

**Wirtschaftspatent**

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

203 160Int.Cl.³

3(51)

G 03 C 1/06**G 03 C 7/32****AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

21) WP G 03 C/ 2372 438

(22) 08.02.82

(44) 12.10.83

71) siehe (72)

72) KUHNERT, LOTHAR, DR. RER. NAT., DIPL.-CHEM.; DILCHER, HERBERT, DR. RER. NAT., DIPL.-CHEM.; ROTH, CHRISTOPH, DR. RER. NAT., DIPL.-CHEM.; KUHRT, ANGELA, DIPL.-CHEM.; DD; HOPPE, RENATE; DD;

73) siehe (72)

74) ADW DER DDR, ZI FUER PHYSIKALISCHE CHEMIE PATENTBUERO 1199 BERLIN RUDOWER CHAUSSEE 5

54) VERFAHREN ZUM EINBRINGEN VON HYDROPHOBEN FOTOGRAFISCHEN ZUSATZEN

57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Einbringen von hydrophoben fotografischen Zusätzen, insbesondere von Farbkupplern in wäßrige Medien unter Anwendung von hochsiedenden organischen Lösungsmitteln. Das Ziel der Erfindung besteht in der Entwicklung eines verbesserten Verfahrens zur Einbringung von wasserunlöslichen fotografischen Zusätzen, insbesondere von hydrophoben Farbkupplern, in Gelatine oder andere hydrophile Bindemittel. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Verbesserung durch Anwendung von neuen hochsiedenden Lösungsmitteln zu erreichen. Erfindungsgemäß wird das dadurch erreicht, daß als hochsiedendes Lösungsmittel substituierte Piperidin-2-one der Struktur (siehe Formel) verwendet werden. Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der größeren Stabilität der Dispersionen und der guten Verträglichkeit mit dem Bindemittel. Formel

Berlin, den 10. 12. 1981

251/4493/111

Erfinder

Dr. L. Kuhnert
Dr. H. Dilcher
Dr. C. Roth
A. Kuhrt
R. Hoppe

Verfahren zum Einbringen von hydrophoben fotografischen
Zusätzen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Einbringen von hydrophoben fotografischen Zusätzen, insbesondere von Farbkupplern, in wäßrige Medien unter Anwendung von hochsiedenden organischen Lösungsmitteln.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei der Herstellung von silberhalogenidhaltigen Colormaterialien werden verschiedene fotografische Zusätze zu einer hydrophilen kolloidalen Lösung zugesetzt. Solche Zusätze können Farbkuppler, Stabilisatoren u. a. sein. Da jedoch eine Vielzahl der Zusätze wasserunlöslich ist, werden diese in organischen Lösungsmitteln gelöst und diese Lösungen in wäßrigen Medien emulgiert. Als Lösungsmittel dienen vorwiegend hochsiedende organische Substanzen, denen Dispergierhilfsmittel und gegebenenfalls niedrigsiedende Hilfslösungsmittel zuge-

setzt werden können. An die hierbei verwendeten hochsiedenden Lösungsmittel werden eine Reihe von Anforderungen gestellt, wie z. B. :

- gutes Lösevermögen für die fotografischen Zusätze und im Falle von Farbkupplern auch für die gebildeten Bildfarbstoffe;
- gute Verträglichkeit mit der Gelatine;
- keine negative Beeinflussung der fotografischen Daten.

Es sind zahlreiche hochsiedende organische Lösungsmittel, insbesondere für die Dispergierung von Farbkupplern, bekannt. So werden nach US-Pat.-2 322 027 Phthalsäureester oder Phosphorsäureester verwendet. Bekannt sind weiterhin Benzoesäureester (DE-OS-2 629 842), hochsiedende Formamide (US-Pat.-2 991 177) oder Dibutyl-laurylamid (US-Pat.-2 533 514). Diese bekannten Verfahren sind aber mit einer Reihe von Nachteilen behaftet. So verhindern die genannten Lösungsmittel die Kristallisation der fotografischen Zusätze nur ungenügend. Dies führt zu Dispersionsinstabilitäten und damit zu begrenzter Lagerzeit. Es werden Auskristallisationen und Eintrübungen beobachtet. Bei Anwendung von höheren Konzentrationen an hochsiedenden Lösungsmitteln beobachtet man dagegen oft Unverträglichkeiten mit dem Bindemittel Gelatine oder eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften.

Ziel der Erfindung

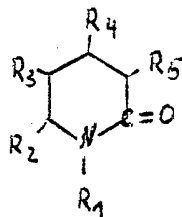
Ziel der Erfindung ist ein verbessertes Verfahren zum Einbringen von hydrophoben fotografischen Zusätzen, insbesondere von hydrophoben Farbkupplern, in Gelatine oder andere hydrophile Bindemittel, mit dem lagerstabile Dispersionen hergestellt werden können und trübungsfreie fotografische Schichten erhalten werden.

Aufgabe der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Verbesserung durch Anwendung von neuen hochsiedenden Lösungsmitteln zu erreichen.

