



Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

0153 003

Int.Cl.³

3(51) G 03 C 1/84

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP G 03 C/ 223 800

(22) 09.09.80

(44) 16.12.81

(71) VEB FILMFABRIK WOLFEN, 444 WOLFEN 1;DD;

(72) ROTH, CHRISTOPH, DR. DIPL.-CHEM.; GRIEHL, VOLKER, DIPL. -CHEM.; PLASCHNIK, DIETER, DIPL.-CHEM.;
LUDWIG, THOMAS, DIPL.-CHEM.; DD;

(73) siehe (72)

(74) PRELL, VIKTORIA, VEB FILMFABRIK WOLFEN, PATENTABTEILUNG, 4440 WOLFEN 1

[54] FOTOGRAFISCHES MATERIAL MIT EINER LICHTHOFSSCHUTZSCHICHT

[57] Die Erfindung findet Anwendung bei der Herstellung von Silberhalogenidmaterialien fuer die Farbfotografie. Sie hat das Ziel, Lichthofsschutzschichten mit verbesserten physikalisch-mechanischen Eigenschaften herzustellen die sowohl organische Farbstoffe als auch dispergierte Pigmente enthalten koennen. Ihre Aufgabe besteht darin, als Bindemittel fuer die Lichthofsschutzschicht alkaliolesche Polymere zu finden, die eine geringe Sproedigkeit besitzen und die die Herstellung von stabilen Pigmentdispersionen ermoeglichen. Erfindungsgemaess werden als Bindemittel Additionsprodukte aus Butadienpolymerisaten mit einer Mikrostruktur von 0 bis 95 % 1,4 cis-, 5 bis 50 % 1,4 trans- und 5 bis 95 % 1,2- Strukturen und einem mittleren Molekulargewicht von 1000 bis 120000 und 5 bis 35 Gew.% Maleinsaeureanhydrid verwendet. Die neuen Lichthofsschutzschichten zeichnen sich durch eine hohe Elastizitaet und eine geringe Verklebeneigung aus.

-1-

223 800

Dr. Roth, Christoph
DC. Griehl, Volker
DC. Plaschnick, Dieter
DC. Ludwig, Thomas

Int.Cl.: G 03 C 1/ 34

³

Fotografisches Material mit einer Lichthofschutzschicht

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein fotografisches Material mit einer Lichthofschutzschicht, insbesondere ein Silberhalogenidmaterial für die Farbenfotografie.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei fotografischen Materialien tragen Lichthofschutzschichten wesentlich zur Schärfeverbesserung bei. Sie enthalten als lichtabsorbierende Substanzen gelöste Farbstoffe, wie beispielsweise Styryl-, Oxonol- oder Triphenylmethanfarbstoffe oder in dispergierter Form Pigmente wie Ruß oder Braunstein. Als Bindemittel sind Polymere bekannt, die in alkalischen Verarbeitungsbädern durch Salzbildung eine Entfernung der Lichthofschicht von der Unterlage ermöglichen. Sie enthalten freie Säuregruppen, die die erforderliche Löslichkeit gewährleisten. Nach einem anderen Verfahren wird die Lichthofschutzschicht mechanisch während der Verarbeitung entfernt. Solche Schichten enthalten in den Verarbeitungsbädern quellbare Bindemittel, wie beispielsweise Celluloseacetophthalat. Beispiele für alkalilösliche Bindemittel

sind Copolymerisate auf der Basis von Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester oder Methacrylsäureester, wie sie in der US-PS 3 677 790 und DE-OS 2 616 384 beschrieben sind. Eine weitere Stoffklasse der alkalilöslichen Polymerisate sind die Copolymerisate mit Maleinsäureanhydrid (US-PS 3 630 739). Als Comonomeren fungieren dabei Vinyl-ether wie Vinylisobutylether (US-PS 3 617 286), Olefine wie Ethylen oder Propylen (DE-OS 2 713 261) oder vinylaromatische Verbindungen wie Styren (DE-OS 2 362 081). Auch Terpolymerisate auf der Basis von Maleinsäureanhydrid, Styren und Ethylacrylat werden als Bindemittel beschrieben. (DE-OS 2 515 661).

