



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 253 101 A1

4(51) G 03 C 7/26
G 03 C 1/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 03 C / 265 656 1

(22) 26.07.84

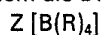
(44) 06.01.88

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

(72) Roth, Christoph, Dr. Dipl.-Chem.; Hundhammer, Bernd, Dr. Dipl.-Chem.; Tamm, Johann, Dipl.-Chem.; Woitschig, Gerhard, Dipl.-Chem.; Redmann, Rainer, Dipl.-Chem.; Wieckert, Renate; Arnold, Martina, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Erhöhung der Reaktivität von Farbkupplerdispersionen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der Reaktivität von Farbkupplerdispersionen zur Herstellung von silberhalogenidhaltigen Aufzeichnungsmaterialien. Ziel und Aufgabe ist es, die Reaktivität von Farbkupplerdispersionen mit dem Entwickleroxydationsprodukt zu erhöhen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, indem die Dispergierung der Farbkuppler in Gegenwart einer Verbindung der Struktur



R = Aryl, Z = Alkali

erfolgt oder diese zusammen mit den Farbkupplerdispersionen der Gießzusammensetzung zugesetzt wird. Es wird eine Verbesserung der Empfindlichkeit sowie eine Erhöhung der maximalen Farbdichte erzielt.

VEB Filmfabrik Wolfen

Wolfen, den 29. 6. 84

PN 1 127 Wk/Br

Dr. Roth, Christoph
Dr. Hundhammer, Bernd
DC. Tamm, Johann
DC. Woitschig, Gerhard
DC. Redmann, Rainer
Wieckert, Renate
DC. Arnold, Martina

Int.Cl.³: G 03 C 1/06
7/26

Verfahren zur Erhöhung der Reaktivität von Farbkupplerdispersionen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der Reaktivität von Farbkupplerdispersionen zur Herstellung von silberhalogenidhaltigen Aufzeichnungsmaterialien.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist allgemein gebräuchlich, in silberhalogenidhaltigen Colormaterialien hydrophobe fotografische Agenzien, wie beispielsweise hydrophobe Farbkuppler, als Dispersionen einzulagern. Als Vorteil dieser Verfahrensweise erweist sich im Vergleich zu alkalisch gelösten Farbkupplern eine geringe Wechselwirkung der Farbkuppler mit Gelatine, eine geringe Sprödigkeit der Schichten, eine verbesserte Farbbrillanz sowie die Möglichkeit einer Hochtemperaturverarbeitung.

Bei Farbkupplern erfolgt die Herstellung der Dispersionen meist durch mechanische Dispergierung, indem diese in einem Gemisch aus hochsiedendem und niedrigsiedendem Lösungsmittel gelöst und mittels Schnellrührwerken in Gegenwart von Tensiden

in wäßrige Gelatinelösungen dispergiert werden (US-PS 2 322 027). Um optimale Eigenschaften zu erzielen, müssen sich die hochsiedenden Lösungsmittel durch folgende Eigenschaften auszeichnen:

- gutes Lösevermögen
- Rekristallisationshemmung
- geringe Wasserlöslichkeit
- keine Eigenfärbung
- keine Störung der Sensibilisierung
- gute Verträglichkeit mit Gelatine
- keine Verschiebung der Farbstoffabsorption
- hohe Stabilität der Dispersionen
- keine Störung des Silberausbleichens

Die bekannten hochsiedenden Lösungsmittel erfüllen aber diese Anforderungen nur unzureichend, Es ist bekannt, durch Modifizierung der Dispersionen gewünschte Eigenschaftsverbesserungen zu erreichen. Um sehr feinteilige stabile Dispersionen zu erhalten wird vorgeschlagen, die Dispergierung in Gegenwart von Polyacrylsäureestern (JP-PS 76-25 133) oder speziellen Tensidgemischen auf der Basis von anionenaktiven Tensiden durchzuführen (EP 19 800, DE-OS 2 136 492, 2 448 597).

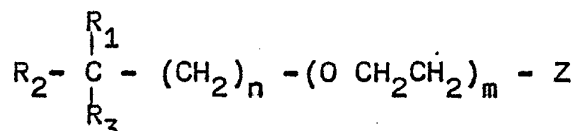
Um die Rekristallisation der hydrophoben Agenzien zu unterdrücken, wird vorgeschlagen, diese in Polymeren wie gesättigten Polyestern (DE-OS 2 535 497) einzulagern oder eine Mischdispergierung von 2 Farbkupplern unterschiedlicher Struktur durchzuführen (JP-PS 55 065 953).

