



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 269 028 A1

4(51) G 03 C 7/26

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 03 C / 245 563 3

(22) 04.12.82

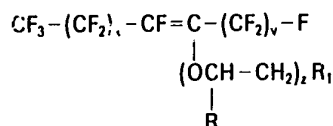
(44) 14.06.89

(71) VEB Filmfabrik Wolfen, Wolfen 1, 4440, DD

(72) Roth, Christoph, Dr. Dipl.-Chem.; Prescher, Dietrich, Dr. Dipl.-Chem.; Engler, Günter, Dr. Dipl.-Chem.; Groß, Udo, Dr. Dipl.-Chem.; Seifert, Arndt, Dr. Dipl.-Chem.; Kuhrt, Angela, Dipl.-Chem.; Zeug, Brigitte; Kuhnert, Lothar, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zum Einbringen hydrophober fotografischer Zusätze

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Einbringung hydrophober fotografischer Zusätze in hydrophile Kolloidlösungen. Ziel der Erfindung ist ein verbessertes Verfahren zur Einbringung hydrophober fotografischer Zusätze vor allem von Farbkupplern, so daß Dispersionen mit geringer Teilchengröße und verbesserter Lagerstabilität erhalten werden. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als Dispergierhilfsmittel Gemische von Derivaten geradkettiger perfluorierter Olefine der allgemeinen Formel



in der

R = -H, -CH₃

R₁ = -OH, -OCH₃, -OC_mH_{2m+1}, -OSO₃H, -SO₃M, -OPO₃M₂, -OC₆H₄-SO₃M,
 -O(CH₂)₃SO₃M, -OCO-CH₂-CH-SO₃H

$$\quad \quad \quad |$$

$$\quad \quad \quad \text{COOH}$$
M = H, Na, K, NH₄, Ca/2

m = 2 bis 18

x = 1 bis 17

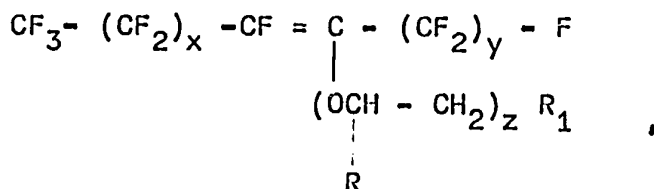
y = 0 bis 15

z = 0 bis 200

bedeuten, die durch nucleophile Reaktion von aus strahlungsschemisch abgebautem Polytetrafluorethylen gewonnenen Perfluoralkenen hergestellt werden, verwendet werden. Die erfindungsgemäßen Gemische von Fluortensiden besitzen ein verbessertes Dispergier- und Stabilisierungsvermögen und liefern Dispersionen mit geringer Teilchengröße. Da die aufwendige Isolierung definierter Fluortenside nicht notwendig ist, ergeben sich für das beschriebene Verfahren weitere ökonomische Vorteile.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zum Einbringen hydrophober fotografischer Zusätze in hydrophile Kolloidlösungen in Gegenwart von Dispergierhilfsmitteln, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Dispergierhilfsmittel Gemische von Derivaten geradkettiger perfluorierter Olefine der allgemeinen Formel



in der

R = -H, -CH₃

R₁ = -OH, -OCH₃, -OC_mH_{2m+1}, -OSO₃H, -SO₃M, -OPO₃M₂, -OC₆H₄-SO₃M, -O(CH₂)₃SO₃M,
-OCO-CH₂- $\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}$ -SO₃H

M = H, Na, K, NH₄, Ca₂

m = 2 bis 18

x = 1 bis 17

y = 0 bis 15

z = 0 bis 200

bedeuten, die durch nucleophile Reaktion von aus strahlungsschemisch abgebautem Polytetrafluorethylen gewonnenen Perfluoralkenen hergestellt werden, verwendet werden.

