



(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 225 240 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

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 / 264 812 7

(22) 02.07.84

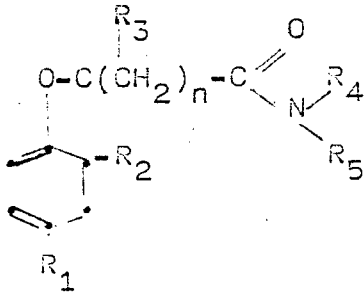
(44) 24.07.85

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

(72) Roth, Christoph, Dr. Dipl.-Chem.; Löwe, Holger, Dipl.-Chem.; Tamm, Johann, Dipl.-Chem.; Woitschig, Gerhard, Dipl.-Chem.; Arnhold, Martina, Dipl.-Chem.; Ebisch, Rolf, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von farbkupplerhaltigen Dispersionen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung farbkupplerhaltiger Dispersionen für die Herstellung von Colormaterialien. Ziel und Aufgabe ist es, durch Verwendung eines neuen hochsiedenden Lösungsmittels die Kristallisation der Farbkuppler in den Dispersionen zu verhindern und damit die Lagerstabilität sowie die Detailwiedergabeeigenschaften zu verbessern. Erfindungsgemäß wird als hochsiedendes Lösungsmittel eine Verbindung der allgemeinen Formel



worin  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_4, \text{R}_5$  eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1–8 C-Atomen,  $\text{R}_3$  H, Alkyl mit 1–4 C-Atomen und  $n$  1–4 bedeuten, verwendet.

Dr. Roth  
DC. Löwe  
DC. Tamm  
DC. Woitschig  
DC. Arnhold  
Dr. Ebisch

Int.Cl.<sup>3</sup>: G 03 C 1/06  
G 03 C 7/26

### Verfahren zur Herstellung von farbkuppler- haltigen Dispersionen

#### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung farbkupplerhaltiger Dispersionen für die Herstellung von Colormaterialien.

#### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist allgemein gebräuchlich, in Colormaterialien die Farbkuppler als Dispersionen einzusetzen. Im Vergleich zu alkalisch gelösten Farbkupplern wird dadurch u.a. eine Wechselwirkung der Farbkuppler mit Gelatine unterdrückt, die Sprödigkeit der Schichten vermindert sowie eine erhöhte Farbbrillanz erhalten. Die Herstellung der Farbkupplerdispersionen erfolgt meist durch mechanische Dispergierung, indem die Farbkuppler in einem Gemisch aus hochsiedenden und niedrigsiedenden Lösungsmitteln gelöst und mittels Schnellrührwerke in Gegenwart von Tensiden in wäßrige Gelatinelösungen dispergiert werden (US-PS 2 322 027).

Es ist weiterhin bekannt, durch Beladung von Polymerdispersionen mit hydrophoben Farbkupplern feinverteilte Kupplerdispersionen herzustellen (DD-PS 138 831).

Als Polymerdispersionen werden meist Emulsionspolymerisate auf der Basis von Acrylsäureestern verwendet (US-PS 4 203 716,

DE-PS 2 835 856).

In Res. Discl. 159 (1977) 55 wird vorgeschlagen, Farbkupplerdispersionen durch Lösen von Farbkupplern in Vinylverbindungen und nachfolgender Emulsionspolymerisation herzustellen.

Alle diese bekannten Verfahren sind aber mit einer Reihe von Nachteilen behaftet. Die bei der mechanischen Dispergierung verwendeten hochsiedenden Lösungsmittel, wie beispielsweise Phosphorsäureester, Phthalsäureester (US-PS 2 322 027, 2 533 514) N-Alkylsäureamide (DE-OS 2 333 137, 2 042 581, 2 909 402), Benzoessäureester (DE-OS 2 629 842, US-PS 4 080 209), Phenole und Phenolderivate (GB-PS 1 529 908, US-PS 3 698 909,

DE-OS 2 043 271, 3 008 905) können die Kristallisation der Farbkuppler nur unbefriedigend unterdrücken. Es bilden sich dadurch bei der Lagerung der Dispersionen und in den fotografischen Schichten Kupplerkristalle, die zu einer Beeinträchtigung der fotografischen Eigenschaften führen, bzw. zu unerwünschten Trübungen. Diese Kristallisation kann durch eine Erhöhung des Lösungsmittelanteiles in den Dispersionen sowie durch Zugabe von Polyacrylsäureestern nicht verhindert werden (DE-OS 1 447 668).

