



**Wirtschaftspatent**

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes  
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

**160 619**

Int.Cl.<sup>3</sup> 3(51) G 03 C 1/06  
G 03 C 7/26

**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 03 C/ 2310 851 (22) 24.06.81 (44) 23.11.83

(71) VEB FILMFABRIK WOLFEN, WOLFEN; DD;  
(72) SEIFERT, ARNDT, DR. DIPL.-CHEM.; KROHA, WALTER, DIPL.-CHEM.; ROTH, CHRISTOPH, DR. DIPL.-CHEM.;  
PLASCHNICK, DIETER, DIPL.-CHEM.; DD;  
(73) siehe (72)  
(74) VIKTORIA PRELL, VEB FILMFABRIK WOLFEN, 4440 WOLFEN, RUDI-ARNDT-STR. 13

**(54) VERFAHREN ZUM EINBRINGEN FOTOGRAFISCHER ZUSÄTZE**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Einbringen fotografischer Zusätze, wie z. B. Farbkuppler, Antioxidationsmittel sowie Antifarbschleiermittel, in wäßrige Medien. Ziel und Aufgabe der Erfindung sind, neue Dispergiermittel anzugeben, die durch ihre ausgezeichneten Eigenschaften die Herstellung feinteiliger Dispersionen der fotografischen Zusätze erlauben, wobei ein wesentlicher Teil der zur Dispergierung notwendigen Energie vom System selbst aufgebracht wird. Dieses wird dadurch gelöst, daß die fotografischen Zusätze in die wäßrigen Medien in Anwesenheit von mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formeln I und/oder II und/oder III oder zusammen mit für diese Zwecke bekannten Tensiden eingebracht werden. Der Vorteil der Erfindung besteht darin, feinteilige stabile Dispersionen der fotografischen Zusätze mit kleinen Mengen der erfindungsgemäßen Verbindungen ohne Einsatz von Hochgeschwindigkeitsmischgeräten und niedrigsiedenden Lösungsmitteln zu erhalten. Formeln I bis III

VEB Filmfabrik Wolfen  
Stammbetrieb des  
VEB Fotochemisches Kombinat Wolfen

Wolfen, den 9. 4. 81  
PN 888 Bu/Br

Dr. Seifert, Arndt  
DC. Kroha, Walter  
DC. Plaschnick, Dieter  
Dr. Roth, Christoph

Int.Cl.<sup>3</sup>: G 03 C 7/2  
1/C

## Verfahren zum Einbringen fotografischer Zusätze

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Einbringen fotografischer Zusätze, wie z.B. Farbkuppler, Antioxidationsmittel sowie Antifarbschl eiermittel, in wäßrige Medien.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Ein wesentlicher Schritt bei der Fertigung fotografischer Materialien ist die Einbringung der fotografischen Zusätze in wäßrige Medien. Die dabei erhaltene Teilchengrößenverteilung und Trübung der aus den Dispergaten vergossenen Schichten beeinflussen die fotografischen Eigenschaften dieser Materialien.

Die Dispergierung der fotografischen Zusätze erfolgt im allgemeinen durch einen hohen mechanischen Energieeintrag, z.B. durch hochtouriges Rühren mit Rührern spezieller Bauart oder Einwirkung von Ultraschall, nachdem zuvor die fotografischen Zusätze in der Regel in organischen Lösungsmitteln gelöst wurden. Wichtig für die Herstellung stabiler Dispergate der fotografischen Zusätze ist die Wahl geeigneter Dispergiermittel.

In der Patentliteratur werden z.B. folgende Dispergiermittel zur Einbringung fotografischer Zusätze in wäßrige Lösungen zur Herstellung von fotografischem Silberhalogenidmaterial beschrieben:

Polyoxyethylenglykolether mit verzweigt-kettiger Alkylgruppe (DE-PS 1009923),

Kombinationen eines nichtionischen oberflächenaktiven Mittels, welches Polyoxypropylen-Einheiten mit einer Molekularmasse von größer als 500 und Polyoxyethylen-Einheiten enthält und eines anionischen oberflächenaktiven Mittels, welches eine  $-OSO_3M-$  oder  $-SO_3M-$  Gruppe, worin M ein einwertiges Kation darstellt und eine hydrophobe Gruppe enthält

(DE-OS 22 41 567),

Verwendung einer Kombination einer anionischen, oberflächenaktiven Substanz, die eine Sulfogruppe und einen hydrophoben Rest von 8 - 30 C-Atomen aufweist und eines nichtionischen, oberflächenaktiven Anhydrohexits, das im Molekül mit höchstens zwei Fettsäureresten, die 10 - 20 C-Atome aufweisen, verestert ist

(DE-AS 1942 873),

Einsatz von ethoxylierten Verbindungen nach

DE-OS 21 33 869

Kombination aus mindestens zwei oberflächenaktiven Mitteln (DE-OS 24 48 597).