Das copolymerisierte Maleinsäureanhydrid wird nach der Polymerisation zur Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften des Bindemittels vielfältig modifiziert. In der GB-PS 1 430 509 wird eine Lichthofschutzschicht beschrieben, in der als Bindemittel ein hydrolysiertes Maleinsäureanhydrid-copolymerisat in Form der Natrium- oder Kaliumsalze enthalten ist. Es ist weiterhin bekannt, die Anhydridstruktur im Copolymerisat in Halbester (US-PS 3 492 122) oder Halbamide (DE-OS 2 150 720) zu überführen.

All diesen Bindemittelvarianten sind eine Reihe von Nachteilen zu eigen, die ihre Anwendung einschränken oder unmöglich machen. So zeigen alle im alkalischen löslichen Bindemittel bei der Lagerung des Filmmaterials ein Verkleben der Lichthofschutzschicht mit der Emulsionsschicht, wodurch Teile der Lichthofschutzschicht oder der Emulsionsschicht herausgerissen werden und so zu einer Beschädigung des Filmmaterials führen. Weiterhin zeigen die Bindemittel eine hohe Sprödigkeit, wodurch bei mechanischer Beanspruchung ebenfalls eine Beschädigung der Schicht verursacht wird.

Viele Bindemittel besitzen für dispergierte Teilchen, wie beispielsweise Ruß oder Braunstein, eine ungenügende stabilisierende Wirkung. Dies führt zu teilweiser Koagulation der Teilchen und somit ungleichmäßiger Antrag der Lichthofschutzschicht. Zur Beseitigung dieser Fehlerquellen sind eine Vielzahl von Vorschlägen unterbreitet worden, die jedoch in den

meisten Fällen noch eine unbefriedigende Lösung darstellen. So wird vorgeschlagen, auf der Lichthofschutzschicht eine hydrophobe Deckschicht, beispielsweise auf der Basis von Wachs oder synthetischen Polymeren, aufzubringen. Neben dem Nachteil eines weiteren Antrages kann aber diese Methode die Verklebeneigung bzw. die hohe Sprödigkeit nur unbefriedigend vermindern. Das Aufbringen einer zusätzlichen Schicht mit hydrophoben Polymeren, wie beispielsweise Polymethylmethacrylat, gegebenenfalls in Kombination mit Gleitmitteln, verringert die Verklebeneigung, hat aber zum Nachteil, daß eine restlose Entfernung der Lichthofschutzschicht in den Verarbeitungsbädern nicht gegeben ist, wodurch Teile der Deckschicht auf der Unterlage verbleiben und bei der Projektion der Filme zu nicht vertretbaren Störungen führen. Bei der Verwendung von Ruß als Farbpigment führt eine solche Deckschicht zu einer verminderten Antistatik. Zur Verringerung der Sprödigkeit wird die Zugabe von Weichmachern, wie beispielsweise Dibutylphthalat oder Behensäureamid, vorgeschlagen. Diese Verbindungen haben jedoch den Nachteil, daß sie auf Grund ihrer ungenügenden Plastifizierung in so hoher Konzentration Anwendung finden müssen, daß oft eine Anreicherung an der Oberfläche erfolgt, wodurch Sie eine Verschmierung beiwirken.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein fotografisches Silberhalogenidmaterial mit einer Lichthofschutzschicht herzustellen, die sich durch verbesserte physikalisch-mechanische Eigenschaften auszeichnet und sowohl organische Farbstoffe als auch dispergierte Pigmente enthalten kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, als Bindemittel für die Lichthofschutzschicht von fotografischen Silberhalogenidmaterialien alkalilösliche Polymere zu finden, die eine geringe Sprödigkeit besitzen und die die Herstellung von stabilen Pigmentdispersionen ermöglichen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Lichthofschutzschicht als Bindemittel ein Additionsprodukt aus Butadienpolymerisaten mit einer Mikrostruktur von 0 bis 95 % 1,4 cis-, 5 bis 50 % 1,4 trans- und 5 bis 95 % 1,2-Struktur und einem mittleren Molekulargewicht von 1000 bis 120 000 und 5 bis 35 % Maleinsäureanhydrid enthält.

