

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 851 289 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG(43) Veröffentlichungstag:
01.07.1998 Patentblatt 1998/27(51) Int. Cl.⁶: **G03C 7/413**(21) Anmeldenummer: **97122660.0**(22) Anmeldetag: **22.12.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **23.12.1996 DE 19654183**
06.05.1997 DE 19719117

(71) Anmelder:
Tetenal Photowerk GmbH & Co
22844 Norderstedt (DE)

(72) Erfinder:
Janssen, Hans-Werner, Dr.
24576 Bad Bramstedt (DE)

(74) Vertreter:
Glawe, Delfs, Moll & Partner
Patentanwälte
Rothenbaumchaussee 58
20148 Hamburg (DE)

(54) **Farbentwickler**

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Farbentwickler, der ein Hydroxylaminderivat der Formel (I) oder ein Salz dieses Derivats enthält:



wobei in dieser Formel bedeuten:

L: eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe;

A: eine Carboxyl-, Sulfo-, Phosphono-, Hydroxyl-, Amino-, Ammonium-, Carbamoyl-, Sulfamoyl- oder Alkylsulfonylgruppe oder ein Phosphinsäurerest;

R: ein Wasserstoffatom oder eine Verbindung der Formel -L-A mit den oben angegebenen Bedeutungen für L und A;

dadurch gekennzeichnet, daß dem Farbentwickler dieses Hydroxylaminderivat in Form der Reaktionslösung der zur Herstellung verwendeten Ausgangssubstanzen zugesetzt worden ist.

Der Einsatz des Hydroxylaminderivats in Form der ungereinigten Reaktionslösung ermöglicht eine einfachere und kostengünstigere Herstellung eines Farbentwicklers. Überraschenderweise wird durch diese ungereinigte Reaktionslösung Qualität und Funktion des Farbentwicklers nicht oder nur unwesentlich beeinträchtigt.

EP 0 851 289 A2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Farentwickler, sowie ein Kit und ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Farentwicklers gemäß den Oberbegriffen der Ansprüche 1, 11 und 15.

Farentwickler werden im Stand der Technik zur fotografischen Entwicklung von Farbnegativfilmen, -umkehrfilmen, sowie Colorpapieren (Negativ- und Umkehrpapier) verwendet. Die eigentliche Entwicklerchemikalie ist ein Reduktionsmittel. Der Farentwickler enthält daher in der Regel Konservierungsmittel in Form von Antioxidantien, um eine unerwünschte vorzeitige Oxidation der Entwicklerchemikalie bei der Lagerung oder der Anwendung (bspw. durch Luftsauerstoff) zu verhindern oder zumindest zu verzögern.

Als Antioxidantien sind bspw. Sulfite und Hydroxylamin bekannt (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl. Bd. A20. S. 62). Insbesondere bei Colorpapierentwicklern vermindert Hydroxylamin jedoch in unerwünschter Weise die Farbsättigung des entwickelten Papierabzugs. Es wurde vermutet, daß dies möglicherweise darauf zurückzuführen ist, daß Hydroxylamin selbst als Entwickler wirkt und damit die fotografische Entwicklung durch die eigentliche Entwicklerchemikalie stört (EP-A-0 269 740). In der genannten Schrift ist daher bereits vorgeschlagen worden, verschiedene Hydroxylaminderivate als Konservierungsmittel zu verwenden.

Diese Derivate werden in der Regel durch Reagierenlassen von Hydroxylamin mit einer zweiten Verbindung, wie bspw. Chlorethansulfonat, hergestellt. Es entsteht ein Hydroxylaminderivat, im genannten Beispiel Disulfoethylhydroxylamin (DSEHA). Bei dieser Reaktion kann das Hydroxylamin entweder eine Abgangsgruppe der zweiten Verbindung substituieren (wie im genannten Beispiel) oder an eine olefinische Doppelbindung der zweiten Verbindung addiert werden. Das Reaktionsprodukt wird anschließend gereinigt (bspw. durch Umkristallisieren) und in Reinform der Entwicklerlösung zugesetzt (EP-A-0 415 455, S. 11).

Als Feststoffe (insbesondere Granulate bzw. Tabletten) formulierte Farentwickler sind ebenfalls bekannt (EP-A-0 589 624, EP-A-0 682 289, EP-A-0 687 951). Sie werden insbesondere dann verwendet, wenn es auf kleines Transportvolumen und/oder saubere Handhabung ankommt, ferner können sie zum Auffrischen von Entwicklungslösungen in kontinuierlich arbeitenden Entwicklungsmaschinen verwendet werden. Der Zusatz von Hydroxylaminderivat in gereinigter Form als Konservierungsmittel zu granulierten Entwicklern ist ebenfalls bekannt (EP-A-0 682 289).