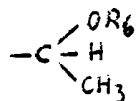
Merkmale der Erfindung

Erfindungsgemäß wird das dadurch erreicht, daß mindestens ein hochsiedendes organisches Lösungsmittel der Formel



eingesetzt wird, wobei R₁ für eine Alkylgruppe mit vier bis sechzehn Kohlenstoffatomen, eine mit Chlor oder Dimethylamino substituierte Alkylgruppe mit

vier bis sechzehn Kohlenstoffatomen, eine Acylgruppe mit vier bis zwölf Kohlenstoffatomen oder alkoxy-substituierte Alkylgruppe der Struktur



steht, wobei R₆ eine Alkylgruppe mit zwei bis zehn Kohlenstoffatomen bedeutet. R₂ bis R₅ stehen für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe. Beispiele für derartige erfindungsgemäß einsetzbare Lösungsmittel sind:

- 1-Hexyl-piperidin-2-on
- 1-Octyl-piperidin-2-on
- 1-Hexyl-3-methyl-piperidin-2-on
- 1-Hexyl-4-methyl-piperidin-2-on
- 1-Hexanoyl-piperidin-2-on
- 1-(6-Chlorhexyl)-piperidin-2-on
- 1-(1-Butoxyethyl)-piperidin-2-on
- 1-(1-Butoxyethyl)-3-methyl-piperidin-2-on
- 1-Hexyl-5-methyl-piperidin-2-on
- 1-Hexyl-6-methyl-piperidin-2-on

Die Darstellung der substituierten Piperidin-2-one erfolgt nach bekannten Verfahren durch Alkylierung bzw. Acylierung von Pyridin-2-onen und anschließende Hydrierung oder durch Alkylierung von Pyridinen und anschließende Oxydation zu entsprechenden Pyridin-2-onen und nachfolgende Hydrierung. Die in die fotografische Begießlösung einzubringenden Zusätze werden in den oben beschriebenen Lösungsmitteln gelöst und diese Lösung in der wäßrigen Phase dispergiert. Bezogen auf die fotografischen Zusätze werden dabei 25 bis 200 % an hochsiedenden organischen Lösungsmitteln verwendet. Weiterhin können Gemische aus den erfindungsgemäßen Verbin-

dungen oder Gemische mit bekannten Hochsiedern wie Dibutylphthalat oder Trikresylphosphat eingesetzt werden. Es ist vorteilhaft, zusätzlich niedrigsiedende Hilfslösungsmittel, die nach der Dispergierung destillativ entfernt werden, zu verwenden. Als solche eignen sich Methylenchlorid, Äthylacetat oder Chloroform. Auch Polymere oder Oligomere können der zu dispergierenden Lösung zugesetzt werden. Als Dispergierhilfsmittel werden in bekannter Weise anionenaktive oder nichtionische Tenside oder Gemische derselben eingesetzt. Die Tenside können dabei sowohl in der wäßrigen, als auch in der organischen Phase oder in beiden Phasen eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind:

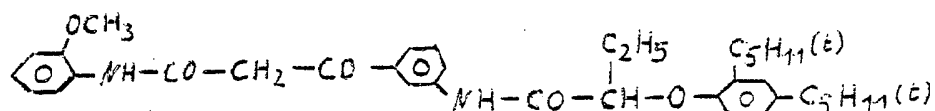
Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkylnaphthalinsulfonate, Alkylsulfate, Alkylphenolpolyäthylenglykoläther, Di-alkylbernsteinsäureglyceride. Als Schutzkolloid wird vor allem Gelatine verwendet. Es können aber auch andere bekannte synthetische Schutzkolloide wie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylamid oder deren Gemische mit Gelatine eingesetzt werden.

Vorteilhaft ist das erfindungsgemäße Verfahren bei der Dispergierung von Farbkupplern anzuwenden, die sich in anderen bekannten Hochsiedern nur schwierig oder gar nicht lösen. Es entstehen stabilere Dispersionen, die sich durch eine gute Verträglichkeit mit dem hydrophilen Bindemittel auszeichnen, und keine negative Beeinflussung der fotografischen Eigenschaften bei der Hochtemperaturverarbeitung zeigen.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1:

10 g eines fotografischen Gelbkupplers der Formel:

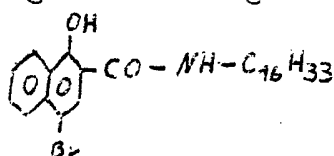


werden in einem Gemisch aus 40 ml Äthylacetat und 8 ml 1-Octylpiperidin-2-on bei 60° C gelöst. Die Lösung wird mittels

eines hochtourigen Schnellrührwerks mit 110 ml 5 %iger Gelatinelösung und 30 ml 4 %iger Natriumdodecylsulfatlösung vermischt und vier Minuten bei 60° C homogenisiert. Anschließend wird bei 50° C im Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck das Äthylacetat entfernt und die erhaltene Dispersion bei 5° C gelagert. Man erhält eine Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,12 µm, die nach sechs Monaten Lagerzeit keine Neigung zur Auskristallisation zeigt.