2. Verfahren zum Einbringen hydrophober fotografischer Zusätze nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß an sich bekannte Dispergierhilfsmittel im Gemisch mit den erfindungsgemäßen Dispergierhilfsmitteln verwendet werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Einbringen hydrophober fotografischer Zusätze für Silberhalogenidmaterialien.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Einbringung fotografischer Zusätze, insbesondere von Farbkupplern, in Silberhalogenidemulsionen, erfolgt im allgemeinen nach zwei Verfahren. Nach dem ersten Verfahren werden Farbkuppler mit funktionellen Gruppen eingesetzt, durch die Wasser- bzw. Alkalilöslichkeit erreicht wird. Nach dem zweiten Verfahren werden hydrophobe fotografische Zusätze in hochsiedenden Lösungsmitteln, meist zusammen mit einem niedrigsiedenden Hilfslösungsmittel, gelöst und anschließend in Gegenwart von einer wäßrigen Kolloidlösung (z. B. Gelatinelösung) dispergiert. Die erhaltenen Dispersionen weisen Teilchengrößen zwischen 0,1 und 0,4 µm auf. Sie müssen lagerstabil sein und dürfen bei der Mischung mit Silberhalogenidemulsionen nicht agglomerieren oder koagulieren. Neben der Dispergiertechnologie, wie beispielsweise das Rotor-Stator-Prinzip, die Druckverdüsung oder die Spontanemulgierung, sind für die Qualität der Dispersionen die Art des Hochsieders sowie Art und Konzentration des verwendeten Dispergierhilfsmittels von Bedeutung.

Als hochsiedende Lösungsmittel kommen Phthalsäureester, Phosphorsäureester, Säureamide oder aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe zur Anwendung, die die Rekristallisation der hydrophoben fotografischen Zusätze hemmen. Dadurch werden Trübungserscheinungen in den fotografischen Schichten verhindert.

Von großer Bedeutung für die Einbringung hydrophober fotografischer Zusätze ist die Wahl eines geeigneten Dispergierhilfsmittels. Dispergierhilfsmittel müssen eine gute Dispergierwirkung und ein hohes Stabilisierungsvermögen besitzen, geringe Eigenfärbung aufweisen, fotografisch inaktiv sein und dürfen den Beschichtungsvorgang bei der Herstellung der fotografischen Materialien nicht behindern. Diese Vielzahl von Anforderungen wird von den meisten Dispergierhilfsmitteln nicht erfüllt.

Eine Übersicht der gebräuchlichsten Dispergierhilfsmittel ist in „Tenside“ von G. Gawalek (Akademie-Verlag Berlin 1975) enthalten.

Für die Einbringung hydrophober fotografischer Zusätze eignen sich anionische Dispergierhilfsmittel wie Natriumtetradecylsulfat, Natriumlaurylsulfat, Alkylbenzolsulfonate und Alkyl-naphthalinsulfonate, die in den DE-OS 2045464, 2 129 648 und 2 136 492 beschrieben werden sowie deren Gemische (DE-OS 2 448 597).

In der DE-OS 1 942 873 und der US-PS 3 676 141 werden Gemische aus anionischen und nichtionischen Dispergierhilfsmitteln empfohlen, wobei das nichtionische Dispergierhilfsmittel vorteilhafterweise in der organischen Phase eingesetzt wird. Nach DE-OS 2 820 092 können auch Polymere mit oberflächenaktiven Eigenschaften angewendet werden.

In der DE-OS 2 619 248 werden Fluortenside als Dispergierhilfsmittel für die Einbringung hydrophober fotografischer Zusätze beschrieben. Die dabei eingesetzten Tenside sind Sulfonate oder Sulfate von Verbindungen mit gesättigten geradkettigen perfluorierten Kohlenstoffketten bzw. stark verzweigte Perfluoralkylenketten.

Nach DE-OS 2436 185 sind auch oberflächenaktive Polymere, die als eine ständig wiederkehrende Einheit ihres Makromoleküls unter anderem eine Perfluoralkylgruppe tragen, bekannt. Alle vorgeschlagenen Fluortenside sind jedoch sehr teure definierte Einzelverbindungen mit komplizierter Struktur, die nur nach äußerst aufwendigen Verfahren hergestellt werden können. Die meisten bekannten Dispergierhilfsmittel werden jedoch den an sie gestellten hohen Anforderungen unzureichend gerecht. Sie zeigen meist ungenügendes Stabilisierungsvermögen, wodurch es zur Teilchenvergrößerung durch Agglomeration kommt. Als Folgeerscheinung davon ist die Eintrübung der fotografischen Schicht anzusehen. Ein weiterer Nachteil der beschriebenen Dispergierhilfsmittel besteht in der teilweisen Desorption der Dispergierhilfsmittel von der Oberfläche der Dispergatteilchen.

