzung von Oktadecanoylchlorid oder Oktadecylbromid mit einer primären Aminogruppe eines Farbkupplermoleküls unter Abspaltung von Halogenwasserstoff genannt. Bei diesen Umsetzungen entstehen unter den üblichen Reaktionsbedingungen (Anwendung von Wärme, Rühren, Lösungsmittel) Nebenprodukte, wie aliphatische Ether, Carbonsäuren und Ester, die das erhaltene Farbkupplerrohprodukte neben den unumgesetzten Ausgangsverbindungen verunreinigen.

Bei der Filmherstellung werden sehr hohe Anforderungen an die Reinheit der Farbkuppler gestellt. Im Farbkuppler verbleibende Nebenprodukte beeinflussen die fotografischen Parameter des Colormaterials negativ, oder sie führen bei der Herstellung des Materials zu Begußungleichmäßigkeiten und anderen Filmfehlern und damit zur Unbrauchbarkeit des Colorfilms.

Bekanntermaßen erfolgt die Reinigung der Farbkupplerrohprodukte von aliphatischen Nebenprodukten durch mehrfaches Umkristallisieren (DD-WP 211785). Dabei treten jedoch erhebliche Ausbeuteverluste auf.

Die Nebenprodukte in der Mutterlauge verzögern und verhindern zum Teil die Kristallisation des Kupplers, so daß erhebliche Mengen Kuppler in der Mutterlauge verbleiben. Gleichzeitig werden sie auch vom auskristallisierenden Kuppler mitgerissen, so daß der Reinigungseffekt zu wünschen übrig läßt. Die Kuppler fallen beim Abkühlen der Mutterlauge in sehr feiner Form aus und lassen sich nur schwer und unvollkommen abtrennen. Aus Mutterlaugen von Kupplerrohprodukten mit einem relativ hohen Anteil an Nebenprodukten fallen oft auch schmierige Produkte aus. Die durch Umkristallisation gereinigten Farbkuppler erfüllen häufig nicht die gestellten Forderungen bezüglich Ausbeute und Reinheit.

DE-OS 906934 beschreibt die Reinigung von Farbkupplern des 1-Oxy-aryl-2-carbonsäureamid-Typs mit langkettigen Alkylresten durch chemische Umsetzung zu Oxazindionen. Diese werden durch Waschen und Umkristallisieren gereinigt. Durch Behandeln mit Alkali werden die 1-Oxy-aryl-2-carbonsäureamide in gereinigter Form zurückerhalten. Durch geeignete analytische Methoden, wie die dünnschichtchromatographische Analyse, läßt sich der Reinigungsprozeß verfolgen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Reinigung von Farbkupplern, bei dem die Farbkuppler mit hohem Reinheitsgrad ohne Ausbeuteverluste erhalten werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist ein Verfahren zur Abtrennung der langkettigen aliphatischen Nebenprodukte von bei der Herstellung als Rohprodukt anfallenden diffusionsfesten Farbkupplern und deren Zwischenprodukten.

Das erfindungsgemäße, die Aufgabe lösende Verfahren zur Reinigung von Farbkupplern für fotografische Colormaterialien auf Silberhalogenidbasis durch Separieren der Verunreinigungen besteht darin, daß man das Farbkupplerrohprodukt oder ein Zwischenprodukt in Dichlormethan oder Dichlormethan/Alkoholgemisch löst, mit einer alkoholischen, einer wäßrigalkoholischen oder einer wäßrigen Harnstofflösung, vermischt, den ausgeschiedenen Feststoff abtrennt und nach Entfernung des Lösungsmittels aus der organischen Phase den Kuppler gewinnt.