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Farentwickler der eingangs genannten Art zu schaffen, dessen Herstellung weniger Aufwand erfordert.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Farentwickler, der ein Hydroxylaminderivat der Formel (I) oder ein Salz dieses Derivats enthält,



wobei in dieser Formel bedeuten:

L: eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe;

A: eine Carboxyl-, Sulfo-, Phosphono-, Hydroxyl-, Amino-, Ammonium-, Carbamoyl-, Sulfamoyl- oder Alkylsulfonylgruppe oder ein Phosphinsäurerest;

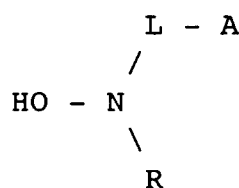
R: ein Wasserstoffatom oder eine Verbindung der Formel -L-A mit den oben angegebenen Bedeutungen für L und A;

dadurch gekennzeichnet, daß dem Farentwickler dieses Hydroxylaminderivat in Form der Reaktionslösung der zur Herstellung verwendeten Ausgangssubstanzen zugesetzt worden ist.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Kit zur Herstellung eines Farentwicklers, bei dem wenigstens einer Komponente dieses Kits ein oben beschriebenes Hydroxylaminderivat in Form der Reaktionslösung der zur Herstellung verwendeten Ausgangssubstanzen zugesetzt worden ist.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines Farentwicklers oder einer Komponente eines Kits zur Herstellung eines Farentwicklers, das durch folgende Schritte gekennzeichnet ist:

a) Reagierenlassen von Hydroxylamin oder eines Hydroxylaminsalzes mit einer Verbindung, die den Rest -L-A oder eine Vorstufe davon enthält, zur Herstellung eines Hydroxylaminderivats der Formel (I)



mit den in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen für L, A und R;

b) Hinzufügen der Reaktionslösung zu dem Farentwickler oder der Komponente des zur Herstellung eines Farentwicklers vorgesehenen Kits.

Der Farentwickler bzw. dessen Komponenten können zu einem Feststoff mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 0,5 - 5 %, vorzugsweise 1,5 - 3 %, getrocknet werden.

Die Erfindung beruht auf der überraschenden Erkenntnis, daß es nicht erforderlich ist, das Konservierungsmittel in Form eines Hydroxylaminderivats in gereinigter Form einzusetzen. Die Wirkung und Qualität des Farentwicklers wird nicht oder nur unwesentlich beeinträchtigt, wenn statt dessen das Reaktionsgemisch der zur Herstellung verwendeten Ausgangssubstanzen eingesetzt wird. Dies ist um so überraschender, da bspw. bei der oben beispielhaft geschilderten Substitutionsreaktion HCl als prinzipiell fotografisch aktive Substanz in der Reaktionslösung verbleibt, deren gelöste Substanzen Bestandteil des Entwicklers werden. Auch wird bei der Reaktion zur Herstellung des Hydroxylaminderivats häufig Hydroxylamin nicht in Reinform, sondern in Form eines Salzes (bspw. eines Hydrochlorids oder Sulfatsalzes) eingesetzt. In keinem Fall ergibt sich jedoch eine nennenswerte Beeinträchtigung von Qualität und Funktion des Entwicklers.

Der Begriff Farentwickler bezeichnet im Rahmen der Erfindung jegliches Substanzgemisch, das zur Entwicklung von Farbnegativ- und -umkehrfilmen, sowie Colornegativ- und -umkehrpapieren eingesetzt werden kann. Besonders vorteilhaft ist der erfindungsgemäße Entwickler als Papierentwickler, bspw. im Rahmen des Kodak RA-4-Prozesses einsetzbar.

Das Hydroxylaminderivat wird in Form der Reaktionslösung der zur Herstellung verwendeten Ausgangssubstanzen eingesetzt. Dies bedeutet, daß das Reaktionsgemisch keinem separaten Reinigungsschritt zur Isolierung des Hydroxylaminderivats unterzogen wird, sondern dem Farentwickler als Konservierungsmittel unmittelbar zugesetzt wird.

Die Reaktion zur Herstellung des Hydroxylaminderivats kann bspw. eine Additionsreaktion, eine Substitutionsreaktion oder eine Reaktion nach Art der Mannich-Reaktion umfassen. Sofern es sich um eine Reaktion handelt, in deren Verlauf ein Halogenid (Chlorid) frei wird, kann dieses Halogenid gleichzeitig als Antischleiermittel (antifoggant) in dem Farentwickler wirken. Vorteilhafterweise wird dann die Menge des separat zugesetzten Antischleiermittels wie bspw. Natrium- oder Kaliumchlorid entsprechend reduziert.

In dem Hydroxylaminderivat gemäß Formel (I) bedeutet L vorzugsweise eine geradkettige oder eine verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Kohlenstoffatomen. Bevorzugte Beispiele für den Bestandteil -L-A der Formel (I) umfassen die Carboxymethyl-, Carboxyethyl- und Carboxypropylgruppe, die Sulfoethyl-, Sulfopropyl- und Sulfobutylgruppe, ferner die Phosphonomethyl-, Phosphonoethyl- sowie die Hydroxyethylgruppe. Der Begriff Amino-, Ammonium- und Carbamoylrest in den Ansprüchen umfaßt sowohl entsprechende unsubstituierte als auch substituierte Reste. Sofern die genannten Reste substituiert sind, sind sie vorzugsweise mit einer Alkylgruppe substituiert, die verzweigt oder unverzweigt sein kann und vorzugsweise 1 bis 10, weiter vorzugsweise 1 bis 5 Kohlenstoffatome enthält. Das Hydroxylaminderivat wird bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Disulfoethylhydroxylamin, N-Hydroxyiminodiessigsäure, N-Hydroxyiminodipropionsäure, N-Hydroxyiminodimethylenphosphonsäure, und Salzen der vorgenannten Stoffe.

