DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 277 984 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) G 03 C 1/06
G 03 C 1/37

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 03 C / 322 907 8 (22) 09.12.88 (44) 18.04.90

(71) VEB Filmfabrik Wolfen, Fotochemisches Kombinat, Puschkinplatz, Wolfen, 4440, DD
(72) Meisel, Ulrich, Dr. Dipl.-Chem.; Kramer, Axel, Dr. sc. med.; Jülich, Wolf-Dieter, Dr. sc. nat.; Roth, Christoph, Dr. Dipl.-Chem.; Woitschig, Gerhard, Dipl.-Chem.; Weuffen, Wolfgang, OMR Prof. Dr. sc. med. Dr. rer. nat.; Schulze, Dieter, DD

(54) Gelatinehaltige Dispergate für Silberhalogenidmaterialien

(55) Gelatinehaltige Dispergate, fotografische Silberhalogenidmaterialien, wasserunlösliche p-Hydroxybenzoesäurealkylester, Alkylsulfonat, Arylsulfonat, Pilzwachstum, bakterielle Zersetzung, Farbkupplerdispergat, Umsetzungsgrad

(57) Die Erfindung bezieht sich auf gelatinehaltige Dispergate für fotografische Silberhalogenidmaterialien. Erfindungsgemäß enthalten gelatinehaltige Dispergate einen wasserunlöslichen p-Hydroxybenzoesäurealkylester in Kombination mit einem Alkyl- bzw. Arylsulfonat der allgemeinen Formel

ASO_3Z, in der

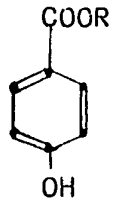
A Alkyl mit mindestens 8 C-Atomen, Phenyl, Naphthyl, ZNa, K bedeuten. Die Beständigkeit gegen Pilzwachstum und bakterielle Zersetzung während der Lagerung wird erhöht. Farbkupplerdispergate zeichnen sich durch hohe Umsetzungsgrade aus.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

Patentanspruch:

Gelatinehaltige Dispergate für fotografische Silberhalogenidmaterialien, **gekennzeichnet dadurch,** daß sie einen wasserunlöslichen p-Hydroxybenzoesäureester der allgemeinen Formel I



I,

in der
R Alkyl mit 3 bis 12 C-Atomen bedeuten, in einer Menge von 0,04 bis 0,12 mmol pro g Gelatine in Kombination mit einer Verbindung der allgemeinen Formel II

ASO_3Z II,

in der
A Alkyl mit mindestens 8 C-Atomen, Phenyl, Naphthyl und Z Na, K bedeuten, in einer Menge von 0,01 bis 1 mmol pro g Gelatine enthalten.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft gelatinehaltige Dispergate für die Verwendung in fotografischen Silberhalogenidmaterialien.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Manche Bauelemente für fotografische Materialien, z. B. bestimmte Klassen von Farbkupplern, Klarhalter, Antioxidationsmittel, Mattierungsmittel oder Substanzen zur Absorption unerwünschten Lichtes zeigen keine oder nur eine geringe Wasserlöslichkeit und müssen daher in Gelatine dispergiert der Begießlösung zugesetzt werden. Dabei werden sie unter Zusatz hochsiedender Lösungsmittel, wie Bi- oder Trikresylphosphat, Bi- oder Tributylphthalat, z. B. gemäß US-PS 2322027, Triphenylphosphat, Diethyllaurylamid oder flüssigen Benzoesäureestern, z. B. gemäß DE-OS 2629842, meist unter Zusatz eines niedrigsiedenden Hilfslösungsmittels und eines Netzmittels auf mechanischem Wege fein in wäßriger Gelatinelösung verteilt. Nach Entfernen des Hilfslösungsmittels und Erstarren wird das so erhaltene Dispergat bis zum Einsatz bei der Filmherstellung gelagert.
Von derartigen Dispergaten wird gefordert, daß sie fotografisch inert sind, d. h., die Empfindlichkeit nicht vermindern und den Schleier nicht erhöhen. Speziell von Kupplerdispergaten werden außerdem hohe Reaktivität und hohe Farbausbeute gefordert, d. h. der dispergierte Kuppler soll sich schnell und möglichst vollständig zum Bildfarbstoff umsetzen, wobei Farbton oder Farbreinheit durch Dispergatherstellung oder -zusätze nicht negativ verändert werden dürfen. Fernerhin ist eine ausreichende Haltbarkeit der Dispergate bei der Lagerung notwendig. Diese Lagerstabilität wird hauptsächlich von drei Faktoren begrenzt:

