



PATENTSCHRIFT 133 476

Patentbibliothek
des AfEP

Wirtschaftspatent

teilweise aufgehoben gemäß § 6 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

(11) 133 476 (45) 13.02.80 Int.Cl.³ 3(51) G 03 C 7/26
G 03 C 1/06
(21) WP G 03 C / 201 014 (22) 14.09.77
(44)¹ 03.01.79

-
- (71) VEB Filmfabrik Wolfen, DD
(72) Klingler, Hermann, Dipl.-Ing.; Papendieck, Dieter, Dipl.-Chem.;
West, Gerd, Dr. Dipl.-Chem.; Anton, Elisabeth, Dipl.-Chem.;
Roth, Christoph, Dr. Dipl.-Chem.; Plaschnik, Dieter,
Dipl.-Chem.; Böttcher, Horst, Dr. Dipl.-Chem.; Kroha, Walter,
Dipl.-Chem., DD
(73) siehe (72)
(74) Dipl.-Chem. Viktoria Prell, VEB Filmfabrik Wolfen, Foto-
chemisches Kombinat, 444 Wolfen 1
-
- (54) Verfahren zum Einbringen von organischen Zusätzen in
hydrophile Kolloidschichten
-

¹⁾ Ausgabetag der Patentschrift für das gemäß § 5 Absatz 1 ÄndG zum PatG erteilte Patent

201 014 - 1 -

Verfahren zum Einbringen von organischen
Zusätzen in hydrophile Kolloidschichten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Einbringen von organischen Zusätzen in hydrophile Kolloidschichten, insbesondere das Einbringen von hydrophoben Farbkupplern durch Dispergierung in Gelatine oder anderen hydrophilen Bindemitteln für farbfotografische Silberhalogenidmaterialien.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei der Herstellung von farbfotografischen Silberhalogenidmaterialien müssen zahlreiche Zusätze in wirksamer Beziehung mit einer oder mehreren hydrophilen Kolloidschichten des Materials gebracht werden. Solche Zusätze schließen u.a. Farbkuppler, Farbloskuppler, Maskenverbindungen, Farbstoffe, Stabilisatoren, UV-absorbierende Mittel, optische Aufheller usw. ein. Zur Gewährleistung einer guten Farbtrennung dürfen z.B. die Farbkuppler nicht durch die fotoempfindliche Silberhalogenidemulsion diffundieren und sich nicht zusammenlagern. Ein allgemein angewandtes Verfahren zur Diffusionsfestmachung solcher Zusätze ist die Verknüpfung derartiger Zusätze mit langen geradkettigen oder verzweigten, aliphatischen Gruppen mit 5-20 Kohlenwasserstoffatomen.

Die Anwesenheit dieser diffusionsfestmachenden Gruppen verleiht den Molekülen einen hydrophoben Charakter, der zu Schwierigkeiten bei ihrer Einbringung in wäßrige, hydrophile Kolloidzusammensetzungen führt. Bekannte Verfahren, wie sie z.B. in der DT-OS 2 136 492 beschrieben werden, verwenden hochtourige Rührwerke zur Dispergierung der hydrophoben Farbkuppler. Gemäß dieser Dispergiertechnik werden die Kuppler in mit Wasser nicht mischbarem, hochsiedendem Lösungsmittel gelöst und zu der wäßrigen, hydrophilen Phase gegeben. Die Mischung wird dann mittels Homogenisierapparat in eine Dispersion überführt. Als Lösungsmittel werden z.B. Alkylphosphate wie Trikresylphosphat, Di-n-Butylphthalat, cyclische Kohlenwasserstoffe, Öle, Naturfett oder Formamidderivate verwendet. Häufig wird die Auflösung des Kupplers im hochsiedenden Lösungsmittel durch Zugabe von niedrigsiedendem Hilfslösungsmittel, wie z.B. Äthylacetat, erleichtert. Diese Hilfslösungsmittel werden durch Wässerung oder durch Destillation aus der Dispersion entfernt. Um eine ausreichende Stabilität der Dispersionen zu gewährleisten sowie eine genügend kleine Teilchengröße zu erzielen, werden der wäßrigen, hydrophilen Phase, die vorzugsweise Gelatine ist, noch Netzmittel zugegeben.