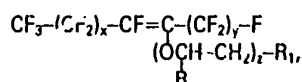
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist, ein verbessertes Verfahren zur Einbringung hydrophober fotografischer Zusätze in hydrophile Kolloidlösungen, so daß stabile Dispergate erhalten werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, neue Dispergierhilfsmittel zur Einbringung hydrophober fotografischer Zusätze zu finden, die zu Dispersionen mit verbesserter Lagerstabilität führen und leicht zugänglich sind.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als Dispergierhilfsmittel für die Einbringung hydrophober fotografischer Zusätze, wie z. B. Farbkuppler, Stabilisatoren oder Klarhalter, in hydrophile Kolloidlösungen Gemische von Derivaten geradkettiger perfluorierter Olefine der allgemeinen Formel



in der

R = -H, -CH₃,

R₁ = -OH, OCH₃, -OC_mH_{2m+1}, -OSO₃H, -SO₃M, -OPO₃M₂, -OC₆H₄-SO₃M,
-O(CH₂)₃SO₃M, -OCO-CH₂-CH(SO₃H)-COOH

M = H, Na, K, NH₄, Ca/2

m = 2 bis 18

x = 1 bis 17

y = 0 bis 15

z = 0 bis 200

bedeuten, die durch nucleophile Reaktion von aus strahlungschemisch abgebautem Polytetrafluorethylen gewonnenen Perfluoralkenen hergestellt werden, verwendet werden.

Die beschriebenen geradkettigen perfluorierten Olefine (Fluortenside) werden in einer Konzentration von 1-10%, vorzugsweise 2-5%, bezogen auf Farbkuppler, eingesetzt. Sie stellen ein Gemisch homologer langkettiger Verbindungen mit einem ungesättigten perfluorierten Alkylrest und einer stellungsisomeren hydrophilen Gruppe dar. Die Strukturbesonderheiten der erfindungsgemäßen Fluortenside sind durch das Verfahren des strahlungschemischen Abbaus von Polytetrafluorethylen (PTFE), für das bevorzugt PTFE-Sekundärmaterial verwendet wird, nach DD-PS 131 709 und der ausschließlich daraus herstellbaren grenzflächenaktiven Verbindungen gemäß DD-PS 131 555, bedingt.

Die erfindungsgemäßen Fluortenside gelangen in Form von Gemischen als Dispergierhilfsmittel zur Anwendung. Die an das Herstellungsverfahren gebundene Gemischbildung von Fluortensiden wirkt sich in Kombinationen mit der neuartigen Struktur überraschenderweise vorteilhaft auf ihre Dispergierwirkung aus. Ein synergistischer Effekt beim Einsatz der erfindungsgemäßen Tensidgemische führt dazu, daß schon mit sehr geringen Mengen an Dispergierhilfsmittel sehr lagerstabile und feinteilige Dispersionen erhalten werden.

Die erfindungsgemäßen Fluortenside sind in Kombination mit bekannten Dispergierhilfsmitteln, z. B. nicht fluorierten, für die Einbringung hydrophober fotografischer Zusätze in hydrophile Kolloidlösungen geeignet.

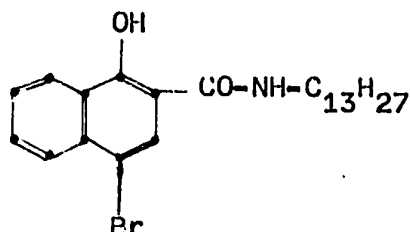
Beispiele für die erfindungsgemäßen Verbindungen sind:

- | | |
|--|---------------|
| 1. C _n F _{2n-1} -O-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ NH ₄ | n = 8 bis 12 |
| 2. C _n F _{2n-1} -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CO-CH=CH-COOK | n = 5 bis 8 |
| 3. C _n F _{2n-1} -SO ₃ H | n = 14 bis 18 |
| 4. (C _n F _{2n-1} -O-C ₆ H ₄ -SO ₃) ₂ Ca | n = 6 bis 10 |
| 5. C _n F _{2n-1} -(O-CH ₂ -CH ₂) ₂₅ -O-SO ₃ Na | n = 6 bis 9 |
| 6. C _n F _{2n-1} -O-CH ₂ -CH ₂ -O-(CH ₂) ₃ -SO ₃ Na | n = 6 bis 9 |
| 7. C _n F _{2n-1} -(O-CH ₂ -CH ₂) ₁₀ -OCH ₃ | n = 6 bis 10 |
| 8. C _n F _{2n-1} -(O- $\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$ -CH ₂) ₅ -OH | n = 6 bis 10 |
| 9. C _n F _{2n-1} -(O- $\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$ -CH ₂) ₄₀ -(O-CH ₂ -CH ₂) ₈₀ -OH | n = 12 bis 16 |
| 10. C _n F _{2n-1} -O-C ₁₄ H ₂₉ | n = 8 bis 11 |

Das beschriebene Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß durch die erfindungsgemäßen Tensidgemische eine verbesserte Dispergierwirkung für Fluortenside erreicht wird, wodurch Dispersieren mit sehr kleinen Teilchengrößen und verbesserter Lagerstabilität herstellbar sind. Dadurch kann auf die aufwendige Isolierung der einzelnen Fluortenside verzichtet werden, was einen wesentlichen ökonomisch technologischen Vorteil darstellt.