Die Umsetzung des Butadienpolymerisates mit Maleinsäureanhydrid erfolgt bei erhöhter Temperatur im Bereich von 100 bis 220 °C in Gegenwart von Katalysatoren, wie sie in der DD-PS 91 106 beschrieben sind. Als solche eignen sich beispielsweise Kupfernaphthenat oder Nickelnaphthenat. Das erfindungsgemäß verwendete Butadienpolymerisat kann durch radikalische Polymerisation hergestellt werden. Es eignen sich aber auch Butadienpolymerisate, die mittels anionischer Polymerisation mit Alkalimetallinitiatoren hergestellt werden oder mittels Ziegler-Natta-Katalysatoren. Es ist weiterhin möglich, flüssige Polybutadiene, wie sie von G. Alliger et.al., Pure and Appl. Chem. 39 (1974), S. 45-56, beschrieben sind, zu verwenden. Es ist vorteilhaft, ein carboxylhaltiges Butadienpolymerisat mit einem Gehalt an 1,2-Strukturen von 50 bis 90 % einzusetzen.

Der Gehalt an gebundenem Maleinsäureanhydrid im Additionsprodukt beträgt vorzugsweise 10 bis 30 Gew.%. Bei einem Gehalt unter 10 Gew.% werden die Lösungseigenschaften unzureichend, wodurch eine zu lange Zeit notwendig ist, die Lichthofschutzschicht im alkalischen Vorbad zu entfernen bzw. sie sind nicht restlos entfernbare. Ein höherer Gehalt als 30 Gew.% führt zu einer Versprödung des Bindemittels. Dadurch werden die Lichthofschutzschichten brüchig und neigen bei mechanischer Beanspruchung zu Rißbildung.

Die im Butadienpolymerisat gebundenen Maleinsäureanhydridgruppen werden nach der Umsetzung vorzugsweise in die Halbester oder Halbamide überführt, indem Alkohole oder Amine der Reaktionslösung zugegeben werden. Als Alkohole eignen

sich beispielsweise Methanol, Ethanol, Butanol, Monoethylen-glykolether, als Amine Diethylamin oder Dibutylamin. Diese Veresterung bzw. Amidierung wird vorzugsweise mit über-schüssigem Alkohol oder Amin bei einer Temperatur von 50 bis 100 °C durchgeführt, um eine schnelle und quantitative Reaktion zu gewährleisten. Gleichzeitig können die über-schüssigen Alkohole als Lösungsmittel für die erfindungs-gemäßen Bindemittel verwendet werden.

Als Farbstoffe für die neue Lichthofschutzschicht können alle bekannten Farbstoffe, wie beispielsweise Triphenyl-methanfarbstoffe oder Styrylfarbstoffe, verwendet werden. Für eine gute Antistatik ist es aber vorteilhaft, Ruß in dispergierter Form zu verwenden, wobei das Verhältnis von Farbpigment zu Bindemittel vorzugsweise 2:1 bis 1:5 beträgt. Wenn ein Bindemittel mit einem hohen Maleinsäureanhydrid-gehalt eingesetzt wird, können der Lichthofschutzschicht noch zusätzlich Weichmacher, wie beispielsweise Dibutyl-phthalat oder Behensäureamid, zugesetzt werden.