Bei den bekannten Dispergiertechniken treten aber eine Reihe von Schwierigkeiten auf, wie z.B. Rekristallisation des Kupplers durch die begrenzte Löslichkeit in den bekannten hochsiedenden Lösungsmitteln. Diese Rekristallisation führt neben einer verminderten Reaktivität bei der farbbildenden Reaktion zu verminderter Farbstoffbildung und zu Trübungen. Dadurch ist sowohl Lagerungszeit wie auch Kupplerkonzentration in den Dispergaten begrenzt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein verbessertes Verfahren zum Einbringen von organischen Zusätzen in hydrophile Kolloidschichten, vorzugsweise von hydrophoben Farbkupplern in Gelatine oder anderen hydrophilen Bindemitteln, das die Nachteile bekannter Verfahren wie Rekristallisation der organischen Zusätze, verminderte Lagerzeit der Dispersionen sowie Trübungserscheinungen in den fotografischen Schichten, beseitigt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue hochsiedende Lösungsmittel für organische Zusätze zu finden, in denen diese eine verbesserte Löslichkeit haben und in denen die Kristallisationsneigung der organischen Zusätze vermindert ist.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei Verwendung von Präpolymeren auf der Basis von konjugierten Dienen als hochsiedende Lösungsmittel, vor allem bei der Einbringung von hydrophoben Farbkupplern in wäßrige Gelatine, deren Kristallisationsneigung unterbunden wird.

Als Präpolymere eignen sich erfindungsgemäß z.B. niedermolekulares Polybutadien oder Polyisopren mit oder ohne funktionelle Gruppen mit einem Molekulargewicht von 250-25 000, vorzugsweise 500-5000. Als funktionelle Gruppen können z.B. Hydroxyl-, Carboxyl- oder Halogenendgruppen enthalten sein. Vorzugsweise wird flüssiges, carboxylgruppenhaltiges Polybutadien verwendet.

In die fotografischen Schichten können bis zu 50 %, vorzugsweise 5-30 % des Trockengewichtes der Gelatine, die

erfindungsgemäßen Polymeren eingebracht werden, ohne daß fotografische Nachteile zu verzeichnen sind. Die Präpolymeren können zwecks verbesserter Dispergierbarkeit noch mit niedrigsiedenden Lösungsmitteln, wie z.B. Äthylacetat, verdünnt werden, deren Entfernung aus den Dispergaten nach der Dispergierung durch Destillation oder anderen geeigneten Trennmethoden erfolgt. Zusätzlich können anionenaktive, kationenaktive oder nichtionogene Netzmittel als Dispergierhilfsmittel verwendet werden. Als hydrophiles Kolloid wird vorzugsweise Gelatine eingesetzt. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich aber auch für Dispergiervverfahren in wasserlöslichen synthetischen Hochpolymeren, wie z.B. Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylamid oder deren Gemische mit Gelatine. Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Einbringen von organischen Zusätzen in hydrophile Kolloidschichten besteht in einer verbesserten Einbringung. Es entstehen stabile Dispersionen mit einer mittleren Teilchengröße von unter $0,15\mu$. Das Verfahren erlaubt es auch, die Brechzahl der Lösung von organischem Zusatz im Präpolymer der der Gelatine anzugleichen, wodurch eine breite Variation der Teilchengröße der Dispergate gegeben ist. Gegenüber bekannten Verfahren wird die Kristallisationsneigung der organischen Zusätze in den fotografischen Schichten unterdrückt und damit eine verbesserte Lagerstabilität bei geringer Viskositätsbeeinflussung der Gießzusammensetzung erreicht. Die Präpolymeren gewährleisten weiterhin eine verbesserte Diffusionsfestigkeit der Zusätze, so daß bestimmte hydrophobe Farbkuppler mit Alkylkettenlängen von C-5 bis C-8 eingesetzt werden können. Das Verfahren ermöglicht ferner die Herstellung von Dispergaten mit erhöhter Konzentration an organischen Zusätzen, insbesondere von hydrophoben Farbkupplern bei der Herstellung

von fotografischem Silberhalogenidmaterial. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die verwendeten Präpolymeren eine Plastifizierung der Schichten bewirken. Außerdem treten nicht, wie bei Verwendung von Dibutylphthalat als hochsiedendes Lösungsmittel, Verdrängungsreaktionen der Sensibilisatoren vom Silberkorn auf. Ein Ausschwitzen der Präpolymeren aus den Gelatineschichten, wie es bei anderen Stoffen, wie z.B. Dibutylphosphat, Trikresylphosphat beobachtet wird, tritt nicht auf.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