Der erfindungsgemäße Farentwickler kann als Feststoff formuliert sein. Er liegt in diesem Fall vorzugsweise in der Form eines Granulats, von Pellets oder aber in Form von zu Tabletten gepreßtem Granulat vor. Die verschiedenen Verfahren zur Granulat- bzw. Pelletbildung sind dem Fachmann geläufig und umfassen bspw. Granulieren in Trommeln, durch Extrusion, Kompression, Brechen, Rühren, sowie durch Wirbelschichtverfahren und durch Sprühtrocknen. Da im Rahmen der Erfindung das als Konservierungsmittel zuzusetzende Hydroxylaminderivat in Form einer Reaktionslösung vorliegt, ist es besonders bevorzugt, diese Reaktionslösung in einen Wirbelschichtgranulator einzusprühen, in dem sich die übrigen Bestandteile des herzustellenden Farentwicklers bzw. der entsprechenden Komponente des Kits befinden und auf den gewünschten Endfeuchtigkeitsgehalt zu trocknen. Da somit die Reaktionslösung des Hydroxyl-

aminderivats keinerlei Aufbereitung vor der Verwendung unterzogen werden muß, wird die Herstellung eines als Feststoff formulierten Farbentwicklers wesentlich vereinfacht.

Der Feuchtigkeitsgehalt eines als Feststoff formulierten erfindungsgemäßen Farbentwicklers liegt bevorzugt zwischen 0,5 und 5 %, weiter vorzugsweise zwischen 1,5 und 3 %. Ein Farbentwickler mit diesen Feuchtigkeitsgehalten zeigt bei Lagerung unter Luftausschluß und bei Raumtemperatur keinerlei signifikante Verfärbung, Verklumpung oder Änderung der Bruchfestigkeit. Wie bereits erwähnt, kann der erfindungsgemäße Farbentwickler als Granulat vorliegen. Die Korngröße des Granulats beträgt vorzugsweise 50 - 1000 µm, weiter vorzugsweise 150 - 500 µm. Alternativ kann er in Pellet- oder Tablettenform (vorzugsweise wird das Granulat zu Tabletten verpreßt) vorliegen.

Der erfindungsgemäße Farbentwickler kann als Mehrkomponentenkitt mit in der Regel 2 oder 3 Komponenten (bspw. Lösungen oder Granulaten) verkauft werden, die der Anwender vor der Verwendung zu einer fertigen Farbentwicklerlösung ansetzt. Erfindungsgemäß ist es jedoch bevorzugt, den Farbentwickler in Form eines alle erforderlichen Bestandteile enthaltenden Feststoffes (bevorzugt Granulat, Pellet oder Tablette) auf den Markt zu bringen. Dieser Feststoff kann auf besonders einfache Weise zu einer fertigen Farbentwicklerlösung angesetzt werden bzw. zur Auffrischung einer vorhandenen Entwicklerlösung verwendet werden. Erfindungsgemäß ist es ebenfalls möglich, den Farbentwickler in Form eines sogenannten Monokonzentrats, d. h. als fertige, konzentrierte Farbentwicklerlösung, auf den Markt zu bringen. Die Bestandteile dieses Monokonzentrats sind u.U. nicht vollständig in dem wäßrigen Lösungsmittel löslich, so daß das Konzentrat als Fest-Flüssig-Gemisch vorliegt. Die Erfindung hat erkannt, daß dies die Verwendbarkeit eines aus dem Konzentrat angesetzten Farbentwicklers nicht beeinträchtigt.

Bei der erfindungsgemäßen Herstellung eines Farbentwicklers wird in einem Schritt Hydroxylamin oder dessen Salz mit einer Verbindung, die den Rest -L-A oder eine Vorstufe davon enthält, zur Herstellung eines Hydroxylaminderivats der Formel (I) reagierengelassen. Eine Vorstufe von -L-A ist jeglicher Stoff, der mit dem Hydroxylamin und ggf. einem weiteren Stoff wie bspw. Formaldehyd zu einem Hydroxylaminderivat der Formel (I) reagiert. Bei einer Additionsreaktion kann bspw. diese Vorstufe eine Vinylkomponente beinhalten. Die Reaktionslösung wird ohne weitere Aufarbeitung oder Reinigung mit den übrigen Bestandteilen des Farbentwicklers bzw. der entsprechenden Komponente eines Kits vereinigt.

Zur Herstellung eines als Feststoff formulierten Entwicklers wird die Reaktionslösung bevorzugt aufgesprüht. Das überschüssige Wasser wird durch Trocknung entfernt, so daß ein Feststoff mit dem gewünschten Feuchtigkeitsgehalt entsteht.

Typische Bestandteile eines erfindungsgemäßen Farbentwicklers sind die folgenden:

1. Die eigentliche Farbentwicklerchemikalie. Geeignete Entwicklersubstanzen sind dem Fachmann geläufig. Bevorzugt handelt es sich um N,N-dialkylierte p-Phenylendiaminderivate. Bspw. können entsprechende Derivate verwendet werden, die dem Fachmann unter der Bezeichnung CD-2, CD-3, CD-4 und CD-6 geläufig sind. Eine Beschreibung einiger geeigneter Farbentwickler findet sich in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Bd. A20, S. 70 ff.

