



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

160 538

Int.Cl.³ 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/ 2254 82

(22) 26.11.80

(44) 07.09.83

- (71) ADW DER DDR, ZENTRALINSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE, BERLIN; DD;
(72) KUHNERT, LOTHAR, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; BAUMBACH, WOLFGANG, DIPL.-CHEM.;
KROHA, WALTER, DIPL.-CHEM.; ROTH, CHRISTOPH, DR. DIPL.-CHEM.; DD;
HOPPE, RENATE; COSTISSELLA, BURKHARD, DR. DIPL.-CHEM.; DD;
(73) siehe (72)
(74) ADW DER DDR, ZI F. PHYS. CHEMIE, PATENTBUERO, 1199 BERLIN, RUDOWER CHAUSSEE 5

(54) VERFAHREN ZUM EINBRINGEN VON HYDROPHOBEN FOTOGRAFISCHEN ZUSÄTZEN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Einbringen von wasserunlöslichen fotografischen Zusätzen, insbesondere von Farbkupplern, in wäßrige Medien unter Anwendung von hochsiedenden organischen Lösungsmitteln. Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines verbesserten Verfahrens zum Einbringen von hydrophoben fotografischen Zusätzen, insbesondere von Farbkupplern, in Gelatine oder andere hydrophile Bindemittel und damit die Darstellung lagerstabiler Dispergate. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein neues, hochsiedendes Lösungsmittel für die Dispergierung von hydrophoben fotografischen Zusätzen anzugeben. Erfindungsgemäß wird das erreicht, indem als hochsiedende Lösungsmittel Phosphonsäurediamide, Methanbisphosphonsäurediamide, Phosphonsäureester, Methanbisphosphonsäureester oder gemischte Phosphonsäureester oder Methanbisphosphonsäureesteramide verwendet werden.

225482 1

Berlin, den 20. 01. 1981
251/3996/111

Erfinder

Dr. L. Kuhnert	30 %
Dr. Costisella	20 %
Dr. C. Roth	15 %
DC W. Kroha	15 %
DC W. Baumbach	10 %
R. Hoppe	10 %

Verfahren zum Einbringen von hydrophoben fotografischen Zusätzen

Anwendungsgebiet der Erfindung

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

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei der Herstellung von fotografischen Materialien müssen zahlreiche hydrophobe Bestandteile, insbesondere Farbkuppler, Stabilisatoren, optischer Aufheller u. a. in die hydrophilen Materialien eingebracht werden. Bekanntlich geschieht das in der Weise, daß die hydrophoben Substanzen in einem organischen hochsiedenden Lösungsmittel gelöst werden und diese Lösung im wäßrigen Medium dispergiert wird. Oft werden dabei niedrigsiedende

23. JAN. 1981 * 910742

Hilfslösungsmittel wie Äthylacetat oder Methylenchlorid zugesetzt, die nach der Dispergierung wieder entfernt werden. Man erhält ein Dispergat, in dem die Farbkuppler in Form extrem feiner Tröpfchen in den hydrophilen Bindemitteln der fotografischen Schicht vorliegen. Als hydrophiles Bindemittel wird vorzugsweise Gelatine benutzt, jedoch auch andere polymere Bindemittel können verwendet werden.

Die hochsiedenden Lösungsmittel, die für die Dispergierung von Farbkupplern verwendet werden, müssen eine Reihe von Anforderungen erfüllen, u.a. müssen sie ein sehr gutes Lösevermögen für die Kuppler besitzen, sie müssen das Auskristallisieren der Farbkuppler und der nach der fotografischen Entwicklung gebildeten Bildfarbstoffe verhindern. Sie müssen verträglich sein mit den fotografischen Entwicklungsbädern und dürfen auch bei Langzeitlagerung keine Entmischungserscheinungen mit den Bindemitteln zeigen, was zu Eintrübungen und damit Qualitätseinbußen führt.

Es sind zahlreiche hochsiedende Lösungsmittel für die Dispergierung von fotografischen Farbkupplern bekannt. So werden nach DE-OS-2129684 Formamide, nach US-2533514 Dibuthyllaurylamid und nach DE-OS-2629842 Benzolsäureester eingesetzt. Ebenfalls bekannt ist die Verwendung von Phthalsäureestern, Trikresylphosphat oder nach DE-OS-2042581 von Phosphorsäureestern, die neben Arylgruppen auch aliphatische Gruppen enthalten, wie z. B. Di-(n-hexyl)-phenylphosphat oder Tris-(2-äthyl-hexyl)-phosphat.

