



**Wirtschaftspatent**

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

**160 620**

Int.Cl.<sup>3</sup> 3(51) G 03 C 1/06  
G 03 C 7/26

**AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 03 C/ 2310 868 (22) 24.06.81 (44) 23.11.83

(71) VEB FILMFABRIK WOLFEN, WOLFEN;DD;  
(72) SEIFERT, ARNDT, DR. DIPL.-CHEM.;DD;  
(73) siehe (72)  
(74) PRELL, VIKTORIA, VEB FILMFABRIK WOLFEN, 4440 WOLFEN, RUDI-ARNDT-STR. 13

**(54) VERFAHREN ZUM EINBRINGEN FOTOGRAFISCHER ZUSATZE IN WAESSRIGE MEDIEN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Einbringen von fotografischen Zusätzen, insbesondere Farbkupplern, Antioxidationsmitteln sowie Antifarbschleiermitteln, in wäßrige Medien. Ziel und Aufgabe der Erfindung bestehen darin, ein Verfahren zu entwickeln, bei dem eine Rekristallisation der fotografischen Zusätze, Entmischungserscheinungen in der fotografischen Schicht sowie eine Minderung der fotografischen Eigenschaften durch die zur Einbringung verwendeten Verbindungen nicht auftreten. Dieses wird dadurch gelöst, daß die fotografischen Zusätze in Anwesenheit von Lösungsmitteln, Tensiden sowie mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formeln I und/oder II und/oder III in die wäßrigen Medien eingebracht werden.

Der Vorteil der Erfindung besteht darin, lagerstabile feinteilige Dispergate der fotografischen Zusätze ohne die Verwendung von niedrigsiedenden Lösungsmitteln und hochtourigen Rührgeräten zu erhalten. Des weiteren wird das Ausschwitz-Verhalten des aus den Dispergaten hergestellten fotografischen Materials verbessert. Formeln I bis III

VEB Filmfabrik Wolfen

Wolfen, den 11. 5. 1981

PN 889 Bu/Br

Dr. Arndt Seifert

Int.Cl.: G 03 C 7/26

1/06

## Verfahren zum Einbringen fotografischer Zusätze in wäßrige Medien

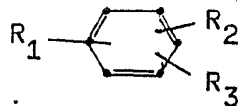
### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Einbringen fotografischer Zusätze, wie z.B. Farbkuppler, Antioxidationsmittel sowie Antifarbschleiermittel, in wäßrige Medien.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

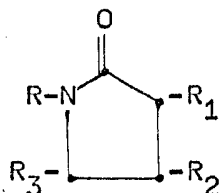
Wesentlich bei der Einbringung fotografischer Zusätze ist die Auswahl geeigneter Lösungsmittel für die fotografischen Zusätze. In der Patentliteratur werden sowohl Verfahren mit hochsiedenden oder niedrigrsiedenden, als auch mit beiden Lösungsmittelarten angegeben. Eine Vielzahl von Lösungsmitteln werden beschrieben.

So werden Verbindungen der allgemeinen Struktur



mit R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> jeweils ein H-Atom oder Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aryl- oder R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> bilden zusammen einen Kohlenwasserstoffring und/oder geradkettige oder cyclische Alkane mit mindestens 9 C-Atomen und/oder geradkettige oder cyclische Alkene mit mindestens 9 C-Atomen in der DE-OS 23 64 040 beschrieben.

Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid oder ein alkylsubstituiertes Derivat werden in der DE-OS 14 47 783 genannt. Verbindungen der allgemeinen Struktur



in der R eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 6-22 C-Atomen, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1-4 C-Atomen, eine Alkoxy-carbonyl- oder Acyloxygruppe mit 1-10 C-Atomen bedeuten, sind aus der DE-OS 28 05 250 bekannt.

Weitere Lösungsmittel sind in folgenden Patentschriften beschrieben:

Dimethylformamid in der US-PS 2991177;

Formamide in der DE-OS 21 29 684;

Alkanole in der DE-OS 25 38 889;

Glycerinester in der DE-OS 24 32 041;

Benzoessäureester in der DE-OS 26 29 842;

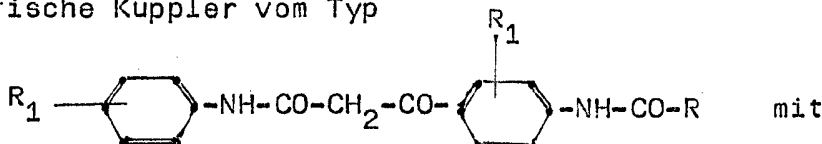
Trialkyl- bzw. Triaryl-phosphorsäureester in der DE-OS 20 42 581;

Verzweigt-kettige Trialkyl-phosphorsäureester in den DE-OS 29 09 021, 29 09 402;

Dimethylsulfoxid in der DE-OS 111 6533.