In der DE-OS 24 36 185 wird auf den Einsatz der Natrium- und Kalium-Salze von Phosphorsäure-mono- und di-alkylestern mit einer C-Kette  $> 7$ , als zusätzliches Dispergiermittel zum beanspruchten oberflächenaktiven Polymerisat zur Herstellung von Silberhalogenid - Entwicklerdispersionen hingewiesen. Zur Herstellung von Dispersionen der in der DE-OS 2909 402 beanspruchten Phosphorsäure-tri-ester-Kupplerlösungsmittel, wird unter anderem die Verwendung von nichtionogenen Polyoxyethylen-alkylphosphorsäureestern angegeben.

Die bekannten Verfahren weisen jedoch verschiedene Mängel auf:

- ungenügende Stabilität der Dispergate, so z.B.  
DE-OS 2909402
- zu große Teilchengrößen zwischen 0,3 - 3,  $\mu$ m (z.B. nach der  
DE-OS 2930 392)
- nicht zufriedenstellende Trübungswerte der aus den Disper-  
gaten hergestellten Filme
- Einsatz großer Mengen an Lösungsmitteln und chemischen  
Stoffen zur Dispergierung und Stabilisierung der fotogra-  
fischen Zusätze
- Verwendung von niedrigsiedenden Hilfslösungsmitteln
- Notwendigkeit des Einsatzes von Hochgeschwindigkeitsmisch-  
bzw. Ultraschallgeräten, da nur derartige Geräte, die für  
eine Dispergierung erforderlichen hohen Scherkräfte erzeugen.  
Bei Verwendung von niedrigtourigen Rührgeräten, die keine  
oder nur geringe Scherkräfte entwickeln, erhält man nach  
diesen Verfahren im allgemeinen keine Dispergate, insta-  
bile und/oder Dispergate mit sehr großen Teilchen.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zum Einbringen von fotografischen Zusätzen in wäßrige Lösungen, das die Nachteile der bekannten Verfahren, z.B. ungenügende Stabilität der Dispergate, Ausfall der fotografischen Zusätze aus den Lösungen, zu große Teilchengrößen, Notwendigkeit des Einsatzes von Hochgeschwindigkeitsmischgeräten und großen Mengen an Dispergiermitteln und die Verwendung niedrigsiedender Lösungsmittel vermeidet.

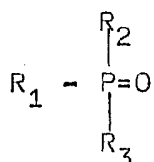
# Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Dispergiermittel anzugeben, die durch ihre ausgezeichneten Eigenschaften die Herstellung feinteiliger Dispersionen der fotografischen Zusätze erlauben, wobei ein wesentlicher Teil der zur Dispergierung notwendigen Energie vom System selbst aufgebracht wird.

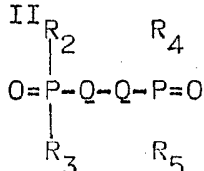
Weiterhin sollen die Dispergiermittel mit dazu beitragen, das Ausfallen der fotografischen Zusätze zu verhindern.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das Verfahren zum Einbringen von fotografischen Zusätzen in wäßrige Medien zur Herstellung von Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial gegebenenfalls in Gegenwart von Lösungsmitteln für die Zusätze so durchgeführt wird, daß die fotografischen Zusätze in die wäßrigen Medien in Anwesenheit von mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formeln I und/oder II und/oder III

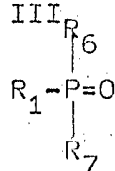
I



II



III



in der

R<sub>1</sub>

gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, oder heterocyclische Reste