Die üblicherweise verwendeten Lösungsmittel für das Einbringungsverfahren haben eine Reihe von Nachteilen. So besitzen sie ein ungenügendes Lösevermögen für die Farbkuppler und müssen deshalb oft in hohen Konzentrationen eingesetzt werden, was zu geringen Dispersionsstabilitäten und damit Schwierigkeiten insbesondere bei der Lagerung führt.

Desweiteren wurde auch bereits vorgeschlagen (WP GO3C/218404), Phosphorsäuretriamide oder gemischte Phosphorsäureesteramide

als hochsiedende Lösungsmittel zum Einbringen von hydrophoben Farbkupplern zu verwenden. Es entstehen stabile Dispersionen. Die genannten Phosphorsäureamide sind jedoch in ihrem Anwendungsbereich auf bestimmte Typen von Farbkupplern beschränkt, so daß es wünschenswert ist, neue hochsiedende Lösungsmittel aufzufinden, mit denen lagerstabile Dispergate mit einem breiten Spektrum von unterschiedlichen hydrophoben Farbkupplern hergestellt werden können.

Ziel der Erfindung

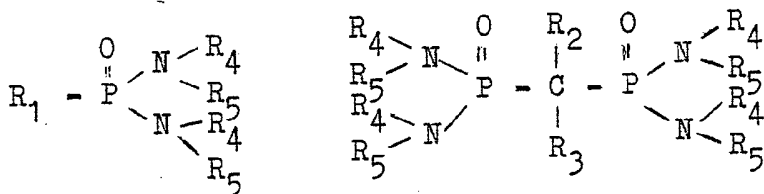
Ziel der Erfindung ist, die Entwicklung eines Verfahrens zum Einbringen von hydrophoben fotografischen Zusätzen, insbesondere von Farbkupplern in Gelatine oder andere hydrophile Bindemittel, das die Nachteile der bekannten Verfahren, wie z. B. zu geringe Dispersionsstabilität und damit ungenügende Lagerbeständigkeit vermeidet.

Aufgabe der Erfindung

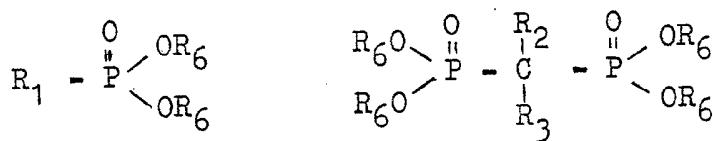
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, durch Anwendung eines neuen hochsiedenden organischen Lösungsmittels stabile lagerbeständige Dispersionen fotografischer Farbkuppler herzustellen.

Merkmale der Erfindung

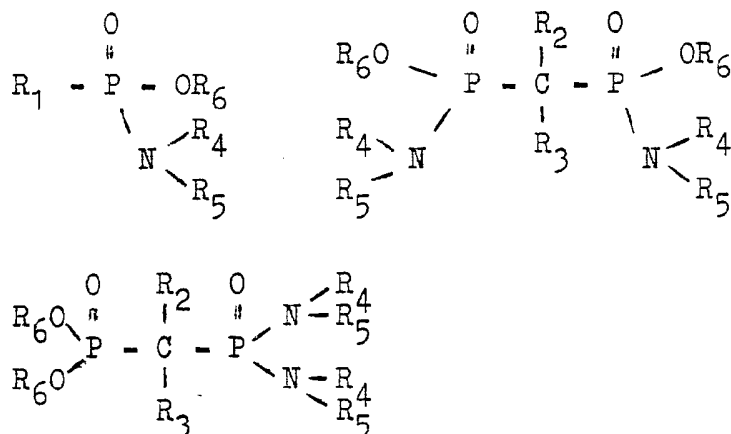
Erfindungsgemäß wird das dadurch erreicht, daß als hochsiedende Lösungsmittel Phosphonsäurederivate der allgemeinen Formel:



und/oder



und/oder



verwendet werden, wobei R_1 Aryl, methyl- oder halogensubstituiertes Aryl, Alkyl mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen oder substituiertes Alkyl, R_2 und R_3 Wasserstoff, Alkyl, Aryl, $-\text{N}(\text{R}_4)_2$, $-\text{SR}_4$, $-\text{OR}_4$ oder R_2 Wasserstoff und R_3 Alkyl, Aryl, $-\text{N}(\text{R}_4)_2$, $-\text{SR}_4$, $-\text{OR}_4$, R_4 und R_5 Alkyl mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen und R_6 Alkyl mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, Aryl, methyl- oder halogensubstituiertes Aryl bedeuten.