Für die Bereitstellung der Harnstofflösung eignen sich als Alkohol besonders Methanol und Ethanol. Das erfindungsgemäße Verfahren hat besondere Bedeutung für die Reinigung von hydrophilen Fettrestfarbkupplern, die sich nur unvollständig durch Umkristallisieren reinigen lassen. Es wurde gefunden, daß langkettige aliphatische Verbindungen als Harnstoffaddukte vom Typ der Einschlußverbindungen (Cramer, F., Einschlußverbindungen, Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg [1954] S. 11–23; Gawalek, G.; Einschlußverbindungen, Deut. Verl. d. Wiss. [1969] S. 187–226) besonders leicht auf einfache und wirksame Weise ohne Ausbeuteverluste von Farbkupplern abgetrennt werden können. Die erhaltenen gereinigten Farbkuppler entsprechen den Qualitätsanforderungen für fotografisch-chemische Zwecke. Überraschenderweise zeigte es sich, daß auch Alkane die über ein Heteroatom durch einen Phenylrest substituiert sind, als Harnstoffaddukte abgetrennt werden können, z. B.

Oktadecylphenylether. Auch wenn der Phenylrest einen Substituenten enthält, wird noch ein Harnstoffaddukt gebildet, z. B. 4-Oktadecanoylaminobenzoesäure. Erst wenn der Phenylrest mindestens zwei Substituenten, wie im 5-Oktadecylaminoisophthalsäurediester, enthält oder Bestandteil eines verhältnismäßig großen Farbkupplermoleküls ist, werden keine Harnstoffaddukte mehr gebildet. Durch das spezifische Verhalten des Harnstoffs mit bestimmten Verbindungen Addukte zu bilden, ist es möglich, Farbkuppler und auch verschiedene Zwischenprodukte von einer großen Anzahl von bei der Synthese entstandenen Nebenprodukten zu befreien. Entsprechend der Erfindung werden die zu reinigenden Produkte in Dichlormethan oder in einem Gemisch aus Dichlormethan und Alkohol gelöst und unter Rühren langsam mit einer alkoholischen, einer wäßrigalkoholischen oder einer wäßrigen Harnstofflösung versetzt. Die Konzentration und die Menge der Harnstofflösung sind in weiten Grenzen variierbar. Die zur Adduktbildung nötige Harnstoffmenge hängt vom Grad der Verunreinigung der Farbkuppler und von der Kettenlänge der Alkylverbindung ab; sie steigt mit der Kettenlänge, z. B. braucht 1 mol Oktadecansäure zur Adduktbildung etwa 11 mol Harnstoff.

Der Reinigungsprozeß wird jedoch immer mit einem Harnstoffüberschuß durchgeführt. Die Reaktionstemperatur wird bestimmt durch den Siedepunkt der zur Reaktion eingesetzten Lösungsmittel.

Es empfiehlt sich, aus sicherheitstechnischen Gründen nicht über 35°C zu arbeiten. Zu starke Kühlung verlangsamt andererseits die Reaktionsgeschwindigkeit. Am vorteilhaftesten ist es, die Adduktbildung zwischen 20°C und 35°C durchzuführen. Zur besseren Abscheidung des überschüssigen Harnstoffes kann anschließend gekühlt werden. Die Zusammenstellung der Lösungsmittel ist von der Löslichkeit des zu reinigenden Produktes abhängig.

Nach dem Zusammengeben der Lösung des Produktes und der Harnstofflösung beginnen das gebildete Addukt und gleichzeitig Harnstoff auszufallen. Dieser Niederschlag ist grob kristallin und läßt sich gut von der Lösung abtrennen, z. B. durch Filtration. Der Farbkuppler wird bei dieser Operation nicht mitgerissen. Er verbleibt in der Lösung und kann nach Abdestillation des Lösungsmittels gewonnen werden. Anhaftender Harnstoff wird mit Wasser ausgewaschen und durch Einengen zurückgewonnen. Zur Rückgewinnung des Harnstoffs kann der Niederschlag mit Wasser behandelt werden. Dabei zerfällt das Addukt, Harnstoff löst sich und die organischen Verbindungen bleiben ungelöst zurück. Nach Filtration und Einengen ist auch aus dieser Lösung der Harnstoff zurückgewinnbar.

Zweckmäßigerweise werden bereits die Zwischenprodukte bei der Synthese der Farbkuppler, wenn sie langkettige aliphatische Nebenprodukte enthalten, erfindungsgemäß gereinigt. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich auch kontinuierlich durchführen.