In vielen Patenten werden Phthalsäure-, Adipinsäureester und Alkansäurealkylester eingesetzt.

Diese Verfahren haben eine Reihe von Nachteilen. So zeigen z.B. Lösungsmittel wie Phthalsäuredi-n-alkylester, Alkansäurealkylester für manche fotografische Zusätze, wie z.B. für fotografische Kuppler vom Typ



R = Alkyl-, Alkenyl

ein zu schlechtes Lösungsvermögen, um sie ohne Schwierigkeiten dispergieren zu können und/oder die fotografischen Zusätze fallen aus den Dispergaten aus.

Dadurch erhält man getrübbte fotografische Schichten und dieses Material besitzt ungenügende fotografische Werte. Mit abnehmendem Lösungsvermögen eines Lösungsmittels muß mehr Lösungsmittel eingesetzt werden. Dies führt zu einer Verteuerung des Verfahrens und zu anderen Nachteilen.

Weiterhin beobachtet man in vielen Fällen Unverträglichkeiten der Lösungsmittel mit dem hydrophilen Bindemittel und es treten sogenannte Ausschwitzerscheinungen in den fotografischen Schichten auf.

Weitere Nachteile vieler Verfahren sind:

- Daß zur Lösung der fotografischen Zusätze und/oder Dispergierung die Verwendung von niedrigsiedenden Hilfslösungsmitteln notwendig ist, die wieder entfernt werden müssen.
- Die zu große Teilchengröße und zu breite Teilchengrößenverteilung

So werden z.B. mit den Tri-aryl-phosphaten nach DE-OS 29 30 392 Teilchengrößen zwischen 0,3 und 3,µm erreicht.

- Daß einige Lösungsmittel, wie z.B. Tri-o-kresylphosphat giftig sind und daß eine Dispergierung ohne den Einsatz von hochtourigen Rührgeräten mit großer Scherkraftwirkung nicht möglich ist.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zum Einbringen von fotografischen Zusätzen in wäßrige Medien, bei dem eine Rekristallisation der fotografischen Zusätze, Entmischungserscheinungen in der fotografischen Schicht sowie eine Minderung der fotografischen Eigenschaften durch die zur Einbringung verwendeten Stoffe nicht auftreten und der Einsatz und somit die Entfernung niedrigsiedender Lösungsmittel vermieden wird.

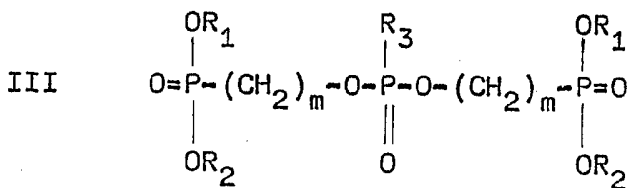
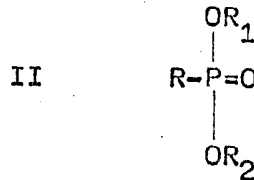
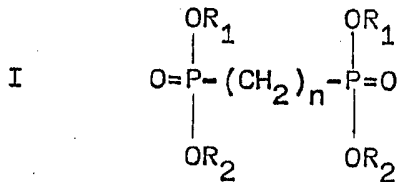
#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Ursache der Mängel der bekannten Verfahren sind vor allem die ungenügende Löslichkeit der fotografischen Zusätze in den

eingesetzten Lösungsmitteln, in der dispersen Phase auftretende Phasentrennungen, die Unverträglichkeit der eingesetzten Lösungsmittel oder der dispersen Phase mit dem Dispersionsmedium, die unzureichende Dispergierbarkeit und die zu großen Teilchen und zu breite Teilchengrößenverteilung.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, neue Lösungsmittel anzugeben, die eine große Löslichkeit für die fotografischen Zusätze haben, ihre Löslichkeit in herkömmlichen Lösungsmitteln verbessern, das Ausfallen der fotografischen Zusätze aus ihren Lösungen und Dispergaten verhindern, eine günstige Wirkung auf die Dispergierbarkeit haben sowie eine gute Verträglichkeit mit dem Dispersionsmedium aufweisen und die Bildung von feinteiligen Dispergaten ermöglichen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das Verfahren zum Einbringen fotografischer Zusätze in wäßrige Medien in Gegenwart von Lösungsmitteln und Tensiden dadurch charakterisiert ist, daß die fotografischen Zusätze in die wäßrigen Medien in Anwesenheit von mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formeln I und/oder II und/oder III



in der

R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> gleich oder verschieden  
 gegebenenfalls substituierte Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl- oder heterocyclische  
 Reste, wenn n = 1 ist

und

$R_1, R_2, R_3$  gleich oder verschieden  
gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Alkenyl-,  
Aryl-, Cycloalkyl, Cycloalkenyl- oder hetero-  
cyclische Reste, wenn  $n = 2$  bis 5 und  
 $m = 1$  bis 5 sind

bedeuten,  
eingebracht werden.