R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>

gleich oder verschieden

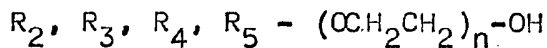
-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH, -(OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-OH

mit n = 1-50

- OH, -OR<sub>1</sub>

- OM mit M = anorganisches oder organisches Kation,

wobei mindestens einer der Substituenten



oder  $-(OCH_2CH_2CH_2)_n-OH$  ist

Q

-  $CH_2$  - oder



$R_6$

-OH, -OM mit M = anorganisches oder organisches Kation

$R_7$

O  $R_1, R_6$

bedeuten

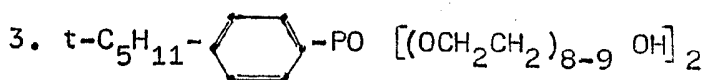
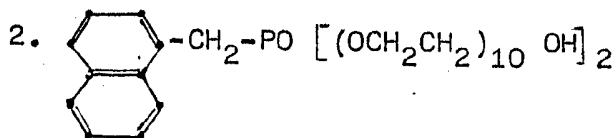
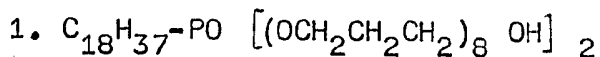
und die Verbindungen der allgemeinen Formel III

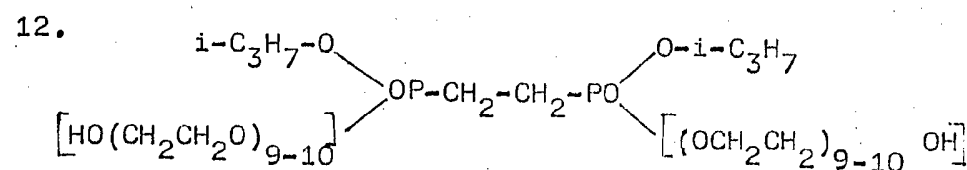
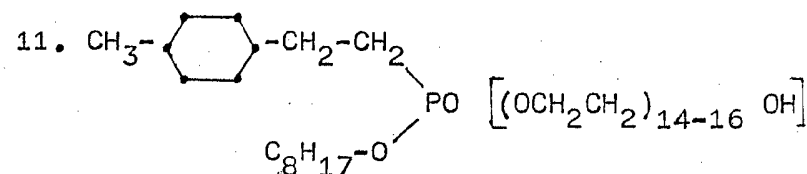
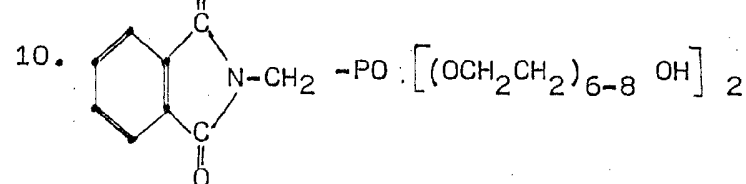
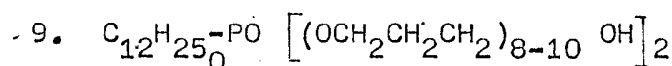
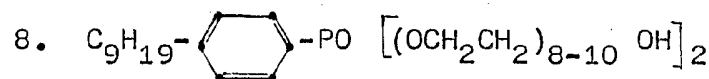
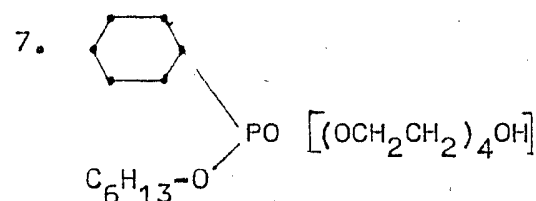
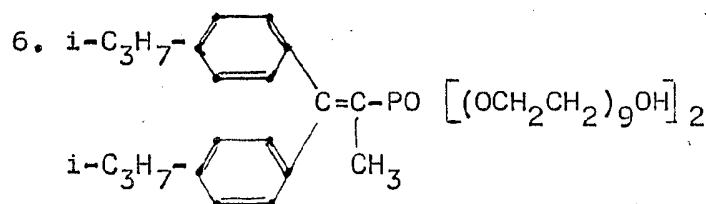
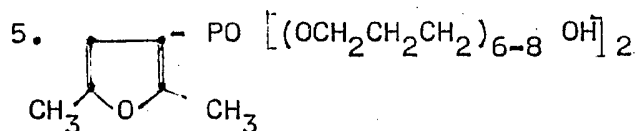
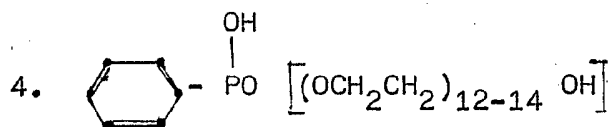
mindestens eine C-Kette von mindestens 8 C-Atomen aufweisen, die gegebenenfalls einen Ring bilden,