In der DE-OS 2 805 250 wird vorgeschlagen, Alkylpyrrolidone als hochsiedende Lösungsmittel zu verwenden. Diese verhindern auf Grund ihres sehr guten Lösevermögens die Kristallisation, beeinträchtigen aber die Sensibilisierung der Silberhalogenidemulsionen. Zur Unterdrückung der Kristallisation wird weiterhin vorgeschlagen, eine Mischdispergierung der Farbkuppler mit gesättigten Polyestern durchzuführen (DE-OS 2 535 497). Dieses Verfahren ist aber nur auf sehr wenige Farbkuppler begrenzt, da in diesen die meisten Farbkuppler schwer löslich sind.

Bei der Herstellung von Farbkupplerdispersionen durch Beladung von Polymerdispersionen wird die Kristallisation der Farbkuppler weitgehendst verhindert. Dieses Verfahren hat aber zum Nachteil, daß es nur auf solche Kuppler begrenzt ist, die sich genügend im Polymerteilchen lösen bzw. aufgenommen werden. So können beispielsweise die meisten DIR-Kuppler nicht nach diesem Verfahren dispergiert werden. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß die Polymerdispersionen mit nur einer verhältnismäßig geringen Kupplermenge beladen werden können, wodurch die Dispersion einen sehr hohen Anteil an inaktiven Ballaststoffen enthält,

die für die Herstellung von dünnen, fotografischen Schichten unvorteilhaft sind.

Ziel der Erfindung

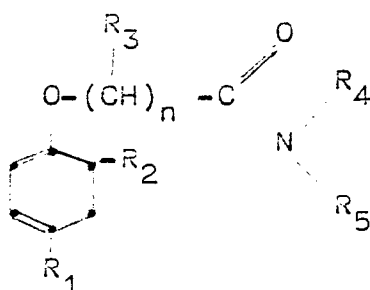
Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Farbkupplerdispersionen mit verminderter Kristallisationsneigung.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, durch Verwendung eines neuen hochsiedenden Lösungsmittels bei der mechanischen Dispergierung die Kristallisation der hydrophoben Farbkuppler in der Dispersion und in den festen fotografischen Schichten zu verhindern.

Das neue hochsiedende Lösungsmittel soll die Sensibilisierung von Silberhalogenidemulsionen nicht stören sowie das Absorptionsverhalten der bei der Entwicklung gebildeten Farbstoffe nicht negativ beeinflussen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß zur Herstellung von farbkupplerhaltigen Dispersionen durch Dispergierung von hydrophoben Farbkupplern mindestens ein hochsiedendes Lösungsmittel der allgemeinen Formel



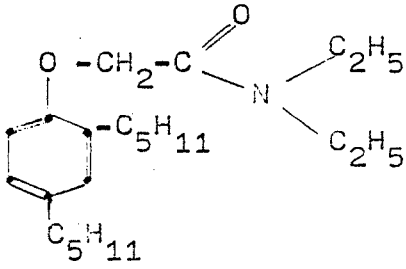
worin

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> gleich oder voneinander verschieden sind und H, eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1-8 C-Atomen,

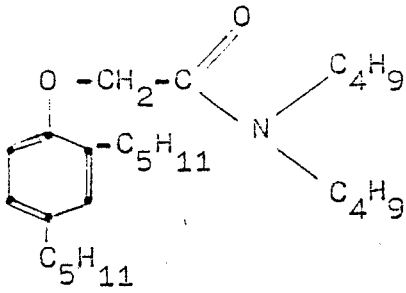
R<sub>3</sub> H, Alkyl mit 1 - 4 C-Atomen und n 1 - 4 bedeuten,

verwendet wird.