Es ist weiterhin bekannt, bei dispergierten Farbkupplern deren Farbstoffstabilität durch Mischdispergierung mit Alkylphenolen zu verbessern (GB-PS 1 309 277, DE-PS 2 952 511).

Durch Zugabe von Mischpolymerisaten auf der Basis von Vinylpyrrolidon und Vinylacetat zur dispersen Phase soll eine mangelnde Silberausbleichung, die zu einer Farbverschwärzlichkeit führt, beseitigt werden (DE-AS 1 447 668).

Ein besonderes Problem bei der Verwendung von dispergierten Farbkupplern besteht in der optimalen Umsetzung des hydrophoben Farbkupplers in Bildfarbstoff durch Reaktion mit dem Entwick-

leroxydationsprodukt. Da diese im Vergleich zu hydrophilen Farbkupplern eine geringere Kupplungsgeschwindigkeit zeigen, sind zahlreiche Verfahren bekannt, durch Modifizierung die Reaktivität der Kupplerdispersionen zu steuern und somit eine gewünschte Verbesserung der fotografischen Eigenschaften zu erreichen. In der DE-OS 2 133 869 wird beschrieben, durch Dispergierung in Gegenwart von Tensiden der Struktur



$R_1, R_2, R_3 = \text{Alkyl}$

$Z = -SO_3M, -O SO_3M \quad \text{u.a.}$

die maximale Farbstoffdichte zu erhöhen.

Es ist weiterhin bekannt, durch Mischdispergierung mit Alkylphenolen Farbkupplerdispersionen herzustellen, die in Colormaterialien einen verbesserten Kontrast ergeben (DE-OS 1 003 587 3 008, 905, US-PS 4 207 393).

Eine Empfindlichkeitsverbesserung von farbkupplerhaltigen, rot-empfindlichen Silberhalogenidschichten wird erzielt, wenn die Dispersionen hydrophile Blaugrünkuppler enthalten (DD-PS 204 323). Dieses Verfahren zur Erhöhung der Dispergieraktivität ist aber nur auf Dispersionen beschränkt, die Blaugrünkuppler enthalten, da die bekannten hydrophilen Gelb- und Purpurkuppler in den hochsiedenden Lösungsmitteln unlöslich sind.

Ziel der Erfindung

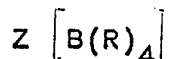
Ziel der Erfindung ist fotografisches Silberhalogenidmaterial mit einer verbesserten Empfindlichkeit.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, die Reaktivität der Farbkupplerdispersionen mit dem Entwickleroxydationsprodukt zu erhöhen.

Es soll dabei die Stabilität der Dispersionen sowie das Absorptionsverhalten der bei der Entwicklung gebildeten Farbstoffe nicht negativ beeinflußt werden.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß zur Erhöhung der Reaktivität von Farbkupplerdispersionen die Dispergierung der Farbkuppler in Gegenwart einer Verbindung der Struktur



R = Aryl, Z = Alkali

erfolgt oder diese zusammen mit den Farbkupplerdispersionen der Gießzusammensetzung zugesetzt wird.

Die Konzentration der reaktivitätserhöhenden Verbindung beträgt 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Farbkupplergehalt.

Die Herstellung der Farbkupplerdispersionen erfolgt vorzugsweise durch mechanische Dispergierung, indem die Farbkuppler in einem Gemisch aus hochsiedenden und niedrigsiedenden Lösungsmitteln gelöst werden und diese Lösung in Gegenwart von Tensiden in Wasser oder in wäßrige Gelatinelösungen dispergiert werden. Als niedrigsiedendes Hilfslösungsmittel findet meist Ethylacetat Anwendung, da es leicht destillativ nach der Dispergierung entfernt werden kann sowie eine Schaumbildung während der Dispergierung wirkungsvoll unterdrückt. Als hochsiedende Lösungsmittel können alle bekannten Verbindungen eingesetzt werden, wie beispielsweise Dibutylphthalat, Dioctylphthalat, Trikresylphosphat, Triphenylphosphat, Diethyllaurylamid oder Oligomere auf der Basis von Acrylestern (DD-PS 114 129) und Butadien (DD-PS 133 476).