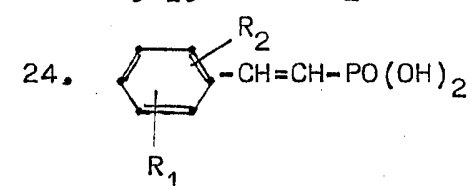
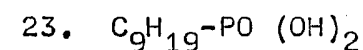
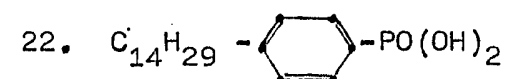
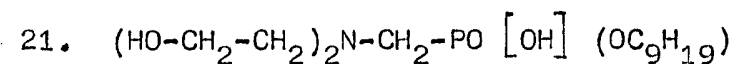
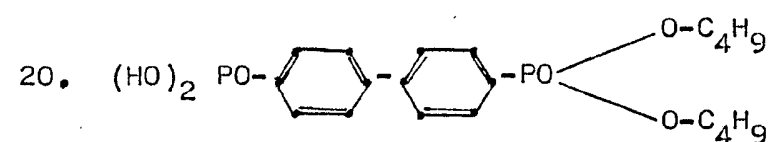
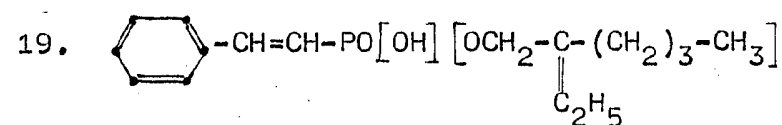
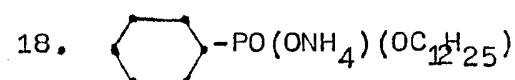
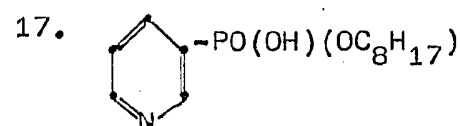
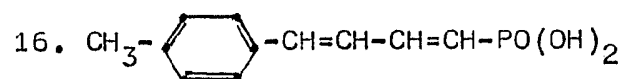
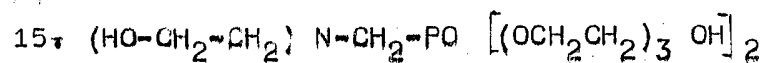
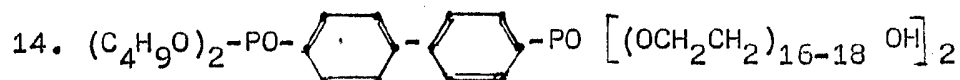
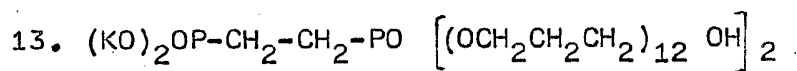
eingebracht werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich nach bekannten Verfahren, wie sie z.B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie (Herausgeber E. Müller); Bd. XII/1, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963 oder G.M. Kosolapoff, The synthesis of phosphonic and phosphinic acids, Organic Reactions Vol. VI, John Wiley and Sons, New York 1951 oder in M.J. Schick, Nonionic surfactants, Vol. 1, Verlag Marcel Dekker, New York 1967 angeführt sind, herstellen.