Die Darstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt nach bekannten Verfahren, wie sie in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl) 4. Aufl. Bd. 12, Stuttgart 1963 oder im Journal für praktische Chemie 317, 798 (1975) beschrieben sind. Beispiele für die erfindungsgemäßen Verbindungen sind:

- Phenylphosphonsäurediethylester
- Phenylphosphonsäuredioctylester
- Phenylphosphonsäure bis-(di-n-butylamid)
- Phenylphosphonsäureethylester-di-n-butylamid
- Methanphosphonsäuredioctylester
- Methanphosphonsäure-di-n-butylamid
- Diethoxymethan-phosphonsäure-ethyl-2,4-dichlorphenylester
- Diethoxymethan-phosphonsäure-(1-n-octyl-ethyl)-ester
- Methanbisphosphonsäuretetra-n-butylester

Je nach der Struktur der zu dispergierenden Substanzen beträgt die Menge der einzusetzenden Phosphonsäurederivate 25 bis

200 %, bezogen auf die Menge an Farbkuppler. Es ist auch möglich und in bestimmten Fällen besonders vorteilhaft, Gemische verschiedener Phosphonsäurederivate, wie Phosphonsäureester mit Phosphonsäureamiden oder mit gemischten Phosphonsäureesteramiden zu verwenden. Alle erfindungsgemäß einsetzbaren Lösungsmittel oder ihre Gemische können im Gemisch mit anderen bekannten hochsiedenden Lösungsmitteln wie Phthalsäureestern angewendet werden. Ebenfalls können niedrigsiedende Hilfslösungsmittel wie Äthylacetat oder Methylenchlorid, die vor dem Beguß destillativ oder durch Wässern wieder entfernt werden, mit eingesetzt werden.

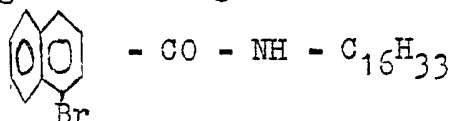
Das Dispergieren erfolgt in bekannter Weise unter Zusatz von grenzflächenaktiven Stoffen, die sowohl in der organischen oder wäßrigen Phase oder in beiden Phasen eingesetzt werden können. Hierfür eignen sich bekannte nichtionische oder anionenaktive Tenside. Beispiele sind: Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Dialkylsulfosuccinate, Polyoxyäthylenalkylether und Sulfatester hiervon, wie Polyoxyäthylenlaurylether, Polyoxyäthylenoleylether, Natriumpolyoxyäthylenlaurylethersulfat, Polyoxyäthylenalkylarylether und Sulfatester hiervon, wie Polyoxyäthylen-nonylphenylether oder Natriumpolyoxyäthylen-dodecylphenylethersulfat, Polyoxyäthylenalkylester und Sulfatester hiervon, wie Polyoxyäthylenstearinsäureester, Polyoxyäthylenpalmitinsäureester oder Natriumpolyoxyäthylenstearinsäureestersulfat.

Als hydrophiles schichtbildendes Kolloid wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Es können aber auch andere bekannte hydrophile Polymere wie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylamid, Cellulosederivate oder deren Gemisch mit Gelatine eingesetzt werden. Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in einer erhöhten Dispersionsstabilität. Es entstehen stabile Dispersionen, die sich durch gute Verträglichkeit der erfindungsgemäßen Lösungsmittel mit dem hydrophilen Bindemittel und gute fotografische Eigenschaften auszeichnen.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1:

10 g eines fotografischen Blau-grün-Kupplers der Formel

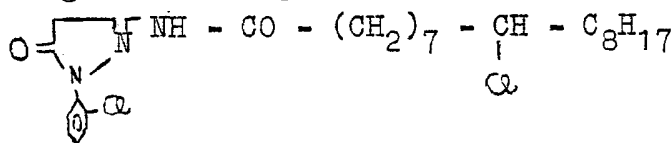


werden bei 50°C in einem Gemisch aus 20 ml Äthylacetat und 10 ml Phenylphosphonsäurediethylester gelöst.