Als Tenside eignen sich erfindungsgemäß alle anionenaktiven Verbindungen, die eine ausreichende Stabilität der Dispersionen bewirken und fotografisch inaktiv sind. Beispiele dafür sind in der GB-PS 2 012 980 beschrieben. Es ist weiterhin möglich, auch Tensidgemische aus anionischen und nichtionischen oder die hydrophilen Farbkuppler, wie sie in den DE-OS 1 802 730 und DE-AS 1 547 831 beschrieben sind, als Dispergierhilfsmittel zu verwenden.

Die farbkupplerhaltigen Dispersionen können je nach Verwendung neben den Farbkupplern auch noch fotografisch wirksame Additives, wie beispielsweise Klarhalter, Antioxydationsmittel, UV-Absorptionsmittel u.a. enthalten. Es ist weiterhin möglich, die Reaktivität solcher Dispersionen zu erhöhen, die mehrere Farbkuppler enthalten, wie beispielsweise DIR-Kuppler und Maskenkuppler.

Erfindungsgemäß kann bei der Herstellung von lichtempfindlichen, silberhalogenidhaltigen Aufzeichnungsmaterialien der Zusatz der reaktivitätserhöhenden Verbindung in verschiedenen Verfahrensschritten erfolgen. Die Verbindung kann bei der Dispergierung der zu dispergierenden Phase so wie auch der wäßrigen Phase zugesetzt werden. Es ist weiterhin möglich, daß der Zusatz nach der Dispergierung erfolgt oder diese zusammen mit den Farbkupplerdispersionen vor Beguß der Gießzusammensetzung zugesetzt wird.

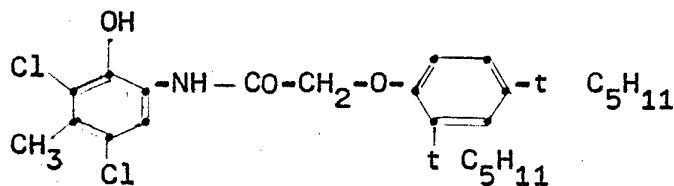
Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß es die Reaktivität der Blaugrün-, Purpur- und Gelbkupplerdispersionen mit dem Entwickleroxydationsprodukt erhöht und eine signifikante Empfindlichkeitsverbesserung bewirkt. Die Stabilität und Viskosität der Dispersionen und der Gießzusammensetzung werden nicht beeinflußt. Ein weiterer Vorteil besteht in einer Erhöhung der Farbstoffausbeute und damit Erhöhung der maximalen Farbdichte ohne daß eine Beeinträchtigung durch Farbschleier auftritt.

Das Verfahren eignet sich zur Herstellung von Positiv-, Negativ- sowie Colorumkehrmaterialien.

Ausführungsbeispiele

B e i s p i e l 1

10 g eines Blaugrünkupplers der Strukturformel



werden in einem Gemisch aus 10 ml Dibutylphthalat und 30 ml Ethylacetat gelöst und mittels Schnellrührwerk 5 Minuten in 100 ml 10 %-ige Gelatine, die 1 g Na-Triisopropyl-naphthalin-sulfonat enthält, bei 60 °C dispergiert. Anschließend wird das Ethylacetat bei 50 °C unter vermindertem Druck abdestilliert. Es wird eine Kupplerdispersion mit einer mittleren Teilchengröße von 0,22,um erhalten.

B e i s p i e l 2

Die Verfahrensweise des Beispiels 1 wird wiederholt, wobei der zu dispergierenden organischen Lösung 0,3 g Natriumtetraphenylboranat zugesetzt werden. Es wird eine Kupplerdispersion mit einer mittleren Teilchengröße von 0,20,um erhalten.

B e i s p i e l 3

Die Verfahrensweise des Beispiels 1 wird wiederholt, wobei der zu dispergierenden organischen Lösung 0,2 g Lithiumtetraphenylboranat zugesetzt werden. Es wird eine Kupplerdispersion mit einer mittleren Teilchengröße von 0,24,um erhalten.