Beispiele für die erfindungsgemäßen Verbindungen sind:

2-Phenyl-vinylen-phosphonsäure-di-ethylester  
Vinyl-phosphonsäure-di-ethylester  
Inden-2-phosphonsäure-di-ethylester  
2-Ethoxy-cyclohexen-(1)-phosphonsäure-di-ethylester  
Cyclohexan-phosphonsäure-di-phenylester  
2-Ethoxy-vinylen-phosphonsäure-di-methylester  
Propen-1-phosphonsäure-di-ethylester  
2-Phenyl-vinylen-phosphonsäure-di-methylester  
Ethan-phosphonsäure-di-iso-propenylester  
2-Isooctyloxy-vinylen-phosphonsäure-di-methylester  
2-Carbobutoxy-vinylen-phosphonsäure-di-methylester  
Ethan-1,2-bis-[phosphonsäure-di-(4-methyl-phenyl-ester)]  
Triazin-2,4,6-tris-[phosphonsäure-di-ethylester]  
Benzol-phosphonsäure-bis- [2-(di-ethoxy-phosphono)-ethylester]  
Chinolin-2-phosphonsäure-di-iso-propylester  
Furyl-(2)-methan-phosphonsäure-di-ethylester  
Thienyl-(2)-methan-phosphonsäure-di-butylester  
Ethan-bis-[phosphonsäure-di-hexylester]  
Propan-1.3-bis-[phosphonsäure-di-methylester]

Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich nach bekannten  
Verfahren, wie sie z.B. in Houben-Weyl, Methoden der organi-  
schen Chemie (Herausgeber E. Müller); Bd. XII/1, 4. Aufl.,  
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963 oder G.M Kosolapoff, The  
synthesis of phosphonic and phosphinic acids, Organic Reactions  
Vol. VI, John Wiley and Sons, New York 1951 beschrieben sind,  
herstellen.

Zur Herstellung von Dispersionen fotografischer Zusätze nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die fotografischen Zusätze in den erfindungsgemäßen Verbindungen oder in deren Schmelze gelöst. Vorteilhaft ist auch die Verwendung von Mischphasen der erfindungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin ist es vorteilhaft, Mischphasen der erfindungsgemäßen Verbindungen mit bekannten Lösungsmitteln einzusetzen. Die flüssigen Phasen werden dann in Anwesenheit von Tensiden in ein wäßriges Medium dispergiert.

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Verbindungen ist, daß sie außer eines guten Lösungsvermögens für die fotografischen Zusätze auch deren Löslichkeit in herkömmlichen Lösungsmitteln sowie die Dispergierbarkeit verbessern und die Stabilität der Dispergate erhöhen, insbesondere mit steigender Alkyl- und Alkenylkettenlänge der Substituenten  $R_1$  und  $R_2$  in der allgemeinen Formel.

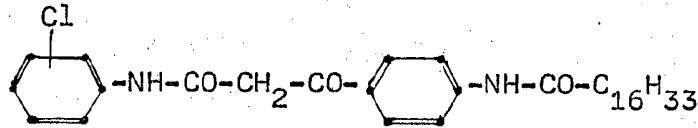
Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen kann ein Ausfällen der fotografischen Zusätze aus den Dispergaten weitestgehend verhindert werden, das Ausschwitzverhalten der Dispersionen wird verbessert und man erhält feinteilige Dispergate. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß die Verwendung von niedrigsiedenden Lösungsmitteln nicht notwendig ist und feinteilige Dispergate auch mit niedrigtourigen Rührgeräten erhältlich sind. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können jedoch auch zusammen mit niedrigsiedenden Lösungsmitteln eingesetzt werden.

Das Verhältnis von fotografischem Zusatz zu hochsiedendem Lösungsmittel beträgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren 2,3 bis 1:1. Als Dispergiermittel für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich die üblicherweise für diese Zwecke eingesetzten Alkyl- und Alkylarylsulfate bzw. -sulfonate, Fettsäureester und -salze, Polyoxyethylenglykolether, insbesondere aber Mono- Di- und Trialkylphosphate und deren oxethylierte Derivate, Phosphorsäureester, Alkenyl-, alkoxylierte Phosphorsäureester, Phosphonsäure- und Phosphonsäuremonoester und deren alkoxylierte Derivate.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

4,0 g eines fotografischen Gelbkupplers der Formel

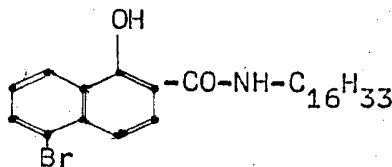


werden in 4,0 ml Ethan-bis-phosphonsäure-di-hexylester 0,40 g Nonyl-dihydrogen-phosphat mit 9 EO-Gruppen (EO = Ethylenoxid) und 0,40 g Nonyl-phenyl-dihydrogenphosphat mit 8 - 9 EO-Gruppen gelöst und bei 80°C unter Verwendung eines gewöhnlichen, niedrigtourigen Laborrührwerkes in 35 ml einer 10 %igen wäßrigen, ammoniakalischen Gelatinelösung eingerührt.