a) Koaleszens, d. h. das Zusammenfließen der dispergierten Tröpfchen, verringert die Oberfläche und damit die Reaktivität und verschlechtert Körnigkeit und Schärfe; größere Tröpfchen können zu Benetzungsfehlern führen.
b) Kristallisation der in den Öltropfen gelösten Substanzen verringert ebenfalls erheblich die Reaktivität und führt zu Trübungen.
c) Der biologische Abbau der Gelatine durch Bakterien führt zur Zerstörung der Gelstruktur und erzeugt Zersetzungsprodukte. Ebenso macht Pilzbefall Gelatinegele unbrauchbar.

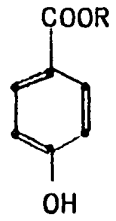
Übliche Dispergate erfüllen die genannten Anforderungen jedoch nur teilweise. Besonders lassen Reaktivität und Farbausbeute der Kupplerdispergate zu wünschen übrig, so daß ein Teil des dispergierten Kupplers ungenutzt bleibt bzw. stets Kuppler im Überschuß eingesetzt werden muß, um die geforderten fotografischen Eigenschaften zu erreichen.
Ferner ist die Lagerstabilität gelatinehaltiger Dispergate ungenügend. Zwar wurden zahlreiche Substanzen vorgeschlagen, um die Beständigkeit gegen Bakterien- und Pilzbefall zu verbessern, so z. B. in EP 150517, JP 60517 JP 60119547. Diese Substanzen werden als wäßrige oder alkoholische Lösungen zugesetzt. Jedoch wird im Gegensatz zu Silberhalogenidemulsionen, in denen die im Gleichgewicht vorhandenen Silberionen bereits wirksam das Wachstum von Bakterien und Pilzen hemmen, in Kupplerdispergaten und ähnlichen Gelen eine wesentlich höhere Konzentration dieser Wirksubstanzen benötigt, um einen ausreichenden Schutz zu erzielen. Das ist insofern problematisch, als Substanzen wie Phenol, Raschit und besonders hochchlorierte Phenole toxisch sind und sowohl bei der Herstellung und Verarbeitung fotografischer Materialien Probleme schaffen als auch eine Umweltbelastung darstellen, wenn sie bei der fotografischen Verarbeitung ins Abwasser gelangen. Ferner werden hohe Konzentrationen dieser Wirkstoffe häufig nicht vom fotografischen System toleriert, so daß Probleme bei Beguß oder Trocknung des Materials sowie hinsichtlich der Konstanz der fotografischen Eigenschaften bei der Lagerung der Filme oder Fotopapiere entstehen. Teilweise werden auch Empfindlichkeit oder Schleier der fotografischen Materialien negativ beeinflußt.
Zwar kann man bei der Lagerung der Dispergate in Kühlräumen die Haltbarkeit der Dispergate erhöhen bzw. die zum Schutz nötigen Substanzmengen etwas senken, diese Maßnahmen sind aber kostenaufwendig und in ihrer Wirksamkeit begrenzt. So erweisen sich Kupplerdispergate gemäß Stand der Technik als Kompromißlösung, die weder hinsichtlich Sicherheit der Lagerhaltung noch bezüglich der fotografischen Eigenschaften völlig befriedigen können.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung sind lagerbeständige gelatinehaltige Dispergate für fotografische Silberhalogenidmaterialien.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, die Beständigkeit gelatinehaltiger Dispergate gegen Pilzwachstum und bakterielle Zersetzung zu erhöhen.
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß gelatinehaltige Dispergate einen schwer wasserlöslichen oder wasserunlöslichen p-Hydroxybenzoesäureester der allgemeinen Formel I