Das Verfahren gemäß der Erfindung ist einfach und mit sehr geringen Kosten durchführbar. Es entsteht dabei keine Umweltbelastung durch Schadstoffe. Der apparatetechnische Aufwand ist gering. Diskontinuierlich ist das Verfahren in gängigen Rührkesseln durchführbar. Die gereinigten Produkte erfüllen die von der fotografischen Industrie gestellten Qualitätsanforderungen in hohem Maße. Der Nachweis des erzielten Reinigungseffektes kann leicht mit Hilfe der Dünnschicht-Chromatographie erfolgen.

Die wesentlichen Vorteile der Erfindung werden anhand von Beispielen dargelegt, ohne daß die Erfindung auf die genannten Beispiele beschränkt ist.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1:

25 g 1-Hydroxy-2-carboxyoktadecylamido-4-naphthalinsulfosäure-Na-Salz, wie es bei der Synthese als Rohprodukt erhalten wurde, werden in 1 l Dichlormethan/Methanol (4:1, V:V) gelöst. Diese Lösung wird unter intensivem Rühren mit 200 ml einer methanolischen Harnstofflösung (250 g Harnstoff pro Liter Methanol) bei 35°C langsam versetzt. Es bildet sich ein wäßriger flockiger Niederschlag, der die Einschlußverbindung enthält. Die Reaktionslösung wird 60 Minuten ohne Wärmezuführung nachgerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Dichlormethan gewaschen, bei 60°C getrocknet und mit 1 l Wasser versetzt; der Harnstoff löst sich und die langkettigen Verbindungen bleiben als in Wasser unlösliche Stoffe zurück.

Die dünnschichtchromatographische Analyse ergab, daß es sich hauptsächlich um Octadecylamin handelt. Der gereinigte Farbkuppler wird durch Abdestillieren des Lösungsmittels gewonnen. Die trockene Substanz wird durch kurzes Waschen mit kaltem Wasser von anhaftendem Harnstoff befreit und im Trockenschrank getrocknet. Der Harnstoff wird aus den vereinigten wäßrigen Phasen durch Eindampfen wiedergewonnen und kann erneut für Einschlußreaktionen eingesetzt werden.

Beispiel 2:

50 g 1-Hydroxy-2-[N-octadecyl-N-(3,5-dicarboxyphenyl)] naphthamid (Rohprodukt) werden in 1 l Dichlormethan/Methanol (1:1, V:V) gelöst. Diese Lösung wird unter Rühren mit 100 ml methanolischer Harnstofflösung (200 g Harnstoff pro Liter) tropfenweise bei 35°C versetzt. Es wird nach Beendigung der Zugabe nachgerührt bis Zimmertemperatur erreicht ist.

Die langkettigen N-Alkylverbindungen fallen als Einschlußverbindungen aus. Die Aufarbeitung erfolgt gemäß Beispiel 1. Dünnschichtchromatographisch konnten nachgewiesen werden: Octadecylbromid, Ethyloctadecylether und Phenylloctadecylether.

Beispiel 3:

Eine Lösung aus 50 g 5-(N-Octadecylamino)-isophthalsäuredimethylester (Rohprodukt) in 1 l einer Mischung Dichlormethan/Methanol (4:1, V:V) wird mit 100 ml einer Lösung von 150 Harnstoff pro Liter Methanol portionsweise unter Rühren versetzt. Die Temperatur wird auf 35°C gehalten. Das Reaktionsgut wird 60 Min. nachgerührt und kühlt sich dabei ab. Der angefallene Niederschlag wird abfiltriert. Die Aufarbeitung des Filtrates und des Niederschlages erfolgen wie im Beispiel 1 beschrieben. Die dünnsschichtchromatographische Analyse ergab Octadecylbromid und Ethyloctadecylether als abgetrennte Substanzen.