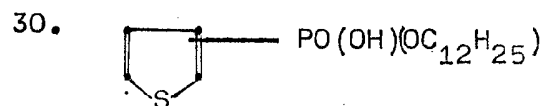
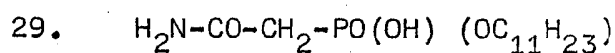
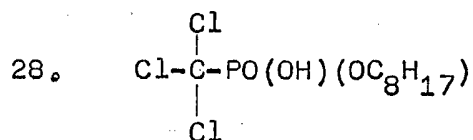
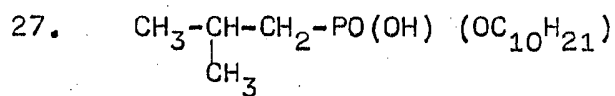
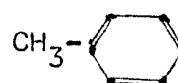
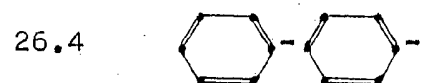
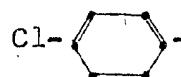
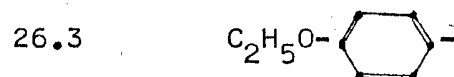
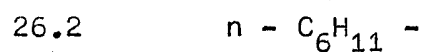
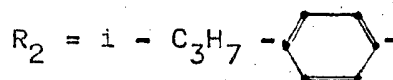
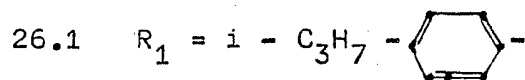
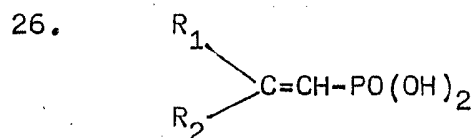
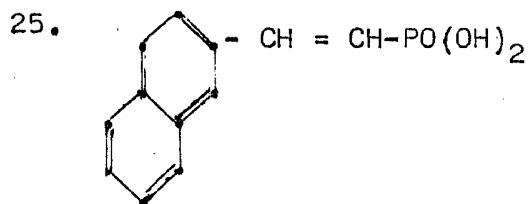
Beispiele für die erfindungsgemäßen Verbindungen sind:







- 24.1  $R_1 = H$   $R_2 = t - C_5H_{11} -$  (4-Stellung)  
 24.2  $R_1 = n - C_4H_9$   $R_2 = n - C_4H_9 -$  (4-Stellung)  
 24.3  $R_1 = H$   $R_2 = H$



31.   $-PO(OH)(OC_{17}H_{33})$
32.  $(HO)_2-PO-CH_2-\underset{\substack{| \\ C_4H_9}}{N}-(CH_2)_3-\underset{\substack{| \\ C_4H_9}}{N}-CH_2-PO(OC_8H_{17})_2$
33.   $-NH-(CH_2)_3-PO(OH)(OC_9H_{19})$

Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden entsprechend ihrer Löslichkeit in der organischen und/oder wäßrigen Phase eingesetzt.

Als hochsiedende Lösungsmittel eignen sich die im allgemeinen zur Herstellung fotografischer Dispersionen eingesetzten, z.B. Phthalsäure-, Adipinsäure-, Fettsäureester, insbesondere aber Phosphorsäureester, wie Tri-aryl-phosphate, Tri-alkyl-phosphate, Tri-cycloalkyl-phosphate und Phosphonsäureester.

Zur Herstellung von Dispersionen fotografischer Zusätze nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind mehrere Varianten möglich, z.B.

- Lösen der fotografischen Zusätze in hochsiedenden Lösungsmitteln und dispergieren in ein hydrophiles Medium.
- Dispergieren einer Schmelze der fotografischen Zusätze.  
In diesen Fällen ist es möglich, die Menge an hochsiedenden Lösungsmitteln stark zu verringern oder völlig auf hochsiedende Lösungsmittel zu verzichten.

Obwohl es gerade ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, auf niedrigsiedende Hilfslösungsmittel verzichten zu können, ist es natürlich auch möglich, mit hoch- und niedrigsiedenden oder nur niedrigsiedenden Lösungsmittel zu arbeiten.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß ein Einsatz von hochtourigen Rührgeräten mit großer Scherkräfteerzeugung nicht notwendig ist. Ein Einsatz dieser Geräte hat jedoch keine Nachteile für die Qualität der Dispergate.

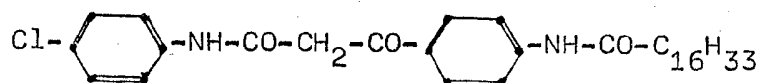
Die Stabilität der Dispergate ist besonders groß, die Teil-

chengrößen sind kleiner, wenn Gemische der erfindungsgemäßen Verbindungen oder Gemische der erfindungsgemäßen Verbindungen mit für diese Zwecke bekannten Dispergiermitteln eingesetzt werden. Die Mengen der eingesetzten erfindungsgemäßen Verbindungen liegen zwischen 3 und 25 %, bezogen auf die Masse der zu dispergierenden fotografischen Zusätze. Weitere Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind, daß trotz des Einsatzes vergleichsweise geringerer Mengen der erfindungsgemäßen Verbindungen ein Wiederausfällen der fotografischen Zusätze aus ihren Lösungen bzw. Dispergaten vermieden werden kann, daß die durchschnittlichen Teilchengrößen ohne Anwendung von hochtourigen Rührgeräten  $0,20 \mu$  sind. Es hat sich gezeigt, daß die durch Anwendung der Erfindung bewirkten Effekte zum Teil durch Zusatz von Basen zur wäßrigen Phase gesteigert werden können. Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeigen eine gute Verträglichkeit mit den üblicherweise eingesetzten schichtbildenden Stoffen, wie Gelatine und synthetische Polymere und beeinflussen die fotografischen Eigenschaften der Dispergate nicht negativ.