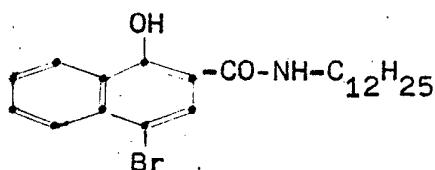
B e i s p i e l 4

Die Verfahrensweise des Beispiels 1 wird wiederholt, wobei der wäßrigen Gelatinelösung 4 ml einer 5 %-igen wäßrigen Natriumtetraphenylboranat-Lösung zugesetzt werden.

Es wird eine Kupplerdispersion mit einer mittleren Teilchengröße von 0,22,um erhalten.

B e i s p i e l 5

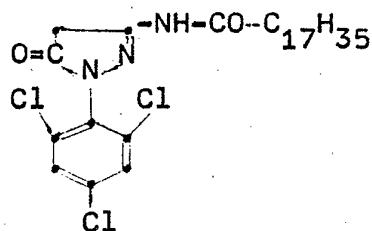
10 g eines Blaugrünkupplers der Strukturformel



und 0,15 g Natriumtetraphenylboranat werden in einem Gemisch aus 7,5 ml Trikresylphosphat und 25 ml Ethylacetat gelöst und analog des Beispiels 1 dispergiert. Es wird eine Kupplerdispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,24,um erhalten.

Beispiel 6

8 g eines Purpurkupplers der Strukturformel



werden in einem Gemisch aus 6 ml Trikresylphosphat, 6 ml Diethyllaurylamid und 40 ml Ethylacetat gelöst und 5 Minuten in 100 ml einer 8 %-igen Gelatinelösung, die 1 g Natriumdodecylsulfat enthält, dispergiert. Nach der Entfernung des Ethylacetates wird eine Kupplerdispersion mit einer mittleren Teilchengröße von 0,18,um erhalten.

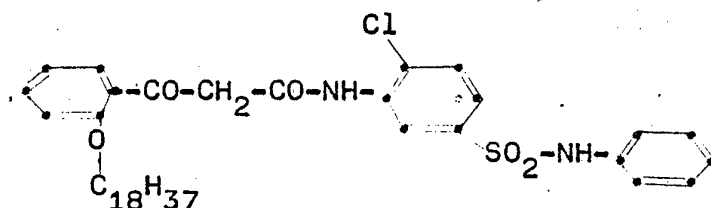
Beispiel 7

Die Verfahrensweise des Beispiels 6 wird wiederholt, wobei der zu dispergierenden Lösung 0,14 g Natriumtetraphenylboranat zugesetzt werden.

Es wird eine Kupplerdispersion mit einer mittleren Teilchengröße von 0,20,um erhalten.

Beispiel 8

10 g eines Gelbkupplers der Strukturformel



werden in einem Gemisch aus 8 ml Dibutylphthalat, 4 ml Trikre-
sylvphosphat und 30 ml Ethylacetat gelöst und analog des Bei-
spieles 1 in 80 ml 8 %-iger Gelatinelösung, die 1,2 g Natrium-
sulfobernsteinsäuredioctylester enthält, dispergiert. Es wird
eine Kupplerdispersion mit einer mittleren Teilchengröße von
0,20 μ m erhalten.

B e i s p i e l 9

Die Verfahrensweise des Beispielles 9 wird wiederholt, wobei
der zu dispergierenden organischen Lösung 0,2 g Natriumtetra-
phenylboranat zugesetzt wird.

Es wird eine Kupplerdispersion mit einer mittleren Teilchen-
größe von 0,21 μ m erhalten.

B e i s p i e l 10

Je 75 g einer Kupplerdispersion, hergestellt nach den Bei-
spielen 1 bis 5 werden mit je 100 g einer Silberhalogenid-
emulsion mit einem Silbergehalt von 25 g pro kg Emulsion und
einem Jodidgehalt von 6 Mol-% gemischt. Dazu wird in
bekannter Weise ein Sensibilisator, ein Stabilisator und
ein Härtungsmittel gegeben und diese Mischung auf einer
Cellulosetriacetatunterlage gegossen.