6 g eines Naphtholfarbkupplers werden in einer Mischung aus 20 ml Äthylacetat und 3,8 g flüssigem Polybutadien mit einem Carboxylgehalt von 2,4 % und einem Molekulargewicht von 2 800 gelöst und mit 0,2 g eines anionenaktiven Netzmittels versetzt. Die gebildete Lösung wird mittels eines Schnellrührwerkes mit 70 ml 11,5 %iger wäßriger Gelatinelösung bei 50 °C gemischt. Nachdem man die Mischung 3 min lang homogenisiert hat, wird bei 50 °C unter verringertem Druck das Äthylacetat entfernt und das erhaltene Dispergat bei 5 °C gelagert. Man erhält eine homogene Dispersion, die nach 9 Monaten keinerlei Kristallisationsneigung zeigt und durch leichtes Rühren mit einer gießfertigen Gelatine-Silberhalogenidemulsion gemischt werden kann. Der mittlere Teilchendurchmesser (Elektronenmikroskopische Auswertung) der den Farbkuppler enthaltenden Präpolymertröpfchen beträgt 0,12 µ.

Beispiel 2

Die Verfahrensweise des Beispiels 1 wird wiederholt, wobei anstatt Präpolymere 3,8 g Dibutylphthalat, verwendet wird. Man erhält eine homogene Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,12/ μ .

Nach 9 Monaten Lagerung kristallisiert ein beträchtlicher Teil des Naphtholfarbkupplers, so daß ein für fotografische Schichten unbrauchbares Material entsteht.

Beispiel 3

Zu 550 g einer hochempfindlichen, fotografischen Positivemulsion, die 3,5 g Silberjodidbromid (mit 2 Molprozent Silberjodid) enthält, werden 80 ml 0,3 %ige methanolische Lösung eines optischen Sensibilisators, 10 ml einer 1%igen wäßrigen Lösung eines 1,3,4-Triaza-indolizins, 240 g entsprechend Beispiel 1 hergestellten Dispergats und 25 ml einer 2 %igen Lösung des Natriumsalzes von 2-p-Toluolsulfamido-4,6-dichlor-s-triazin gegeben und bei pH 5,5 und einer Temperatur von 40 °C gemischt. Nach konventioneller Auftragung der Gießzusammensetzung auf einem Cellulose-triacetatträger und Tankentwicklung bei 20 °C werden die in Tabelle 1 zusammengefaßten fotografischen Eigenschaften erhalten.

Beispiel 4

Es wird ein fotografisches Material analog Beispiel 3 hergestellt, jedoch ein Dispergat verwendet, in dem als hochsiedendes Lösungsmittel Dibutylphthalat verwendet wurde.

Die erhaltenen fotografischen Eigenschaften sind als Vergleich in Tabelle 1 aufgeführt.

T a b e l l e 1

	Material nach Beispiel	
	3	4
relative Empfindlichkeit	100 %	87 %
Gradation	4,8	3,5
D _(min)	0,06	0,06

E r f i n d u n g s a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Einbringen organischer Zusätze in hydrophile Kolloidschichten, vorzugsweise zum Einbringen von hydrophoben Farbkupplern durch Dispergierung in wäßrige Gelatine oder anderen hydrophilen Bindemitteln für farbfotografisches Silberhalogenidmaterial, 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 für die organischen Zusätze Präpolymere auf der Basis von konjugierten Dienem mit einem Molekulargewicht von 250-25 000, vorzugsweise 500 bis 5000 in einer Menge von 5 bis 50 %, vorzugsweise 5-30 % des Trockengewichtes des hydrophilen Bindemittels verwendet werden.
2. Verfahren 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 Präpolymeres vorzugsweise flüssiges carboxylgruppenhaltiges Polybutadien verwendet wird.