2. Puffer: Da Farbentwickler üblicherweise pH-Werte oberhalb von 9 benötigen, enthält die Entwicklerlösung in der Regel Puffer sowie ggf. alkalische Substanzen. Geeignet sind bspw. Alkali- und Dicarbonate, Phosphate, Borate, Tetraborate, o-Hydroxybenzoate, Hydroxide und dergleichen. Alkalische Amine wie bspw. Mono-, Di- oder Triethanolamin können gleichfalls zugesetzt werden.

3. Wasserenthärtungsmittel: Beim Arbeiten im alkalischen Bereich muß verhindert werden, daß im zur Zubereitung der fertigen Entwicklerlösung verwendeten Wasser ggf. vorhandene Alkali- und Erdalkalitionen als unlösliche Salze ausfallen. Als Wasserenthärtungsmittel werden vorzugsweise Komplexbildner, besonders bevorzugt Chelatbildner, eingesetzt. Als anorganische Komplexbildner können bspw. Polymetaphosphate und Polyorthophosphate eingesetzt werden. Bevorzugt werden jedoch organische Chelatbildner, bspw. in Form von Hydroxycarbonsäuren, eingesetzt. Geeignete Chelatbildner sind dem Fachmann geläufig und bspw. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Bd. A10, S. 95 ff. sowie in der EP-A-0 415 455, S. 14 beschrieben. Sie umfassen bevorzugt Aminoessigsäurederivate wie bspw. Nitrilotriessigsäure (NTA), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), Hydroxyethandiphosphonsäure (HEDP), Salze der vorgenannten Stoffe und dergleichen.

4. Optische Aufheller: Als optische Aufheller werden insbesondere Stilbenderivate wie bspw. Stilben-2,2-disulfonsäuren verwendet. Geeignete Aufheller werden bspw. von der Ciba Geigy AG unter den Namen Tinopal SFP® vertrieben. Es handelt sich um 4,4'-Bis-2-diethylamino-4-(2,5-disulfophenylamino)-s-triazinyl-6-aminostilben-2,2'-disulfonsäurenatriumsalz.

5. Konservierungsmittel/Antioxidantien: Hier werden insbesondere die erfindungsgemäßen hergestellten Hydroxyl-

aminderivate eingesetzt. Bei Bedarf können zusätzlich andere Antioxidantien wie bspw. Sulfite eingesetzt werden.

6. Antischleiermittel: Als Antischleiermittel (antifoggants) werden insbesondere Halogenidionen (bevorzugt Chloride oder Bromide) eingesetzt, die bspw. in Form der Alkalihalogenide eingesetzt werden. Wenn bei der erfindungsgemäßen Herstellung der Hydroxylaminderivate Halogenidionen freierwerden, können diese als Antischleiermittel wirken, so daß ein separater Zusatz von Alkalihalogenid überflüssig wird bzw. vermindert werden kann. Organische Antischleiermittel können ggf. ebenfalls zugesetzt werden, insbesondere Stickstoffheterocyclen wie bspw. Benzotriazol, 6-Nitrobenzimidazol, 5-Nitroisindazol, 5-Methylbenzotriazol, 5-Nitrobenzotriazol, 5-Chlorbenzotriazol, 2-Thiazolylbenzimidazol, 2-Thiazolylmethylbenzimidazol, Indazol, Adenin und dergleichen.

7. Lösevermittler, Emulgatoren: Zu diesem Zweck sind jegliche oberflächenaktive Stoffe geeignet. Es können bspw. Alkylsulfonsäuren, Arylphosphonsäuren, aliphatische und aromatische Carbonsäuren, ggf. in oligomerisierter oder polymerisierter Form, verwendet werden. Geeignet ist bspw. Polymaleinsäureanhydrid, ggf. hydrolysiert oder teilhydrolysiert (PMSAH).

8. Ein als Feststoff formulierter Farbentwickler kann Zusatzstoffe enthalten, die die Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit erhöhen und/oder als Bindemittel dienen und/oder das Löseverhalten des Farbentwicklers beim Ansetzen der fertigen Lösung verbessern. Diese Zusatzstoffe sind bereits in EP-A-0 589 624, EP-A-0 682 289 und EP-A-0 687 951 beschrieben, auf die entsprechenden Offenbarungen wird Bezug genommen. Bevorzugt werden als Zusatz- bzw. Füllstoffe Mono-, Oligo- und/oder Polysaccharide, Zuckeralkohole, Derivate der vorgenannten Stoffe (insbesondere Amino- und/oder Thioderivate) sowie Polyether (insbesondere Polyethylen- und/oder -propylenglykole) verwendet. Der Begriff Oligosaccharide bezeichnet Zucker mit 2 bis 7 Saccharideinheiten im Molekül. Die Zuckeralkohole Mannit, Sorbit und/oder Polyethylenglykol sind als Zusatz- bzw. Füllstoff besonders bevorzugt. Als andere geeignete Polysaccharide seien beispielhaft genannt Malzzucker, Cellobiose, Trehalose, Gentiobiose, Isomaltose, Milchzucker, Raffinose, Gentianose, Stachyose, Xylan, Araban, Glycogen, Dextran, Inulin, Levan, Galactan, Agarose, Amylose, Sucrose und Agarobiose. Im übrigen wird hier insbesondere auf die Aufzählung geeigneter Saccharide in EP-A-0 682 289 Bezug genommen. Für die Offenbarung geeigneter Polyether wird insbesondere auf EP-A-0 687 951 Bezug genommen.