Anschließend wird nach Trocknung die Probe durch einen Stu-
fenkeil belichtet und nach folgender Vorschrift verarbeitet:

1. Vorbad	10 - 20 sec	27 °C
2. Sprühwässerung	2 sec	27 °C
3. Farbentwicklung	3 min	36 °C
4. Stoppbad	40 sec	27 °C
5. Wässerung	40 sec	27 °C
6. Fixierbad	40 sec	27 °C
7. Wässerung	40 sec	27 °C
8. Bleichbad	1 min	27 °C
9. Wässerung	40 sec	27 °C
10. 2. Fixierbad	40 sec	27 °C
11. Wässerung	1 min	27 °C
12. Stabilisierung	10 sec	27 °C

Vorbad

Borax	($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$)	20 g
Na_2SO_4	(wasserfrei)	100 g
Na OH		1 g

mit Wasser auf 1 l auffüllen

Farbentwickler

Kalkschutzmittel		1 g
Na_2SO_4	(wasserfrei)	4,3 g
Diethyl-3-methyl-p-phenylendiamin-		2,95 g
sulfat		
Na_2CO_3		17,1 g
Na Br		1,7 g
Na OH		0,6 g
H_2SO_4	(7n)	0,6 ml

mit Wasser auf 1 l auffüllen

Stopppbad

H_2SO_4	(7n)	50 ml
-------------------------	------	-------

mit Wasser auf 1 l auffüllen

Fixierbad

Ammoniumthiosulfatlösung	(58 %ig)	100 ml
Na_2SO_3	(wasserfrei)	2,5 g
Na H SO_4	(wasserfrei)	10,3 g

mit Wasser auf 1 l auffüllen

Bleichbad

Kaliumferrocyanid	(wasserfrei)	30 g
Na Br	(wasserfrei)	17,7 g

mit Wasser auf 1 l auffüllen

Stabilisator

Formalin	15 ml
----------	-------

mit Wasser auf 1 l auffüllen

Es werden folgende fotografische Eigenschaften erhalten:

D ispersion nach Beispiel	Empfindlichkeit %	Gradation	D _{min}	D _{max}
1	100	2,4	0,28	2,6
2	124	3,2	0,26	3,2
3	135	3,1	0,26	3,1
4	120	3,2	0,25	3,2
5	130	3,4	0,28	3,3

B e i s p i e l 11

Je 70 g der Purpurkupplerdispersionen, hergestellt nach den Beispielen 6 und 7, werden entsprechend des Beispielles 10, auf eine Cellulosetriacetatunterlage gegossen und analog belichtet und verarbeitet.

Folgende fotografische Eigenschaften werden erhalten:

Dispersion nach Beispiel	Empfindlichkeit %	Gradation	D _{min}	D _{max}
6	100	2,4	0,24	2,6
7	118	3,1	0,24	3,1

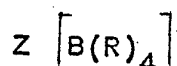
B e i s p i e l 12

Je 130 g Gelbkupplerdispersionen aus den Beispielen 8 und 9 werden mit 100 g Silberchloridemulsion, die 38 g Silber und 85 g Gelatine pro kg Emulsion enthält, gemischt und mit einem Stabilisator und einem Härtungsmittel in bekannter Weise versehen und entsprechend des Beispielles 10 begossen, belichtet und verarbeitet. Es werden folgende fotografisch Eigenschaften erhalten:

Dispersion nach Beispiel	Empfindlichkeit %	Gradation	D _{min}	D _{max}
8	100	2,4	0,26	2,7
9	120	2,9	0,27	3,4

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Erhöhung der Reaktivität von Farbkupplerdispersionen,
gekennzeichnet dadurch,
daß die Dispergierung der Farbkuppler in Gegenwart einer Verbindung der Struktur



R = Aryl, Z = Alkali

erfolgt oder diese zusammen mit den Farbkupplerdispersionen der Gießzusammensetzung zugesetzt wird.

2. Verfahren zur Erhöhung der Reaktivität von Farbkupplerdispersionen nach Punkt 1,
gekennzeichnet dadurch,
daß die reaktivitätserhöhende Verbindung in einer Konzentration von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den dispergierten Farbkuppler, eingesetzt wird.
3. Verfahren zur Erhöhung der Reaktivität von Farbkupplerdispersionen nach Punkt 1 bis 2,
gekennzeichnet dadurch,
daß als reaktivitätserhöhende Verbindung Natriumtetraphenylboranat verwendet wird.
4. Verfahren zur Erhöhung der Reaktivität von Farbkupplerdispersionen nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die reaktivitätserhöhende Verbindung bei der Dispergierung der zu dispergierenden organischen Phase zugesetzt wird.