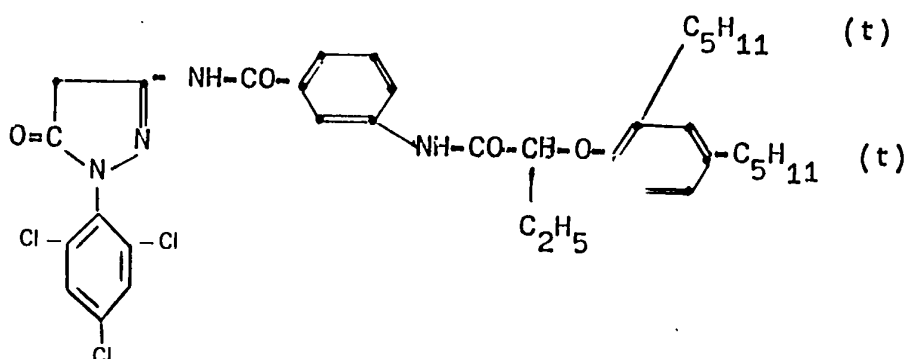
Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:
20g eines Blaugrünkupplers der Formel



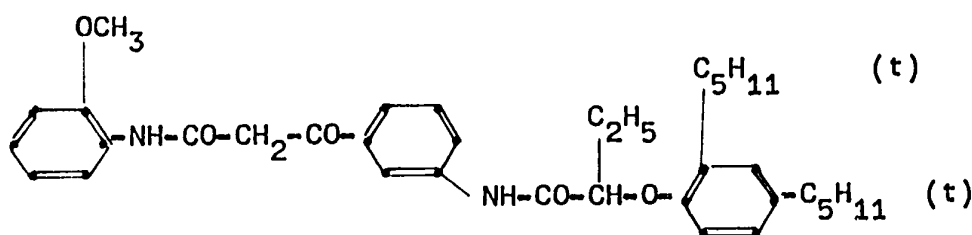
werden in einem Gemisch aus 60 ml Ethylacetat und 20 ml Dibutylphthalat bei 40°C gelöst. Die Lösung wird mit einem hochtourigen Rührwerk bei 50°C in einer Mischung aus 200 ml 10%iger Gelatinelösung und 40 ml einer 1,5%igen Lösung der Verbindung 1 15 Minuten emulgiert. Man erhält ein homogenes Dispergat, aus dem anschließend bei 60°C das Ethylacetat destillativ unter vermindertem Druck entfernt wird. Man erhält ein Dispergat mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,13 µm, das auch nach 6 Monaten keine Instabilität zeigt.

Beispiel 2:
20g eines Purpurkupplers der Formel



werden analog Beispiel 1 nach folgender Rezeptur dispergiert:
60 ml Ethylacetat, 20 ml Trikresylphosphat, 200 ml 8,5%ige Gelatinelösung, 30 ml 2%ige Lösung der Verbindung 3.
Es wird eine stabile Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,10 µm erhalten.

Beispiel 3:
15g eines Gelbkupplers der Formel



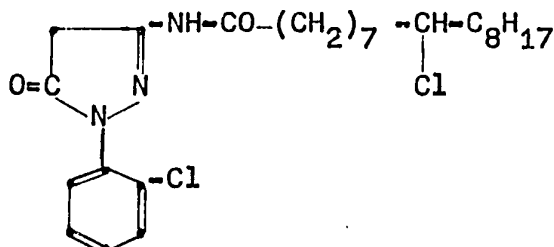
worden analog Beispiel 1 nach folgender Rezeptur dispergiert:
50 ml Ethylacetat, 12 ml Dibutylphthalat, 140 ml 8%ige Gelatinelösung, 40 ml 2%ige Lösung der Verbindung 2.
Es wird eine über 6 Monate stabile Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,12 µm erhalten.