Beispiel 4:

10 g (1-(3'-Sulfo-4'-phenoxy-phenyl)-3-heptadecyl-pyrazolon-(5) (Rohprodukt) werden in 1 l Dichlormethan gelöst und mit 50 ml einer ethanolschen Harnstofflösung (100 g Harnstoff/l) tropfenweise bei 35°C versetzt. Es wird dabei gerührt. Die Mischung wird unter Rühren innerhalb von 60 Minuten auf 15°C gekühlt. Das Reaktionsgut wird aufgearbeitet gemäß Beispiel 1. Im Dünnschichtchromatogramm konnten als abgetrennte Verunreinigungen nachgewiesen werden: Octadecanoylthansäureethylester und -methylester.

Beispiel 5:

Eine Lösung von 50 g 2-[(4-Octadecanoylaminobenzoyl)acetamido]-diphenylether-4,3', 5'-tricarbonsäure in 1 l Dichlormethan/Methanol (4:1), (V:V) wird unter kräftigem Rühren bei 35°C mit 100 ml einer wäßrigen Harnstofflösung (50 g/l) in kleinen Portionen (je 5 ml) versetzt.

Es bildet sich an der Phasengrenzfläche eine Ausflockung. Die Mischung wird 60 Minuten intensiv gerührt und auf 0°C abgekühlt. Das Reaktionsgut wird filtriert. Der Niederschlag enthält die eingeschlossenen n-Alkylverbindungen und Harnstoff. Nach Zersetzung des Niederschlages mit Wasser konnte dünnsschicht-chromatographisch Octadecansäure und 4-Octadecanoylaminobenzoesäure nachgewiesen werden. Das Filtrat enthält in der wäßrigen Phase Harnstoff. Aus dieser wird der Harnstoff durch Einengen wiedergewonnen. Die organische Phase enthält den gereinigten Farbkuppler, der durch Eindampfen gewonnen wird.

Beispiel 6:

Eine 6%ige Lösung von rohem 1-Hydroxy-2-[N-octadecyl-N-(3,5-dicarboxyphenyl)]-naphthamid in Dichlormethan/Methanol (1:1, V:V) wird bei Zimmertemperatur in einem Vorratsgefäß mit Auslauf und Absperrventil aufbewahrt. Dieses Gefäß ist mit zwei parallel geschalteten Säulen verbunden, die mit Harnstoff gefüllt sind und am unteren Ende je ein Auslaufventil haben. Zunächst wird die Säule 1 aus dem Vorratsgefäß tropfenweise mit Farbkupplerlösung beschickt. Die Abnahme am unteren Ende erfolgt mit der gleichen Geschwindigkeit wie der Zulauf. In der Säule findet der Harnstoffeinschluß der langkettigen Nebenprodukte aus der Kupplersynthese statt. Der gereinigte Farbkuppler wird tropfenweise kontinuierlich am Säulenboden entnommen. Die Kontrolle der Reinheit des Farbkupplers erfolgt dünnsschichtchromatographisch. Wenn langkettige Verbindungen im Dünnschichtchromatogramm nachweisbar sind, wird auf die zweite Säule umgeschaltet und der Prozeß läuft kontinuierlich weiter. Der Inhalt der ersten Säule wird dann über ein Filter gegeben, das Filtrat, welches auf Grund der Sättigung der Säule im wesentlichen den Farbkuppler ungereinigt enthält, wird in das Vorratsgefäß gegeben und dem Prozeß neu zugeführt. Der weiße Filtrerrückstand mit den Harnstoffeinschlußverbindungen wird mit Wasser zersetzt, auf dem Filter verbleiben die unlöslichen langkettigen Nebenprodukte wie Phenyl-octadecylether, Ethyl-octadecylether. Die wäßrige Lösung enthält den Harnstoff, der durch Eindampfen gewonnen wird und zur Neufüllung der Säule 1 wieder verwendet wird. Der gereinigte Farbkuppler wird aufgearbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben. Wenn die Säule 2 mit langkettigen Nebenprodukten gesättigt ist und unter den gewählten Bedingungen dünnsschichtchromatographisch solche Produkte im Auslauf nachweisbar sind, wird wieder auf Säule 1 umgeschaltet und der Prozeß läuft weiter.