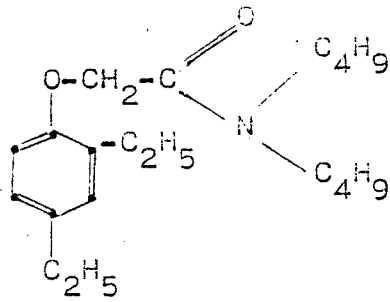
Beispiele für solche Lösungsmittel sind Verbindungen der Formel



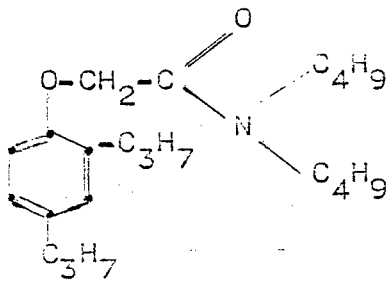
Verbindung 1



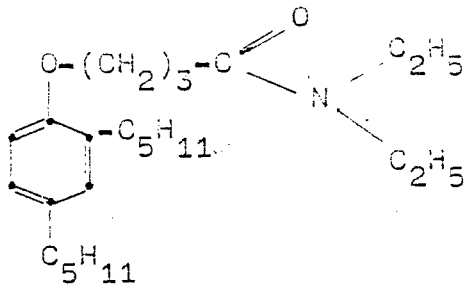
Verbindung 2



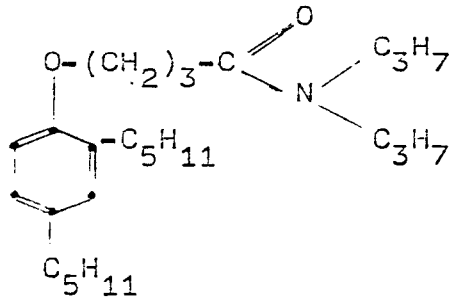
Verbindung 3



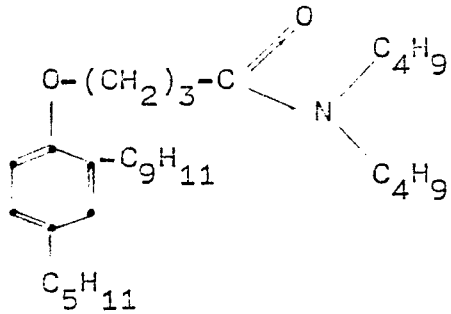
Verbindung 4



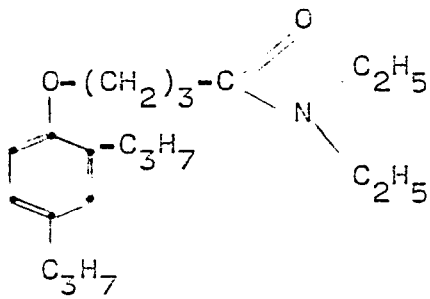
Verbindung 5



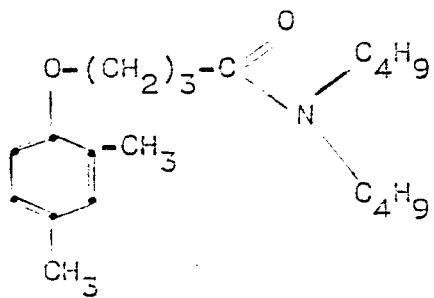
Verbindung 6



Verbindung 7



Verbindung 8



Verbindung 9

Die Herstellung der farbkupplerhaltigen Dispersionen erfolgt vorzugsweise durch mechanische Dispergierung, indem die Farbkuppler in einem Gemisch aus hochsiedenden und niedrigsiedenden Lösungsmitteln gelöst werden und diese Lösung in Gegenwart von oberflächenaktiven Substanzen (Tensiden) in Wasser oder in wäßrige Ge-

latinelösungen dispergiert werden. Als Hilfslösungsmittel findet meist Ethylacetat Anwendung, da es leicht destillativ nach der Dispergierung entfernt werden kann sowie eine Schaumbildung während der Dispergierung wirkungsvoll unterdrückt. Da zur Unterdrückung der Kristallisation oft nur geringe Mengen des neuen hochsiedenden Lösungsmittels erforderlich sind, können diese auch in Kombination mit bekannten hochsiedenden Lösungsmitteln, wie beispielsweise Dibutylphthalat, Trikresylphosphat oder Diethyl-laurylamid eingesetzt werden.