I,

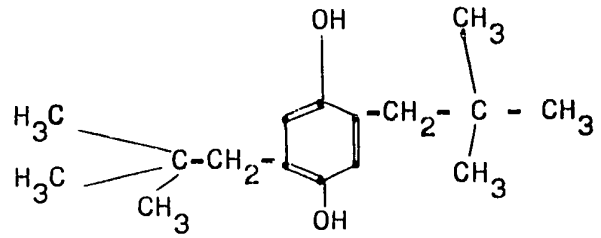
in der
R Alkyl mit 3 bis 12 C-Atomen bedeutet, in einer Menge von 0,04 bis 0,12 mmol pro g Gelatine in Kombination mit einer Verbindung der allgemeinen Formel II

$$A\,SO_3Z \qquad II,$$

in der A Alkyl mit mindestens 8 C-Atomen, Phenyl, Naphthyl und Z Na, K bedeuten, in einer Menge von 0,01 bis 1 mmol pro g Gelatine enthalten.
Verbindungen der Formel I und II sind nach bekannten Methoden leicht herstellbar (p-Hydroxybenzoesäurealkylester vgl. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 4. Auflage, Drittes Ergänzungswerk S. 306 ff. Viertes Ergänzungswerk S. 374 ff.; Substanzen der allgem. Formel A SO_3Z vgl. z. B. Ullmanns Enzykl. d. techn. Chemie, 3. Aufl., Bd. 3, S. 312 ff.).
Als Kuppler sind die üblichen hydrophoben Kuppler einsetzbar.
Die erfindungsgemäßen Zusätze werden gemeinsam mit den fotografischen Bauelementen eindispergiert, wobei als Dispergierhilfsmittel die üblichen hydrophoben Ölbildner wie Trikresylphosphat oder Dibutylphthalat z. B. gemäß US-PS 2322027 allein oder im Gemisch mit anderen Dispergierzusätzen verwendet werden. Die Dispergierung kann nach den üblichen Methoden erfolgen. Da die erfindungsgemäßen Zusätze relativ zu den eingesetzten Mengen an fotografischen Bauelementen und Ölbildner mengenmäßig gering bleiben, können sie in der Regel ohne Erhöhung der Ölbildnermenge mit eindispergiert werden.
Ein Vorteil der Erfindung besteht darin, daß die Lagerstabilität der erfindungsgemäßen Dispergate wesentlich verbessert ist. Zwar ist die bakteriostatische Wirksamkeit von p-Hydroxybenzoesäureestern an sich bekannt, jedoch tritt durch die erfindungsgemäße Kombination mit Alkyl- bzw. Arylsulfonaten eine wesentliche Verstärkung ein, die bisher unbekannt war. Nach Handbuch der Antiseptik II/2, Berlin 1983, S. 121 sowie Szantho et al., Farmacia 19 (1971), S. 115–121 schwächen oberflächenaktive Substanzen die Hemmwirkung von p-Hydroxybenzoesäureestern ab. Mit der Anwendung der erfindungsgemäßen Kombination, die deutliche Vorteile zeigt, wird daher ein Vorurteil ausgeräumt.
Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß die erfindungsgemäßen Zusätze toxikologisch unbedenklich sind. Die p-Hydroxybenzoesäureester sind in Wasser praktisch unlöslich und verbleiben bei der fotografischen Verarbeitung im Film bzw. Fotopapier, so daß die erfindungsgemäßen Dispergate auch vom Gesichtspunkt des Umweltschutzes vorteilhaft sind.
Gelatinehaltige Dispergate, die die erfindungsgemäße Substanzkombination enthalten, können mindestens 6 Monate bei Zimmertemperatur gelagert werden, ohne daß bakterielle Zersetzung oder Pilzbefall eintritt. Koaleszens und Kristallisation in Öl dispergierter fotografischer Bauelemente werden durch die erfindungsgemäße Substanzkombination nicht hervorgerufen.