Das Dispergat ergibt nach dem Aufgießen auf eine transparente Unterlage nach dem Trocknen eine klare Schicht. Die durchschnittliche Teilchengröße beträgt 0,15 µm.

Beispiel 2

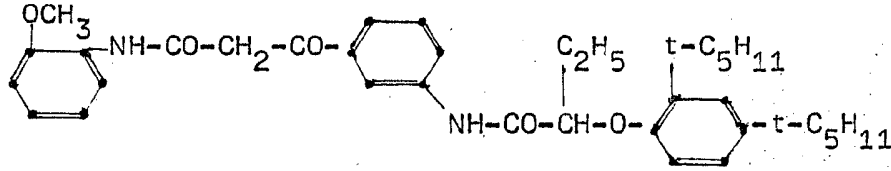
4,0 g eines fotografischen Blaugrünekupplers der Formel



werden in 3,8 ml 2-Ethoxy-vinylphenyl-phosphonsäure-di-methylester 0,20 g Octadecan-phosphonsäure, die 8  $\left( \text{OCH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \right)$  Gruppen enthält, gelöst und bei 75°C in 30 ml einer 10 %igen wäßrigen Gelatinelösung unter Verwendung eines niedrigtourigen Rührwerkes dispergiert. Das Dispergat ergibt klare Schichten. Es kann sofort oder nach Lagerung bei 3 - 6°C einer fotografischen Silberhalogenidbegußlösung zugesetzt werden. Die durchschnittliche Teilchengröße der Dispergattröpfchen beträgt 0,13 µm.

Beispiel 3

2,0 g eines fotografischen Gelbkupplers der Formel



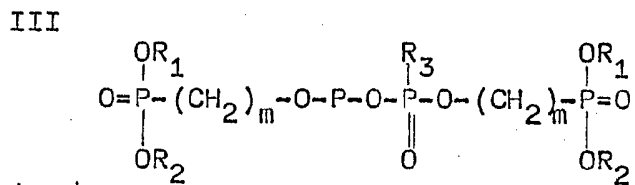
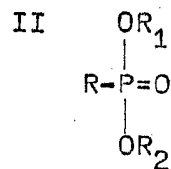
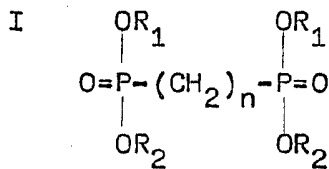
werden in 1,90 ml Cyclohexan-phosphonsäure-di-t-amyl-ester und 0,10 g 4-t-Amyl-benzol-phosphonsäure mit 9 - 10 EO-Gruppen pro Molekül gelöst und bei 70°C in eine wäßrige Lösung von 0,05 g Di-Kalium-nonyl-dihydrogen-phosphat eingerührt und anschließend 20 ml einer 10 %igen Gelatine-lösung beigemischt.

Das Dispergat ergibt klare Schichten. Die durchschnittliche Teilchengröße beträgt 0,10 µm.

Das Dispergat kann zu einem beliebigen Zeitpunkt nach dem Aufschmelzen einer fotografischen Gießlösung beigemischt werden.

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

1. Verfahren zum Einbringen fotografischer Zusätze in wäßrige Medien zur Herstellung von Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial in Gegenwart von Lösungsmitteln und Tensiden, gekennzeichnet dadurch, daß die fotografischen Zusätze in die wäßrigen Medien in Anwesenheit von mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formeln I und/oder II und/oder III



in der  
R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>

gleich oder verschieden  
gegebenenfalls substituierte Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl- oder heterocyclische Gruppen, wenn n = 1 ist

und

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>

gleich oder verschieden  
gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl- oder heterocyclische Gruppen, wenn n = 2 bis 5 und m = 1 bis 5 sind

bedeuten,  
eingebracht werden.

2. Verfahren zum Einbringen fotografischer Zusätze 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 als  
Tenside Phosphorsäureester, Phosphonsäureester, Phosphon-  
säuren, Phosphonsäuremonoester und deren alkoxylierte  
Derivate eingesetzt werden.