Beispiel 2:

20 g eines Blaugrünkupplers der Formel:



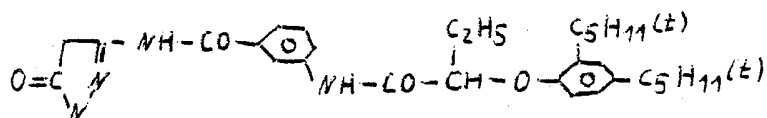
werden wie in Beispiel 1 mit folgender Rezeptur dispergiert:

70 ml Äthylacetat, 20 ml 1-Hexanoylpiperidin-2-on, 160 ml 11 %iger Gelatinelösung und 50 ml 4 %iger Lösung von Natriumisobutyl-naphthalinsulfonat,

Es wird eine Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,10 µm erhalten, die nach sechs Monaten Lagerzeit keine Auskristallisation zeigt.

Beispiel 3:

10 g eines Purpurkupplers der Formel:



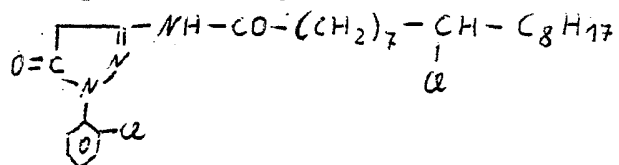
werden analog Beispiel 1 mit folgender Rezeptur dispergiert:

50 ml Äthylacetat, 8 ml 1-Hexyl-5-methyl-piperidin-2-on, 100 ml 8,5 %ige Gelatinelösung, 40 ml 4 %ige Lösung von Natriumdecylbenzolsulfonat.

Es wird eine Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,14 µm erhalten, die nach sechs Monaten Lagerzeit keine Kristallisationsneigung zeigt.

Beispiel 4:

20 g eines Purpurkupplers der Formel:



werden analog Beispiel 1 nach folgender Rezeptur dispergiert:

80 ml Äthylacetat, 10 ml 1-Hexylpiperidin-2-on, 10 ml Tri-kresylphosphat, 250 ml 8 %ige Gelatinelösung, 70 ml 4 %ige Lösung von Diisobutenylbernsteinsäuremonomethylglycerid. Es wird eine Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von $0,11 \mu\text{m}$ erhalten, die nach sechs Monaten Lagerzeit keinerlei Kristallisationsneigung zeigt.

Beispiel 5:

Auf eine Cellulosetriacetatunterlage wird in bekannter Weise eine Gießzusammensetzung, bestehend aus 100 g einer rot-empfindlichen Chlor-Brom-Silber-Emulsion, die auf 1 kg Emulsion, 80 g Gelatine, 30 g Silber in Form von Halogenid, 3 mg Rotsensibilisator Rr 1953 (Bios Final Rep. 721, 10 (1946)), einen Stabilisator, ein Härtemittel, ein Netzmittel sowie 130 g einer entsprechend den Beispielen 1 bis 4 hergestellten Kupplerdispersionen aufgebracht. Nach konventioneller Tankentwicklung von 11 min bei 20°C und 3 min bei 36°C werden die in Tabelle 1 und 2 zusammengefaßten fotografischen Parameter erhalten.

Tabelle 1 - Entwicklung 11 min bei 20°C
Material nach Beispiel

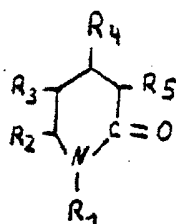
	Vergleich	1	2	3	4
rel. Empfindlichkeit (%)	100	100	105	100	105
Gradation	3,9	3,9	4,0	4,1	3,9
D_{min}	0,13	0,12	0,12	0,10	0,10

Tabelle 2 - Entwicklung 3 min bei 36° C
 Material nach Beispiel

	Vergleich	1	2	3	4
rel. Empfindlich- keit (%)	100	110	110	105	105
Gradation	3,7	3,7	3,8	3,8	3,9
D _{min}	0,19	0,14	0,12	0,12	0,14

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zum Einbringen von hydrophoben fotografischen Zusätzen in eine hydrophile Kolloidschicht, wobei die Zusätze in einem organischen, mit Wasser nicht völlig mischbaren Lösungsmittel gelöst und anschließend im wäßrigen Medium dispergiert werden, gekennzeichnet dadurch, daß mindestens ein hochsiedendes Lösungsmittel der allgemeinen Formel:



einggebracht wird, worin R₁ für eine Alkylgruppe mit vier bis sechzehn Kohlenstoffatomen, oder eine mit Chlor oder Dimethylamino

- substituierte Alkylgruppe mit vier bis sechzehn Kohlenstoffatomen oder eine Acylgruppe mit vier bis zwölf Kohlenstoffatomen oder eine alkyoxysubstituierte Alkylgruppe der Struktur $\begin{matrix} \text{OR}_6 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ steht, wobei R₆ eine Alkylgruppe mit zwei bis zehn Kohlenstoffatomen bedeutet und R₂, R₃, R₄, R₅ für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe verwendet wird.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das hochsiedende Lösungsmittel in einer Menge von 25 bis 200 %, bezogen auf den einzubringenden fotografischen Zusatz eingebracht wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die hochsiedenden Lösungsmittel im Gemisch mit anderen hoch- oder niedrigsiedenden Lösungsmitteln eingesetzt werden.