Die erhaltene Lösung wird mit einem hochtourigen Schnellrührwerk bei 50°C in einer Mischung aus 90 ml 10%iger Gelatinelösung und 20 ml 4%iger Natriumdodecylsulfatlösung emulgiert. Man erhält ein homogenes Dispergat, aus dem anschließend bei 60°C das Äthylacetat unter vermindertem Druck destillativ wieder entfernt wird. Eine Probe des Dispergats wird anschließend auf eine transparente Unterlage vergossen und ergibt nach der Trocknung eine klare lagerstabile Schicht. Das Dispergat wird anschließend in bekannter Weise der Begießlösung einer hochempfindlichen fotografischen Positivemulsion zugesetzt.

Beispiel 2:

10 g eines fotografischen Purpurkupplers der Formel



werden analog Beispiel 1 mit folgender Rezeptur dispergiert:

40 ml Äthylacetat

15 ml Methanbisphosphonsäuretetra-n-butylester

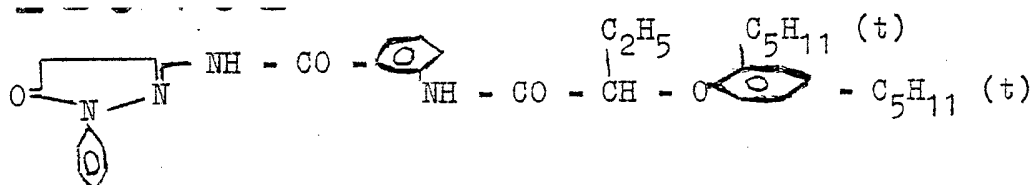
100 ml 5%ige Gelatinelösung

20 ml 8%ige Natriumdihoxysulfosuccinatlösung

Nach destillativer Entfernung des Äthylacetats unter verminderten Druck fällt ein homogenes Dispergat an, das analog Beispiel 1 weiterverarbeitet wird.

Beispiel 3:

20 g eines fotografischen Purpurkupplers der Formel



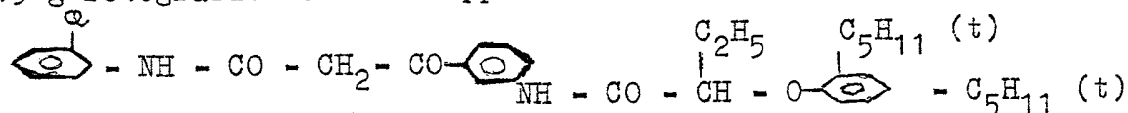
werden analog Beispiel 1 mit folgender Rezeptur dispergiert:

- 100 ml Äthylacetat
- 10 ml Phenylphosphonsäure-dioctylester
- 10 ml Phenylphosphonsäuredi-n-butylamid
- 150 ml 8%ige Gelatinelösung
- 60 ml 4%ige Natriumdodecylsulfatlösung

Man erhält ein homogenes Dispergat, das nach Abkühlen erstarrt. Das zerkleinerte Dispergat wird anschließend 24 Stunden gewässert, um das Äthylacetat zu entfernen. Nach dem Aufschmelzen bei 40°C erfolgt die Weiterverarbeitung analog Beispiel 1.

Beispiel 4:

15 g fotografischer Gelbkuppler der Formel



werden analog Beispiel 1 mit folgender Rezeptur dispergiert:

- 60 ml Äthylacetat
- 12 ml Phenylphosphonsäureethylester-di-n-butylamid
- 100 ml 8%ige Gelatinelösung
- 30 ml 4%ige NatriumdecylbenzolsulfonatLösung

Nach destillativer Entfernung des Äthylacetat unter vermindertem Druck fällt ein homogenes Dispergat an, das analog Beispiel 1 weiterverarbeitet wird.