Die Lichthofschutzschicht kann neben dem Additionsprodukt von Butadienpolymerisat und Maleinsäureanhydrid noch andere Polymeren enthalten. Diese können sowohl alkalilöslich wie auch alkaliunlöslich sein. Beispiele für alkalilösliche Polymerisate sind Mischpolymerisate auf der Basis von Acrylsäureester oder Methacrylsäureester mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Mischpolymerisate des Maleinsäureanhydrids mit Vinylisobutylether, Styren, Vinylacetat, Ethylen oder Propylen sowie Kondensationsprodukte der p-Hydroxybenzoësäure mit p-Kresol. Beispiele für alkaliunlösliche Polymerisate sind Cellulosederivate wie Celluloseacetophthalat, Formaldehyd-Phenol-Kondensate, gesättigte Polyester oder Styren-Acrysäureester-Mischpolymerisate.

Die erfindungsgemäße Lichthofschutzschicht zeichnet sich durch eine hohe Elastizität, einen geringen Abrieb und eine geringe Verklebeneigung aus. Durch gezielte Variation des Gehaltes an Maleinsäureanhydrid ist die Hydrophilie des Bindemittels so steuerbar, daß sowohl quellbare wie auch sehr gut alkalilösliche Lichthofschutzschichten hergestellt werden können. Weiterhin zeigen die Additionsprodukte aus Butadien-

polymerisaten und Maleinsäureanhydrid eine stabilisierende Wirkung auf dispergierte Pigmente, so daß sie sich auch als Bindemittel für Rußpartikel eignen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Synthese der Bindemittel

Bindemittel A

100 g flüssiges Polybutadien mit 51 % 1,4 cis-, 12 % 1,4 trans- und 37 % 1,2 -Struktur und einem mittleren Molekulargewicht von 2100 werden in einem Reaktionsgefäß mit 20 g getrocknetem Xylol, 10 g Acetylaceton und 1 g Kupfernaphthenat (4,9 % Kupfergehalt) gemischt. Unter Stickstoffatmosphäre wird das Gemisch auf 120 °C erhitzt und mit 15 g Maleinsäureanhydrid versetzt. Danach wird die Temperatur auf 185 °C erhöht und weitere 4 Stunden intensiv gerührt. Nach Abkühlung auf 50 °C werden der Mischung dann noch 10 ml Methanol zugegeben und weitere 3 Stunden gerührt. Die Produktisolierung erfolgt anschließend durch Abdestillation der Lösungsmittel unter reduziertem Druck.

Bindemittel B

100 g flüssiges Polybutadien mit 22 % 1,4 trans- und 78 % 1,2-Struktur und einem mittleren Molekulargewicht von 3800 werden analog der Synthese des Bindemittels A mit 22 g Maleinsäureanhydrid umgesetzt. Die Veresterung des gebundenen Maleinsäureanhydrids erfolgt mit 35 ml n-Butanol.

Bindemittel C

100 g Polybutadien mit 10 % 1,4 cis-, 25 % 1,4 trans- und 65 % 1,2-Struktur und einem mittleren Molekulargewicht von 12 800 werden analog der Synthese des Bindemittels A mit 18 g Maleinsäureanhydrid umgesetzt.

Bindemittel D

100 g Butadien-Styren-Copolymerisat (85:15) mit 63 % 1,4 trans-, 17 % 1,4 cis- und 20 % 1,2-Struktur und einem mittleren Molekulargewicht von 4030 werden analog der Synthese des Bindemittels A mit 17 g Maleinsäureanhydrid umgesetzt.

Bindemittel E

100 g carboxylgruppenhaltiges Polybutadien mit 28 % 1,4 trans- und 72 % 1,2-Struktur und 3,2 % COOH-Gehalt und einem mittleren Molekulargewicht von 2500 werden analog der Synthese des Bindemittels A mit 20 g Maleinsäureanhydrid umgesetzt.

Bindemittel F

Maleinsäuremethylhalbester-Styren-Copolymerisat (50 Mol.% gebundenes Styren) mit einem mittleren Molekulargewicht von 28000.