Die Aufzählung dieser möglichen Bestandteile ist nicht abschließend, dem Fachmann ist geläufig, daß ggf. einige der genannten Bestandteile weggelassen bzw. andere Bestandteile, bspw. Entwicklungsbeschleuniger, zugefügt werden können. Es können ggf. organische Lösungsmittel zur Verbesserung der Löslichkeit organischer Entwicklerbestandteile hinzugefügt werden.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen erläutert.

I. Herstellung der erfindungsgemäßen Hydroxylaminderivate

Vergleichsbeispiel 1 (nicht erfindungsgemäß)

Herstellung von Disulfoethylhydroxylamindinatriumsalz in gereinigter Form

Die Darstellung geschieht folgendermaßen.

29,5 ml 50%ige Hydroxylaminlösung (entsprechen 0,5 Mol) werden mit 331 ml 30%iger Lösung des Natriumsalzes der Vinylsulfonsäure (entsprechen 0,9 Mol) im Rundkolben 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wird anschließend zu 2 l Ethanol gegeben. Die ausfallenden Kristalle werden abgesaugt und an der Luft getrocknet. Als Ausbeute erhält man 137,6 g (0,46 Mol) des gereinigten Reaktionsprodukts.

Beispiel 1

Herstellung von Disulfoethylhydroxylamindinatriumsalz

Die Darstellung geschieht entsprechend Vergleichsbeispiel 1, die Reaktionslösung wird aber nach dem zweistündigen Erhitzen unter Rückfluß abkühlen gelassen und keine weiteren Schritte zur Reinigung des Reaktionsproduktes werden unternommen. Da die Reaktion unter gleichen Bedingungen wie im Vergleichsbeispiel 1 durchgeführt wurde, enthalten 340 ml Reaktionslösung 137,6 g (0,46 Mol) des Reaktionsprodukts.

Beispiel 2

Herstellung von Disulfoethylhydroxylamin dinatriumsalz

5 Im Unterschied zu Beispiel 1 wird hier das Hydroxylamin in Form des Hydrochlorids eingesetzt, so daß Natriumchlorid als Nebenprodukt der Reaktion entsteht.

10 Zu 165 ml einer 30%igen Lösung des Natriumsalzes der Vinylsulfonsäure (entsprechen 0,45 Mol) werden unter Rühren 17,4 g (0,25 Mol) Hydroxylaminhydrochlorid und 10g (0,25 Mol) Natriumhydroxid zugefügt. Anschließend wird im Rundkolben 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen ist die Reaktionslösung zum Einsatz bereit. Theoretisch enthält das Reaktionsvolumen von 166 ml (bei angenommener 100%iger Ausbeute) 66 g (0,25 Mol) des Endproduktes und 14,6 g (0,25 Mol) NaCl.

Beispiel 3

15 Herstellung von N-Hydroxyiminodiessigsäure dinatriumsalz

20,5 g (0,125 Mol) Hydroxylaminsulfat werden in einem Becherglas in 100 ml Wasser gelöst. Unter Eiskühlung werden 50 ml 5 molare Natronlauge hinzugefügt. Unter weiterer Kühlung und Rühren werden 58,2 g (0,5 Mol) Natriumsalz der Chloressigsäure und weitere 100 ml 5 molare Natronlauge zugegeben. Die klare Lösung läßt man 3 Tage bei Raumtemperatur stehen. Das Reaktionsvolumen von 300 ml enthält dann bei einer theoretischen Ausbeute von 100 % 48,3 g Reaktionsprodukt und 29,3 g (0,5 Mol) NaCl.

Beispiel 4

25 Herstellung von N-Hydroxydimethylenphosphonsäure

14,8 ml 50%ige Hydroxylaminlösung (0,25 Mol) werden mit 50 ml Wasser verdünnt. Man gibt 38 ml 36,5%ige Formaldehydlösung (0,5 Mol) und 33,7 ml 85%ige Phosphorsäure (0,5 Mol) hinzu. Es wird 2 Stunden im Rundkolben unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionsmischung wird abkühlengelassen und unter Eiskühlung mit 20 g Natriumhydroxid gelöst in 75 ml Wasser versetzt. Die Reaktionslösung (215 ml) enthält bei einer 100%igen theoretischen Ausbeute 55,3 g des Reaktionsprodukts.

Beispiel 5

35 Herstellung von N-Hydroxyiminodipropionsäure

10 g (0,25 Mol) Natriumhydroxid werden in 50 ml Wasser gelöst. Unter Kühlung werden langsam 36 g (0,5 Mol) Acrylsäure zugegeben. Die Kühlung wird entfernt und unter Rühren wird eine Lösung von 17,5 g (0,25 Mol) Hydroxylaminhydrochlorid in 35 ml Wasser zugefügt. Es stellt sich eine Temperatur von 30 bis 35 °C ein. Der Ansatz wird 16 Stunden stehengelassen und dann mit 20 g NaOH, gelöst in 20 ml Wasser, neutralisiert. Das Reaktionsvolumen von 164 ml enthält bei einer theoretischen Ausbeute von 100 % 44,3 g des Reaktionsprodukts und 14,6 g NaCl.