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.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von Dispersionen, die Blaugrünkuppler enthalten, da diese besonders zur Kristallisation neigen. Beispiele dafür sind in der DD-PS 204 323 beschrieben.

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

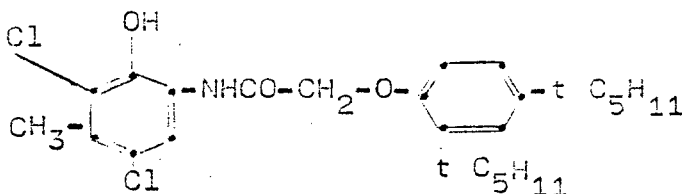
Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß es die Herstellung von stabilen Dispersionen ermöglicht, die sowohl bei der Lagerung wie auch in den fotografischen Schichten keine Kristallisation der Farbkuppler aufweisen.

Dadurch ist es möglich, die Detailwiedergabeeigenschaften von Colormaterialien zu verbessern. Die farbkupplerhaltigen Dispersionen eignen sich zur Herstellung von Negativ-, Positiv- oder Color-Umkehr-Materialien.

#### Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

5 g eines Blaugrünkupplers der Formel



werden jeweils in 7,5 g Dibutylphthalat (DBP), Trikresylphosphat (TKP), Diethylaurylamid (DELA), Verbindung 1 - 9 bei 80 °C gelöst. Die Lösungen werden dann innerhalb von 2 Stunden auf 20 °C abgekühlt. Die Lösungen mit DBP, TKP und DELA zeigen bereits bei einer Temperatur von 40 °C Ausscheidungen in Form von weißen Kristallen. Aus den Lösungen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen 1 bis 9 erfolgt auch bei 20 °C keine Kristallisation des Farbkupplers. Es verbleibt auch nach 3 Tagen Lagerung bei 20 °C eine hochviskose, klare Flüssigkeit.

#### Beispiel 2

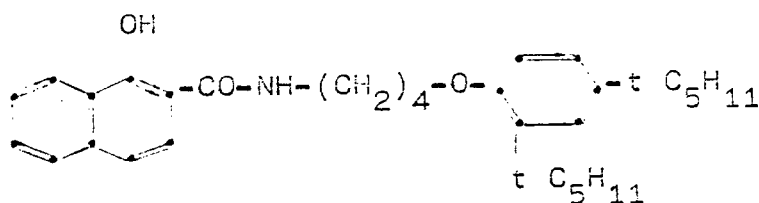
10 g des Blaugrünkupplers aus Beispiel 1 werden in einem Gemisch aus 25 ml Ethylacetat und 7,5 g Trikresylphosphat gelöst und mittels Schnellrührwerk 5 Minuten in 100 ml 10 %iger Gelatinelösung, die 1 g Na-Diisobutylnaphthalinsulfonat enthält, dispergiert. Anschließend wird das Ethylacetat bei 50 °C unter vermindertem Druck abdestilliert. Es wird eine Kupplerdispersion mit einer mittleren Teilchengröße von 0,19 µm erhalten. Die Dispersion wird 4 Wochen bei 5 °C gelagert, 1:1 mit Wasser verdünnt und auf eine Cellulosetriacetatunterlage gegossen. In der getrockneten Schicht sind kristalline Ausscheidungen von Farbkuppler zu erkennen, die eine Trübung und Rauigkeit ergeben.

#### Beispiel 3

Die Verfahrensweise des Beispiels 2 wird wiederholt, wobei anstelle von Trikresylphosphat 7,5 g der Verbindung 1 als hochsiedendes Lösungsmittel verwendet werden. Es wird eine Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße von 0,17 µm erhalten. Nach 4 Wochen Lagerung der Dispersion sind in daraus hergestellten Schichten keine kristallinen Ausscheidungen des Farbkupplers erkennbar.