B e i s p i e l 2

Aus einem Lösungsmittelgemisch von Isopropanol und Isobutanol (1:1), das 100 g Bindemittel und 90 g eines grünen Triphenylmethanfarbstoffes pro 10 l enthält, wird eine unbehandelte Triacetatunterlage beschichtet. Die erhaltene Lichthofschutzschicht wird zusammen mit einem Colorpositivfilm bei 20 °C und 90 % relativer Luftfeuchte klimatisiert und dann sofort durch zwei Walzen aneinandergepreßt. Nach 24 Stunden natürlicher Lagerung werden die Proben durch eine konstante Kraft getrennt. Die Verklebeneigung der Lichthofschutzschicht mit der Emulsionsschicht wird charakterisiert, indem die durch Herausreißen beschädigte Fläche in Prozent angegeben wird. Zur weiteren Eigenschaftsbeurteilung werden Filmstreifen mit der Lichthofschutzschicht mit konstanter Kraft über eine rotierende Walze gelegt und der Verlust an Lichthofschutzschicht wird visuell beurteilt. Materialien mit der Note 0 zeigen keinen Abrieb, Materialien mit der Note 1 und 2 sind nur bedingt mit der Note 3 nicht brauchbar. Die in der Tabelle 1 erhaltenen Werte zeigen deutlich, daß Materialien mit der erfindungsgemäßen Lichthofschutzschicht die besten physikalisch-mechanischen Eigenschaften besitzen.

T a b e l l e 1

Bindemittel	Verklebeneigung (%)	Benotung	Abrieb
A	5	0	
B	5	0	
C	3	0	
D	4	0	
E	7	0	
D + 20 % F	8	0	
F	16	1	

B e i s p i e l 3

In einer Rührwerkskugelmühle werden 18 g Ruß in einer Lösung aus 50 g der Bindemittel A bis F in 1 l eines Lösungsmittelgemisches aus 40 Gew.% Isopropanol, 40 Gew.% Isobutanol und 20 Gew.% Ethylenglykolmonomethylether 2 Stunden dispergiert. Nach Beendigung der Dispergierung wird die Primärdispersion mit 200 ml des gleichen Lösungsmittelgemisches verdünnt und analog Beispiel 2 auf eine Triacetatunterlage angetragen. Die Lichthofschutzschicht wird hinsichtlich ihrer physikalisch-mechanischen Eigenschaften wie in Beispiel 2 charakterisiert. Zusätzlich wird der elektrische Oberflächenwiderstand bestimmt. Es werden die in Tabelle 2 zusammengefaßten Ergebnisse erhalten. Mit dem Bindemittel A bis E wird eine verbesserte Stabilität der Rußdispersionen erzielt.

T a b e l l e 2

Bindemittel	Verklebeneigung (%)	Benotung	Abrieb	elektrischer Oberflächenwiderstand (Ω)
A	4	0		10^6
B	3	0		10^8
C	5	0		10^6
D	4	0		10^7

223 800

- 9 -

Bindemittel	Verklebungseigung (%)	Benotung	Abrieb	elektrischer Oberflächen- widerstand (Ω)
-------------	--------------------------	----------	--------	---

E	4	0	0	10^7
D + 20 % F	7	0	0	10^7
F	12	0	0	10^8

- 9 -

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

1. Fotografisches Material mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht und einer alkalilösliche Polymere als Bindemittel enthaltenden Lichthofschutzschicht, gekennzeichnet dadurch, daß als Bindemittel ein Additionsprodukt aus Butadienpolymersaten mit einer Mikrostruktur von 0 bis 95 % 1,4 cis-, 5 bis 50 % 1,4 trans- und 5 bis 95 % 1,2-Struktur und einem mittleren Molekulargewicht von 1000 bis 120 000 und 5 bis 35 Gew.% Maleinsäureanhydrid enthalten ist.
2. Fotografisches Material nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Additionsprodukt Dicarbonsäure-, Halbester- oder Halbamidgruppen enthält.