Beispiel 6

45 Herstellung von N-Hydroxyiminopropionsäure

Die Herstellung erfolgt in gleicher Weise wie in Beispiel 5, doch werden anstelle des Hydroxylaminhydrochlorids 20,6 g (0,25 Mol) Hydroxylaminsulfat eingesetzt.

50 II. Herstellung flüssiger Farbentwickler und Vergleichsversuche

Es wird ein Farbentwickler des Standes der Technik angesetzt, der pro Liter Arbeitslösung folgende Bestandteile enthält:

55

CD-3	5,0 g
------	-------

(fortgesetzt)

optischer Aufheller Tinopal SFP®	1,5 g
KCl	3,5 g
K ₂ CO ₃	27,0 g
DTPA (Diethylentriaminpentaessigsäure)	3,0 g
DSEHA (Disulfoethylhydroxylamin) der Fa. Iwako, Japan	9,5 g

Dieser Entwickler wird zur fotografischen Entwicklung eines Kodak RA-4 Kontrollstreifens im RA-4-Colorpapierprozeß verwendet. Der mit diesem Entwickler des Standes der Technik entwickelte Kontrollstreifen dient als Bezugsgröße für die nachfolgend beschriebenen densitometrischen Messungen.

In den nachfolgenden Versuchen I bis VIII wird ebenfalls ein Entwickler der obigen Zusammensetzung verwendet, die eingesetzte Menge von 9,5 g DSEHA wird aber ersetzt durch die in der folgenden Tabelle angegebenen Antioxidantien.

Tabelle 1

Versuch	Konservierungsmittel	Chloridkompensation
I	9,5 g des gereinigten Produkts aus Vergleichsbeispiel 1	nein
II	25,0 ml Reaktionslösung aus Beispiel 1	nein
III	24,5 ml Reaktionslösung aus Beispiel 2	nein
IV	77,0 ml Reaktionslösung aus Beispiel 3	nein
V	27,5 ml Reaktionslösung aus Beispiel 4	nein
VI	24,5 ml Reaktionslösung aus Beispiel 4	ja
VII	21,0 ml Reaktionslösung aus Beispiel 5	ja
VIII	19,8 ml Reaktionslösung aus Beispiel 6	nein

Die in der Tabelle I bei den Versuchen VI und VII angegebene Chloridkompensation bedeutet, daß der KCl-Gehalt der Entwicklerlösung in dem Maße verringert wird, wie durch das Hinzusetzen der Reaktionslösung Chlorid in Form von NaCl in die Entwicklerlösung eingebracht wird. Bei den Versuchen VI und VII wird dafür gesorgt, daß sich der Chloridgehalt gegenüber den Referenzentwicklern des Standes der Technik nicht ändert.

Die entsprechend der Versuche I bis VIII hergestellten Entwickler werden ebenfalls zur Entwicklung von Kodak RA-4 Kontrollstreifen verwendet. Die entwickelten Kontrollstreifen werden densitometrisch gemessen. Die nachfolgende Tabelle II dokumentiert die densitometrischen Abweichungen der mit den Entwicklern gemäß Versuchen I bis VIII entwickelten Kontrollstreifen gegenüber dem Kontrollversuch mit dem Entwickler des Standes der Technik.

Tabelle 2

Versuch	Schleier	Empfindlichkeit	Kontrast	Dmax
I	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut
II	sehr gut	sehr gut	gut	sehr gut
III	sehr gut	schlecht	sehr gut	schlecht
IV	gut	schlecht	gut	schlecht
V	gut	gut	gut	gut
VI	gut	gut	gut	gut
VII	gut	gut	zufriedenstellend	gut
VIII	gut	zufriedenstellend	zufriedenstellend	zufriedenstellend

Erläuterung Beurteilung:

sehr gut bedeutet bei Schleier Abweichungen der Dichte
 pro Farbe $< + 0,00$ Dichteeinheiten
 5 sehr gut bedeutet bei Empfindlichkeit Abweichungen der Dichte
 pro Farbe $< \pm 0,03$ Dichteeinheiten
 sehr gut bedeutet bei Kontrast Abweichungen der Dichte
 pro Farbe $< \pm 0,03$ Dichteeinheiten
 sehr gut bedeutet bei Dmax Abweichungen der Dichte
 10 pro Farbe $< \pm 0,04$ Dichteeinheiten

gut bedeutet bei Schleier Abweichungen der Dichte
 pro Farbe $< + 0,01$ Dichteeinheiten
 gut bedeutet bei Empfindlichkeit Abweichungen der Dichte
 15 pro Farbe $< \pm 0,06$ Dichteeinheiten
 gut bedeutet bei Kontrast Abweichungen der Dichte
 pro Farbe $< \pm 0,06$ Dichteeinheiten
 gut bedeutet bei Dmax Abweichungen der Dichte
 pro Farbe $< \pm 0,08$ Dichteeinheiten
 20

zufriedenstellend bei Schleier Abweichungen der Dichte
 pro Farbe $< + 0,02$ Dichteeinheiten
 zufriedenstellend bei Empfindlichkeit Abweichungen der Dichte
 pro Farbe $< \pm 0,09$ Dichteeinheiten
 25 zufriedenstellend bei Kontrast Abweichungen der Dichte
 pro Farbe $< \pm 0,08$ Dichteeinheiten
 zufriedenstellend bei Dmax Abweichungen der Dichte
 pro Farbe $< \pm 0,11$ Dichteeinheiten

schlecht bedeutet bei Schleier Abweichungen der Dichte
 pro Farbe $> \pm 0,03$ Dichteeinheiten
 schlecht bedeutet bei Empfindlichkeit Abweichungen der Dichte
 pro Farbe $> \pm 0,09$ Dichteeinheiten
 schlecht bedeutet bei Kontrast Abweichungen der Dichte
 30 pro Farbe $> \pm 0,08$ Dichteeinheiten
 35 schlecht bedeutet bei Dmax Abweichungen der Dichte
 pro Farbe $> \pm 0,11$ Dichteeinheiten