#### Beispiel 4

10 g eines Blaugrünkupplers der Formel

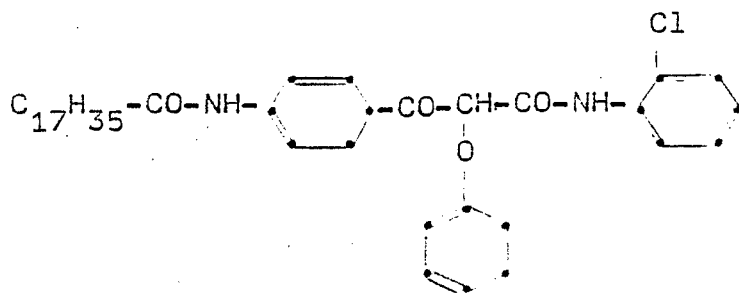




werden in einem Gemisch aus 30 ml Ethylacetat, 2,5 g Dibutylphthalat und 7,5 g der Verbindung 3 gelöst und analog Beispiel 2 dispergiert. Es wird eine Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,19  $\mu$ m erhalten, die nach 4 Wochen Lagerung keine kristallinen Ausscheidungen enthält.

Beispiel 5

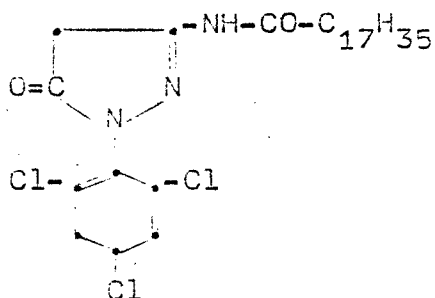
10 g eines Gelbkupplers der Formel



werden in einem Gemisch aus 30 ml Ethylacetat und 10 g der Verbindung 4 gelöst und in 100 ml 5 %iger Gelatinelösung, die als Netzmittel 1 g des Natriumsalzes von Sulfobernsteinsäure-di-2-ethylhexanol-ester enthält, dispergiert. Es wird eine Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,12  $\mu$ m erhalten, die nach 4 Wochen Lagerung keine kristallinen Kupplerausscheidungen enthält.

Beispiel 6

8 g eines Purpurkupplers der Formel

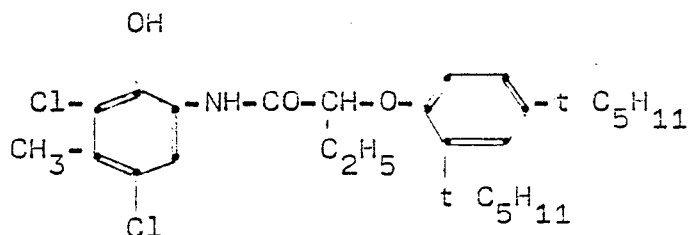


werden in einem Gemisch aus 25 ml Ethylacetat und 6 g der Verbindung 5 gelöst und in 100 ml 8 %iger Gelatinelösung, die als

Netzmittel 1,1 g Dodecylsulfat enthält, dispergiert. Es wird eine Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,16  $\mu$ m erhalten, die nach 4 Wochen Lagerung keine kristallinen Ausscheidungen enthält.

Beispiel 7

10 g eines Blaugrünkupplers der Struktur



werden analog Beispiel 2 mit folgenden hochsiedenden Lösungsmitteln dispergiert:

DBP(A), TKP(B), DELA(C), Verbindung 1(D), Verbindung 2(E), Verbindung 3(F), Verbindung 7(G) und Verbindung 9(H)

Je 78 g der Dispersionen A - H werden mit je 100 g einer Silberhalogenidemulsion 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 eine Cellulosetriacetatunterlage gegossen.