#### Ausführungsbeispiele

##### Beispiel 1

4,0 g eines fotografischen Gelbkupplers der Formel

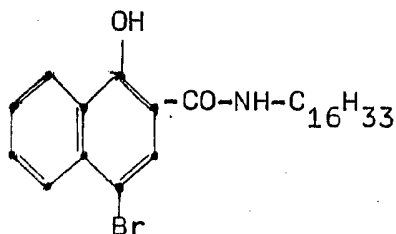


werden in 4,0 ml Tri-hexyl-phosphat, 0,40 g der Verbindung 8 und 0,40 g der Verbindung 9 gelöst und in 35 ml einer wäßrigen 10 %igen Gelatinelösung unter Verwendung eines niedrigtourigen Rührwerkes 15 Minuten bei  $75^\circ$  dispergiert.

Das Dispergat, auf eine transparente Unterlage aufgetragen und getrocknet, ergibt klare Schichten. Die durchschnittliche Teilchengröße beträgt  $0,18 \mu$  (elektronenmikroskopische Aufnahme).

### Beispiel 2

20,0 g eines fotografischen Blaugrünkupplers der Formel

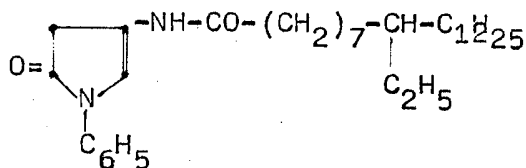


werden in 15,0 ml Phthalsäuredi- n-butylester, 3,0 ml Adipin-säuredi-butylester, 1,0 g Verbindung 1 und 0,32 g Natrium-dodecylbenzolsulfonsäure gelöst und in 40 ml einer wäßrigen alkalischen Lösung vom pH 11,5 bei 70°C 10 Minuten mit einem niedrigtourigen Rührwerk dispergiert und anschließend in 80,0 ml einer 20 %-igen Gelatinelösung eingerührt. Das Dispergat liefert nach dem Trocknen klare Schichten. Die durchschnittliche Teilchengröße beträgt 0,10 µm.

Das Dispergat kann sofort oder später in flüssiger Form einer fotografischen Silberhalogenidemulsion beigemischt werden.

### Beispiel 3

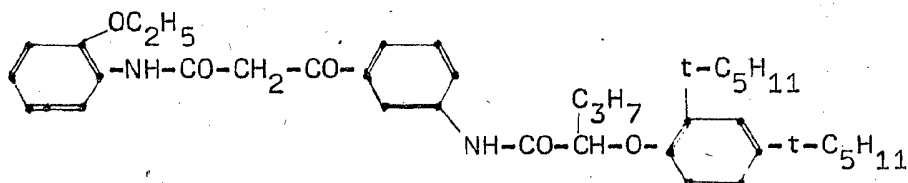
10,0 g eines fotografischen Purpurkupplers der allgemeinen Formel



werden in 8,0 ml Benzylalkohol und 2,0 ml Tri-iso-butylphosphat und 0,80 g der Verbindung 5 gelöst. Die Lösung wird bei 70°C in 20 ml Wasser, das 0,50 g Gelatine und 0,20 g der Verbindung 13 enthält, 15 Minuten mit einem niedrigtourigen Rührer dispergiert und anschließend werden 40 ml einer 25 %-igen Gelatinelösung eingerührt. Nach dem Trocknen des Dispergats erhält man eine klare Schicht. Die durchschnittliche Teilchengröße beträgt 0,14 µm.