Beispiel 4:

20g eines Blaugrünekupplers analog Beispiel 1 werden in einem Gemisch aus 60 ml Ethylacetat und 20 ml Dibutylphthalat bei 40°C gelöst. Die Lösung wird bei 50°C in einer Mischung aus 250 ml 8%iger Gelatinelösung und 50 ml einer 1%igen Lösung der Verbindung 4 mit einem hochtourigen Rührwerk 15 Minuten dispergiert. Nach Entfernung des Ethylacetats erhält man ein stabiles Dispergat mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,11 µm.

Beispiel 5:

20g eines Purpurkupplers der Formel



werden analog Beispiel 1 nach folgender Rezeptur dispergiert:

60 ml Ethylacetat, 20 ml Trikresylphosphat, 250 ml 8%ige Gelatinelösung, 20 ml 2%ige Lösung der Verbindung 5 und 50 ml 1%ige Lösung der Verbindung 6. Es wird eine über 6 Monate stabile Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,09 µm erhalten.

Beispiel 6:

20g eines fotografischen Blaugrünekupplers entsprechend Beispiel 1 werden nach folgender Rezeptur dispergiert:

60 ml Ethylacetat, 20 ml Dibutylphthalat, 200 ml 10%ige Gelatinelösung, 20 ml 4%ige Lösung von Natriumdodecylsulfat, 20 ml 1%ige Lösung der Verbindung 3. Die Dispergierung erfolgt 15 Minuten mit einem hochtourigen Rührwerk. Nach Entfernen des Ethylacetats wird ein lagerstabiles Dispergat mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,15 µm erhalten.

Beispiel 7:

20g eines Blaugrünekupplers analog Beispiel 1 werden in einer Mischung aus 60 ml Ethylacetat, 20 ml Dibutylphthalat gelöst und in einer Mischung aus 200 ml 10%iger Gelatinelösung und 50 ml einer 4%igen Lösung von Natriumalkylbenzolsulfat 15 Minuten mit einem hochtourigen Rührwerk dispergiert. Es wird eine Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,17 µm erhalten.

Beispiel 8:

Auf eine Cellulosetriacetatunterlage wird in bekannter Weise eine Gießzusammensetzung, bestehend aus 100g einer rot empfindlichen Chlor-Brom-Silberemulsion, die auf 1 kg Emulsion 80g Gelatine, 30g Silber in Form von Halogenid, 3mg Rotsensibilisator Rr 1953 (Bios Final Rep. 721, 10 [1946]), einen Stabilisator, ein Härtungsmittel, Begußnetzmittel sowie 130g einer entsprechend den Beispielen 1 bis 7 hergestellten Kupplerdispersion enthält, aufgebracht.

Anschließend werden die Proben belichtet und nach folgender Vorschrift verarbeitet:

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

Vorbad

Borax (Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 H ₂ O)	20g
Natriumsulfat (wasserfrei)	100g
Natriumhydroxid	1g
mit Wasser auf 1 l auffüllen	

Farbentwickler

Kalkschuttmittel	1 ml
Natriumsulfat (wasserfrei)	4,35 g
Diethyl-3methyl-p-phenylendisminsulfat	2,95 g
Natriumcarbonat (wasserfrei)	17,1 g
Natriumbromid (wasserfrei)	1,72 g
Natriumhydroxid	0,6 g
Schwefelsäure (7,0 n)	0,62 ml
mit Wasser auf 1 l auffüllen	

Stopfbad

Schwefelsäure (7,0 n) 50 ml

mit Wasser auf 1 l auffüllen

Fixierbad

Ammoniumthiosulfatlösung (58%ig) 100 ml

Natriumsulfit (wasserfrei) 2,5 g

Natriumbisulfat (wasserfrei) 10,3 g

mit Wasser auf 1 l auffüllen

Bläichbad

Kaliumberrocyanid (wasserfrei) 30,0 g

Natriumbromid (wasserfrei) 17,7 g

mit Wasser auf 1 l auffüllen

Stabilisator

Formalin 15,0 ml

Stabilisatorzusatz 0,15 ml

Die fotografischen Ergebnisse der Proben mit den Dispersionen der Beispiele 1 bis 7 sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Dispersion aus Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7
rel. Empfindlichkeit (%)	103	100	103	108	103	100	100
Gradation	3,7	3,7	3,8	3,8	3,9	3,7	3,6
D _{min}	0,13	0,12	0,13	0,12	0,12	0,12	0,13