Anschließend werden die Proben belichtet und nach folgender Vorschrift verarbeitet:

1.	Vorbad	20 sec	27 °C
2.	Sprühwässerung	1 sec	27 °C
3.	Farbentwicklung	3 min	36 °C
4.	Stoppbad	40 sec	27 °C
5.	Wässerung	40 sec	27 °C
6.	1.Fixierung	40 sec	27 °C
7.	Wässerung	40 sec	27 °C
8.	Bleichung	1 min	27 °C
9.	Wässerung	40 sec	27 °C
10.	2.Fixierung	40 sec	27 °C

11. Wässerung 1 min 27 °C  
12. Stabilisierung 10 sec 27 °C

Bäderzusammensetzung

Vorbad 20 g  
Natriumsulfat (wasserfrei) 100 g  
Natriumhydroxid 1 g  
mit Wasser auf 1 l auffüllen

Farbentwickler

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

Stoppbad

Schwefelsäure (7 n) 50 ml  
mit Wasser auf 1 l auffüllen

Fixierbad

Ammoniumthiumthiosulfatlösung (58 %-ig) 100 ml  
Natriumsulfit (wasserfrei) 2,5 g  
Natriumbisulfat (wasserfrei) 10,3 g  
mit Wasser auf 1 l auffüllen

Bleichbad

Kaliumferrocyanid (wasserfrei) 30 g  
Natriumbromid (wasserfrei) 17,7 g  
mit Wasser auf 1 l auffüllen

Stabilisierungsbad

Formalin 15 ml  
Stabilisatorzusatz 0,14 ml  
mit Wasser auf 1 l auffüllen

Nach Entwicklung werden die in der folgenden Tabelle dargestellten Ergebnisse erhalten.

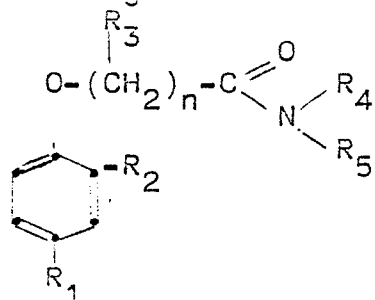
Die Bestimmung der Detailwiedergabeeigenschaften (Körnigkeit) erfolgt nach TGL Nr. 143-140/02.

Dispersion mit Hochsieder	Empfindlichkeit %	Gradation	D <sub>min</sub>	Körnigkeit
A	100	3,1	0,12	28
B	100	3,1	0,14	28
C	102	3,2	0,12	27
D	108	3,3	0,10	21
E	102	3,3	0,12	22
F	104	3,2	0,12	22
G	104	3,4	0,12	20
H	105	3,2	0,11	22

Die Dispersionen D - H mit den neuen hochsiedenden Lösungsmitteln verbessern die Gradation sowie die Körnigkeit des Farbbildes.

E r f i n d u n g s a n s p r u c h

1. Verfahren zur Herstellung von farbkupplerhaltigen Dispersi-  
onen durch Dispergierung von hydrophoben Farbkupplern in  
Gegenwart von hochsiedenden Lösungsmitteln, g e k e n n -  
z e i c h n e t d a d u r c h , daß bei der Dispergie-  
rung der hydrophoben Farbkuppler mindestens ein hochsiede-  
ndes Lösungsmittel der allgemeinen Formel



worin

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_4, \text{R}_5$  gleich oder voneinander verschieden sind und  
H, eine lineare, verzweigte oder cyclische  
Alkylgruppe mit 1 - 8 C-Atomen,

$\text{R}_3$  H, Alkyl mit 1 - 4 C-Atomen

$n$  1 - 4

bedeuten,

verwendet wird.

2. Verfahren zur Herstellung von farbkupplerhaltigen Dispersi-  
onen nach Punkt 1, g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h ,  
daß die Dispergierung in Gelatinelösungen in Gegenwart von  
anionenaktiven Tensiden erfolgt.
3. Verfahren zur Herstellung von farbkupplerhaltigen Dispersi-  
onen nach Punkt 1 und 2, g e k e n n z e i c h n e t d a -  
d u r c h , daß als hydrophobe Farbkuppler Blaugrünkuppler  
verwendet werden.