#### Beispiel 4

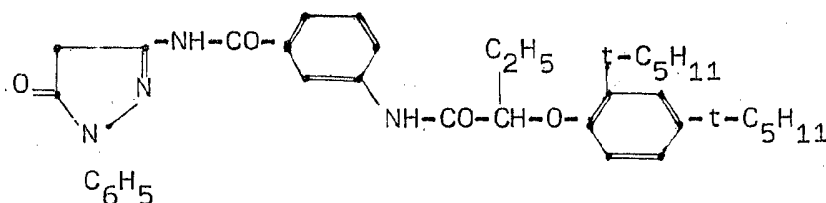
5,0 g eines fotografischen Gelbkupplers der Formel



werden in 4,0 ml Hexan-1-phosphonsäure-di-t-amylester, 0,32 g der Verbindung 3 und 0,05 g des Kaliumsalzes von Octadecyl-dihydrogen-Phosphat gelöst und in 30 ml einer 10 %-igen wäßrigen Gelatinelösung bei 65 °C mit einem niedrigtourigen Rührer 15 Minuten dispergiert. Das Dispergat ergibt klare Schichten. Die durchschnittliche Teilchengröße beträgt 0,09 µm.

#### Beispiel 5

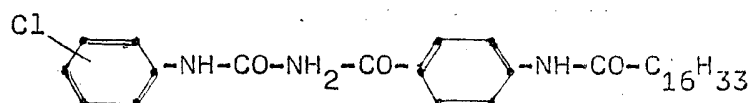
2,0 g eines fotografischen Kupplers der Formel



werden in 2,0 ml Tri-cresyl-phosphat, 0,13 g der Verbindung 15 und 0,06 g Nonyl-phenyl-di-hydrogenphosphat gelöst und bei 70°C in 20,0 ml wäßrige 10 %-ige Gelatinelösung 20 Minuten dispergiert. Das Dispergat ergibt klare Schichten. Die durchschnittliche Teilchengröße beträgt 0,11 µm

#### Beispiel 6

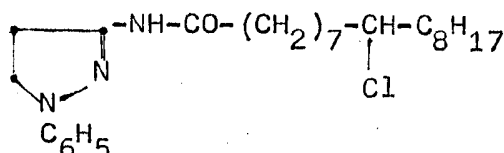
4,0 g eines fotografischen Gelbkupplers der Formel



werden in 4,0 ml Tri-n-butylphosphat, 0,60 g der Verbindung 23 und 0,16 g der Verbindung 22 gelöst und bei 70°C unter Verwendung eines niedrigtourigen Rührwerks 10 Minuten in 35 ml einer 10 %-igen wäßrigen Gelatinelösung vom pH 12 dispergiert. Das Dispergat ergibt klare Schichten beim Auftragen auf eine transparente Unterlage und Trocknenlassen an der Luft. Die durchschnittliche Teilchengröße beträgt 0,15 µm.

#### Beispiel 7

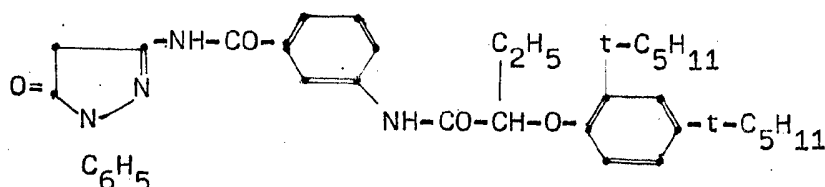
4,0 g eines fotografischen Purpurkupplers der Formel



werden in 1,0 ml Cyclohexanol, 3,0 ml Trikresylphosphat, 0,20 g ethoxyliertem Nonylphenol mit 9 - 10 EO-Gruppen und 0,10 g Verbindung 26.1 gelöst und in 15,0 ml Wasser, die 1,5 g Gelatine enthalten, bei 80°C unter Verwendung eines niedrigtourigen Laborrührwerkes 15 Minuten dispergiert. Das Dispergat ergibt nach dem Trocknen klare Schichten. Die durchschnittliche Teilchengröße beträgt 0,13 µm.

#### Beispiel 8

4,0 g eines fotografischen Purpurkupplers der Formel



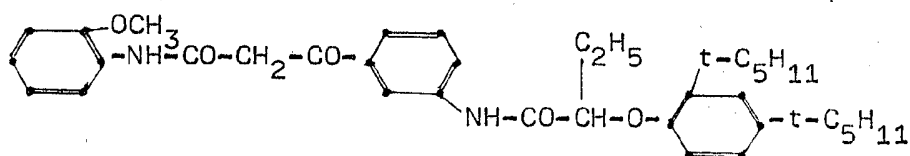
werden in 3,0 ml Phthalsäure- di-n-butylester, 1,0 ml Trikresylphosphat und 0,20 g der Verbindung 29 gelöst und in eine Lösung von 0,12 g der Verbindung 18 in 12,0 ml Wasser 10 Minuten bei 65°C dispergiert und anschließend werden 20 ml einer 20 %-igen wäßrigen Gelatinelösung eingerührt.