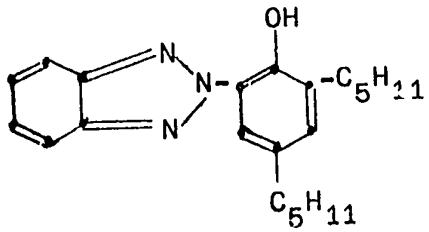
Ausführungsbeispiele

Beispiel 1
10 g eines Antioxidationsmittels der Sturkturformel



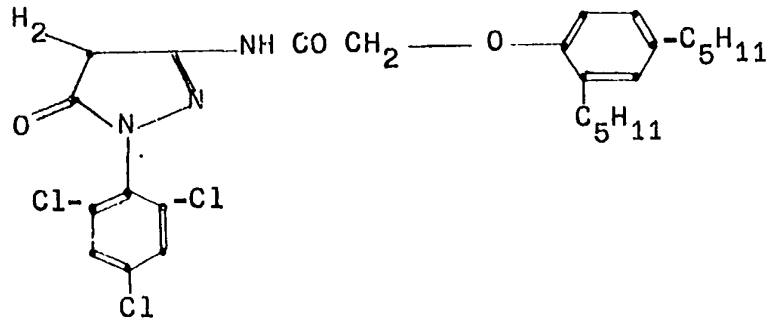
und 1,8 g p-Hydroxybenzoesäuredodecylester werden in einem Gemisch aus 15 ml Dibutylphthalat und 25 ml Ethylacetat bei 65 °C gelöst und mittels Schnellrührwerk während 8 min in 100 ml 10%iger Gelatinelösung, die 0,8 g Na-Di-isobutylnaphthalinsulfonat und 0,2 g Na-Dodecylsulfat enthält, bei 60 °C dispergiert. Anschließend wird das Ethylacetat bei 50 °C unter reduziertem Druck abdestilliert. Es wird eine Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße von 0,23 µm erhalten.

Beispiel 2
10g eines UV-Absorbers der Strukturformel



und 0,5g p-Hydroxybenzoesäurebutylester werden in einem Gemisch aus 10g Dibutylphthalat, 5g Triphenylphosphat und 30ml Ethylacetat bei 65°C gelöst und analog Beispiel 1 in 200ml 10%iger Gelatinelösung unter Zusatz von 1,0g Tri-isopropyl-naphthalinsulfonat und 0,2g Na-dodecylsulfat dispergiert. Nach Abdestillieren des Ethylacetats erhält man ein Dispergat mit einer mittleren Teilchengröße von 0,18µm. Dieses Dispergat zeigt nach einer Lagerung bei 20°C nach 3 Monaten noch keine Veränderung.

Beispiel 3
3.1 Herstellung der Dispergate
Dispergat A1
100g des Purpurkupplers der Strukturformel I