Versuch I ergibt mit dem Vergleichsversuch praktisch identische densitometrische Werte. Dies ist auch zu erwarten, da bei Versuch I das hergestellte DSEHA ja separat isoliert und in isolierter Form eingesetzt wird. Es wird hier also nicht erfindungsgemäß gearbeitet.

Die Versuche II bis VIII verwenden erfindungsgemäß hergestellte Hydroxylaminderivate.

Größere Abweichungen von den densitometrischen Werten des Kontrollversuchs zeigen sich nur in den Versuchen III und IV hinsichtlich der Empfindlichkeit und der maximalen Dichte Dmax. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Reaktionslösung gemäß den Herstellungsbeispielen 2 und 3, die in den Versuchen III und IV verwendet wird, größere Mengen Chlorid enthält und der separat zugesetzte KCl im Entwickler nicht Vermindert wurde. Im Entwickler befinden sich dann insgesamt zu große Mengen an Antischleiermittel in Form von Chlorid, so daß Empfindlichkeit und maximale Dichte zu stark herabgesetzt werden. Die vergleichbaren Versuche VI und VII, bei denen eine Chloridkompensation durch entsprechende Verminderung des KCl-Zusatzes zur Entwicklerlösung durchgeführt wurde, belegen dies. Die bei diesen Versuchen durchgeführte Verminderung des Gesamtchloridgehalts auf einen akzeptablen Wert führt zu guten bzw. zufriedenstellenden densitometrischen Messungen.

III. Herstellung von Farbentwicklern in Granulat- bzw. Tablettenform

55 Beispiel 7

Es werden zunächst 3 verschiedene Granulate als Komponenten eines Kits zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Farbentwicklers hergestellt.

Granulat A

1000 g Kaliumcarbonat, 10 g Natriumsulfit, 100 g DTPA-5Na (Diethylentriaminpentaessigsäurepentanatriumsalz), 50 g Tinopal SFP® und 100 g Lithiumhydroxidmonohydrat werden auf eine Korngröße < 150 µm gemahlen. Der Mischung werden 250 g Mannit und 150 ml Wasser zugegeben, und es wird 10 min bei Raumtemperatur granuliert. Anschließend wird das Granulat bei 60°C im Wirbelschichttrockner bis auf eine Restfeuchte von 2 % getrocknet.

Granulat B1 (Vergleich, nicht erfindungsgemäß)

500 g CD-3 und 300 g DSEHA-2Na (Disulfoethylhydroxylaminindinatriumsalz) werden auf eine Korngröße < 150 µm gemahlen. Anschließend werden 50 g Sorbit zugegeben, und es wird unter Zugabe von 45 ml Wasser 10 min lang granuliert. Das erhaltene Granulat wird bei 40°C im Wirbelschichttrockner auf eine Restfeuchte von 2 % getrocknet. Als Konservierungsmittel enthält es in Reinform zugegebenes DSEHA-2Na.

Granulat B2 (erfindungsgemäß)

500 g CD-3 werden auf eine Korngröße < 200 µm gemahlen und mit 50 g Sorbit vermischt. Die Mischung wird in einen Wirbelschichtgranulator gegeben und bei 40°C werden innerhalb von 4 min 740 ml der Reaktionslösung aus Beispiel 1 eingesprüht. Die Konzentration des Hydroxylaminderivats in dieser Reaktionslösung beträgt (100%ige Ausbeute vorausgesetzt) 405 g DSEHA-2Na pro Liter. Man erhält nach Abschluß des Einsprühens ein auf eine Restfeuchte von weniger als 2 % getrocknetes Granulat.

Die Granulate A und B2 bilden zusammen einen Kit zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Farmentwicklers.

Aus diesen Granulaten werden Farmentwicklertabletten wie folgt hergestellt:

Die in den obigen Beispielen hergestellten Granulate A und B1 einerseits (Vergleichsbeispiel) und A und B2 andererseits (erfindungsgemäßes Beispiel) (jeweils die gesamten gemäß den Beispielen hergestellten Mengen) werden 5 min lang miteinander vermischt. Die erhaltenen Endmischungen werden nach Zugabe von jeweils 10 g N-Miristoyl-β-alanin 3 min lang gemischt. Anschließend werden auf einer Rotationstablettiermaschine Tabletten mit einem Durchmesser von 3 cm, einer Dicke von 1 mm und einem Gewicht von 11 g gepreßt.

Beispiel 8

In diesem Beispiel wird die Herstellung eines aus 3 Granulaten bestehenden Kits zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Farmentwicklers sowie die Herstellung entsprechender Farmentwicklertabletten offenbart.