Man erhält klare Schichten nach dem Verguß und Trocknen des

Dispergats. Die durchschnittliche Teilchengröße beträgt 0,11 µm.

Beispiel 9

5,0 g eines fotografischen Gelbkupplers der Formel



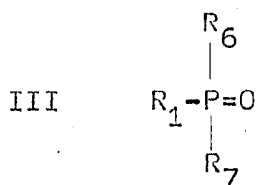
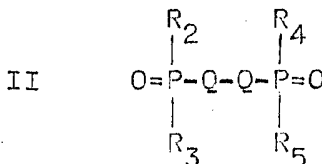
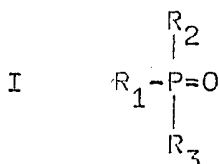
werden in 4,0 ml Tri-n-butyl-phosphat, 0,5 ml Adipinsäure-dioctyl-ester und 0,30 g der Verbindung 24.1 und 0,22 g Dodecyl-naphthalinsulfonsäure gelöst und bei 60°C in 20 ml Wasser vom pH 11,5 das 1,0 g Gelatine enthält, unter Verwendung eines niedrigtourigen Rührwerkes dispergiert.

Nach 10 Minuten werden 20 ml einer 10 %-igen Gelatinelösung eingerührt. Das Dispergat ergibt nach dem Trocknen klare Schichten. Es kann sofort oder später einer fotografischen Silberhalogenidemulsion beigemischt werden.

Durchschnittliche Teilchengröße 0,13 µm.

# Erfindungsanspruch

1. Verfahren zum Einbringen von fotografischen Zusätzen in wäßrige Medien zur Herstellung von Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial, gegebenenfalls in Gegenwart von Lösungsmitteln für die Zusätze, gekennzeichnet dadurch, daß die fotografischen Zusätze in die wäßrigen Medien in Anwesenheit von mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formeln I und/oder II und/oder III



in der

$\text{R}_1$

= gegebenenfalls substituiertes Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl- oder heterocyclische Reste

$\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5$

= gleich oder verschieden

-  $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OH}$ , -  $(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OH}$  mit  
n = 1 - 50

- OH, -  $\text{OR}_1$

- OM mit M = anorganisches oder organisches Kation

wobei mindestens einer der Substituenten

$\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5$  -  $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OH}$   
oder

-  $(\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2)_n\text{-OH}$

ist

Q

=  $\text{-CH}_2\text{-}$  oder 

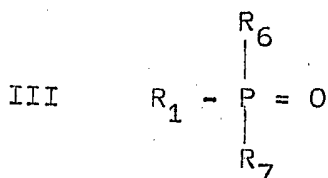
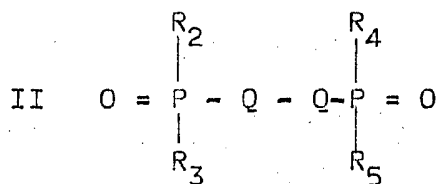
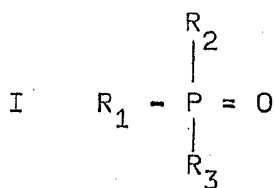
$R_6$              $= -OH, -OM$ , mit  $M$  = anorganisches oder organisches Kation

$R_7$              $= OR_1, R_6$

bedeuten

und die Verbindungen der allgemeinen Formel III mindestens eine C-Kette von mindestens 8 C-Atomen aufweisen, die gegebenenfalls einen Ring bilden, eingebracht werden.

2. Verfahren zum Einbringen von fotografischen Zusätzen nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die fotografischen Zusätze in die wäßrigen Medien in Anwesenheit an sich bekannter Dispergiermittel und Verbindungen der allgemeinen Formeln I und/oder II und/oder III



in der  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$  und  $Q$  die oben angegebene Bedeutung haben, eingebracht werden.

3. Verfahren zum Einbringen von fotografischen Zusätzen nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Lösungsmittel für die fotografischen Zusätze Tri-alkyl-, Tri-aryl-, Tricycloalkyl-phosphate oder Phosphonsäureester verwendet werden.
4. Verfahren zum Einbringen von fotografischen Zusätzen nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß in den wäßrigen Medien Basen eingesetzt werden.