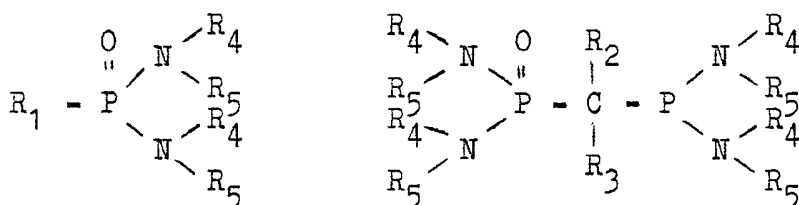
Beispiel 5:

20 g eines fotografischen Blau-grün-Kupplers der Formel wie Beispiel 1 werden analog Beispiel 1 mit folgender Rezeptur dispergiert:

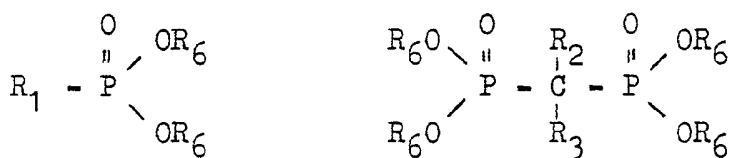
- 15 ml Diethoxymethan-phosphonsäure-(1-n-octyl-ethylen)-ester
- 180 ml 10%ige Gelatinelösung
- 50 ml 4%ige Natriumdodecylsulfatlösung

Nach destillativer Entfernung des Äthylacetats unter vermindertem Druck fällt ein homogenes Dispergat an, das analog Beispiel 1 weiterverarbeitet wird.

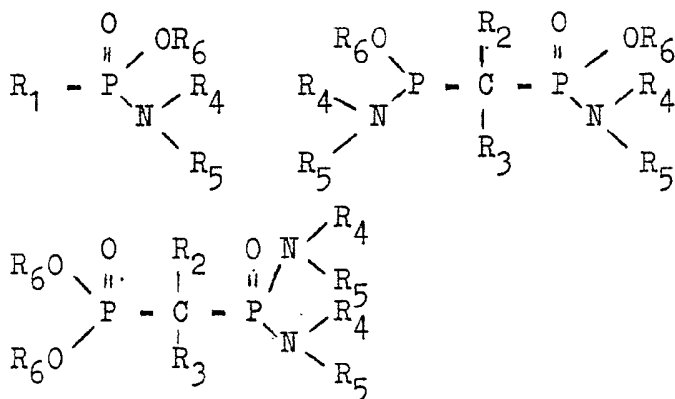
1. Verfahren zum Einbringen von hydrophoben fotografischen Zusätzen in eine hydrophile Kolloidschicht, wobei die Zusätze in einem organischen, mit Wasser nicht völlig mischbaren Lösungsmittel gelöst und anschließend im wäßrigen Medium dispergiert werden, gekennzeichnet dadurch, daß als hochsiedendes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



und/oder Phosphonsäureester oder Methanbisphosphonsäureester der allgemeinen Formel



und/oder gemischte Phosphonsäureesteramide oder Methanbisphosphonsäureester der allgemeinen Formel



verwendet werden, wobei R_1 Aryl, methylsubstituiertes Aryl, halogensubstituiertes Aryl, Alkyl mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen oder substituiertes Alkyl, R_2 und R_3 Wasserstoff, Alkyl, Aryl, $-\text{N}(\text{R}_4)_2$, $-\text{S}-\text{R}_4$, $-\text{OR}_4$ oder Wasserstoff und R_3 Alkyl, Aryl, $-\text{N}(\text{R}_4)_2$, $-\text{S}-\text{R}_4$, $-\text{OR}_4$, R_4 und R_5 Alkyl mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen und R_6 Alkyl mit 1 bis 14 Kohlenstoff-

— — —
atomen, Aryl, methylsubstituiertes Aryl oder halogensubstituiertes Aryl bedeuten.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das hochsiedende Lösungsmittel in einer Menge von 25 bis 200 %, bezogen auf den zu dispergierenden Zusatz, verwendet wird.
 3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß Gemische verschiedener Phosphonsäurediamide und/oder Methanbisphosphonsäurediamide und/oder Phosphonsäureester und/oder Methanbisphosphonsäureester und/oder gemischte Phosphonsäureesteramide und/oder gemischte Methanbisphosphonsäureesteramide verwendet werden.
 4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Phosphonsäurediamide, Methanbisphosphonsäurediamide, Phosphonsäureester, Methanbisphosphonsäureester, gemischte Phosphonsäureesteramide oder Methanbisphosphonsäureesteramide im Gemisch mit anderen hoch- oder niedrigsiedenden Lösungsmitteln verwendet werden.
- 2 —————