werden in einem Gemisch aus 400ml Ethylacetat und 100ml Trikresylphosphat bei 50°C gelöst und bei 60°C in 1,25l 8%iger Gelatinelösung unter Zusatz eines üblichen Netzmittels mit Hilfe eines Schnellrührwerkes 30min dispergiert. Anschließend wird bei 40°C unter reduziertem Druck Ethylacetat abdestilliet. Es wird eine stabile Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,22µm erhalten.
Dispergat A1 enthält keine stabilisierenden Zusätze.
In völlig analoger Weise werden die folgenden Dispergate hergestellt, weisen jedoch folgende Unterschiede auf:
Dispergat B1 erhält nachträglich einen Zusatz von 9,5mg ≙ 0,1mmol Phenol pro g Gelatine.
Dispergat C1 erhält nachträglich einen Zusatz von 14,5mg ≙ 0,1mmol Raschit (2-Methyl-3-Chlorphenol) pro g Gelatine.
Die Dispergate B1 und C1 zeigen den Einfluß von konservierenden Substanzen gemäß Stand der Technik.
Dispergat D1 enthält 10mg ≙ 0,055mmol p-Hydroxybenzoesäurepropylester pro g Gelatine, der gemeinsam mit dem Kuppler dispergiert wurde.
Dispergat E1 enthält 5mg = 0,015mmol Stearylsulfonat pro g Gelatine, gemeinsam mit dem Kuppler eindispergiert.
Dispergat E1 demonstriert die Vorteile der Erfindung und enthält 10mg ≙ 0,55mmol p-Hydroxybenzoesäurepropylester pro g Gelatine in Kombination mit 5mg ≙ 0,015mmol Na-Stearylsulfonat pro g Gelatine.
Beide Substanzen wurden gemeinsam mit dem Kuppler eindispergiert.

3.2. Lagerung der Dispergate
Proben der Dispergate werden gewürfelt und locker
a) im Kühlschrank bei +5°C... +8°C
b) bei Zimmertemperatur in geschlossenen Flaschen
aufbewahrt. Die Flaschen werden wöchentlich geöffnet und kontrolliert. Das Dispergat wird als unbrauchbar eingestuft, sobald die Gelfestigkeit so nachläßt, daß die Würfel sich verformen. Außerdem tritt in diesen Fällen ein deutlicher Geruch auf.

Tabelle 1

Dispergat	Haltbarkeit im Kühlschrank	Haltbarkeit bei Zimmertemperatur
A1	8Wochen	3Wochen
B1	15Wochen	6Wochen
C1	32Wochen	11Wochen
D1	49Wochen	21Wochen
E1	10Wochen	4Wochen
F1	>18Monate	40Wochen

3.3 Fotografische Prüfung

Auf einem fotografischen nichttransparenten Schichtträger wird eine Emulsionsschicht aufgetragen, die eine grünsensibilisierte Chlorbromsilberemulsion in einer 0,37 g Ag/m^2 entsprechenden Menge, Dispergat A 1 in einer 470 mg ≙ 0,85 mmol/m^2 Purpurkuppler I äquivalenten Menge sowie übliche Netz- und Härtungsmittel enthält.

Als Überzug wird eine gehärtete Gelatineschicht der Dicke 1,0 µm angetragen.

Das erhaltene Material A wird hinter einem sensitometrischen Graukeil belichtet, nach ORWO-Vorschrift 7182 entwickelt und an einem handelsüblichen Densitometer (x-Rite 310 TRX) ausgemessen. Die sensitometrische Prüfung entspricht TGL 8400/04.

In völlig analoger Weise werden die Materialien B–F hergestellt und geprüft. Sie unterscheiden sich hinsichtlich der eingesetzten Dispergate, haben aber gleichen Silber- und Kupplerauftrag pro m^2 wie Material A.

Tabelle 2 zeigt die erhaltenen Ergebnisse, Material F, das mit Dispergat gemäß der Erfindung gefertigt wurde, zeigt eine etwa 15% höhere Maximaldichte und entsprechend höhere Gradation.

Tabelle 2

Material	fr	D_{min} 7 Hz	$E_{1,0}$ [pEZ]	D_{max}	g_1	g_2
A	0,09	0,11	13,6	2,35	1,56	2,30
B	0,08	0,12	13,8	2,40	1,57	2,30
C	0,09	0,11	13,6	2,43	1,59	2,26
D	0,07	0,11	13,8	1,35	1,55	2,28
E	0,08	0,10	13,4	2,28	1,40	2,26
F	0,07	0,10	14,0	2,71	1,73	2,65

7 Hz = Werte nach künstlicher Alterung im Heizschrank
7 Tage bei 50°C, 30% rel. Feuchte