Granulat A

1000 g Kaliumcarbonat, 12 g Natriumsulfit, 100 g DTPA-5Na, 45 g Natriumtoluolsulfonat und 100 Lithiumhydroxidmonohydrat werden auf eine Korngröße von < 150 µm gemahlen und mit 250 g Sorbit vermischt. Die Mischung wird unter Zugabe von 145 ml Wasser 15 min lang bei Raumtemperatur granuliert und anschließend bei 60°C im Wirbelschichttrockner auf eine Restfeuchte von 2 % getrocknet.

Granulat B

500 g CD-3, 30 g Natriumchlorid und 100 g Tinopal SFP® werden auf eine Korngröße von < 150 µm gemahlen. Zu der Mischung werden 50 g Sorbit gegeben. Anschließend wird unter Zugabe von 60 ml Wasser 10 min lang bei Raumtemperatur granuliert. Das Granulat wird im Wirbelschichttrockner bei einer Temperatur von 40°C auf eine Restfeuchte von 2 % getrocknet.

Granulat C1 (Vergleich, nicht erfindungsgemäß)

600 g Natriumtoluolsulfonat und 300 g DSEHA-2Na werden auf eine Korngröße von < 150 µm gemahlen. Anschließend erfolgt Granulierung unter Zugabe von 170 ml Wasser. Im Wirbelschichttrockner wird bei 50°C bis auf eine Restfeuchte von unterhalb 2 % getrocknet. Bei diesem Vergleichsbeispiel ist das als Konservierungsmittel dienende Hydroxylaminderivat in Reinform zugegeben worden.

Granulat C2 (erfindungsgemäß)

500 g Natriumtoluolsulfonat werden auf eine Korngröße von etwa 200 µm gemahlen und mit 150 g Sorbit ver-

mischt. Die Mischung wird in einen Wirbelschichtgranulator gegeben und 620 ml der Reaktionslösung aus Beispiel 5 werden bei einer Temperatur von 40°C über einen Zeitraum von 5 min eingesprüht. Die Konzentration dieser Reaktionslösung an N-Hydroxyiminopropionsäuredinatriumsalz beträgt bei einer theoretischen Ausbeute von 100 % der Reaktion aus Beispiel 5 360 g pro Liter. Nach Abschluß des Granulierens und Trocknens erhält man ein Granulat mit einer Restfeuchte unterhalb 2 %.

Die Granulate A, B und C1 (Vergleichsbeispiel) sowie A, B und C2 (erfindungsgemäßes Beispiel) werden jeweils in den gemäß obigen Beispielen angesetzten Mengen 10 min lang zu sogenannten Endmischungen gemischt. Diese Endmischungen können unmittelbar als Farbentwickler angesetzt werden, sie werden jedoch vorzugsweise zu Tabletten verpreßt.

Zn den Mischungen der Granulate A, B und C1 einerseits und A, B und C2 andererseits werden jeweils 15 g N-Miristoyl-β-alanin gegeben und 3 min lang eingemischt. Anschließend werden auf einer Rotationstablettenmaschine Tabletten gepreßt mit einem Durchmesser von etwa 3 cm, einer Dicke von etwa 1 cm und einem Gewicht von etwa 11 g.

Überprüfung der Lagerfähigkeit

Die beiden erfindungsgemäßen Granulatendmischungen aus den Beispielen 7 und 8 sowie die beiden Vergleichsgranulate (Mischungen A, B2, sowie A, B, C2 einerseits und A, B1, sowie A, B, C1 andererseits) und die aus diesen Endmischungen gepreßten Tabletten werden unter Luftabschluß 6 Wochen lang gelagert. Weder eine Lagerung über diesen Zeitraum bei Raumtemperatur noch bei 50°C bewirken signifikante Änderungen im Hinblick auf eine Verklumpung oder Beeinflussung der Bruchfestigkeit. Eine leichte Braunfärbung hat keinen Einfluß auf das fotografische Ergebnis.

Fotografische Prüfung

Die Endmischungen der Granulate aus den Beispielen 7 und 8 bzw. die daraus hergestellten Tabletten werden zu einer Farbentwicklergebrauchslösung angesetzt. In 1 l Wasser werden zu diesem Zweck jeweils 35 g Granulatmischung bzw. Tabletten (Vergleich und Erfindung) aus Beispiel 7 und 50 g Granulatmischung bzw. Tabletten aus Beispiel 8 gelöst. Die hergestellten Lösungen werden mit Starter zur fertigen Farbentwicklergebrauchslösung versetzt.

Ein Bleichfixierbad wird hergestellt, das pro Liter wäßriger Lösung folgende Bestandteile enthält:

Ammoniumeisen(III)-EDTA 45 g,
Ammoniumthiosulfat 60 g,
Natriumsulfit 12 g

Das Bleichfixierbad wird auf einen pH-Wert von 6,2 eingestellt. Die Temperatur der Bäder beträgt 35°C.

Die angesetzten Entwickler und Bleichfixierbäder werden zur Entwicklung eines Kodak RA-4-Kontrollstreifens im RA-4-Colorpapierprozeß verwendet. Farbentwicklung und Bleichfixierung werden jeweils 45 s lang durchgeführt.

An den entwickelten Kontrollstreifen werden densitometrische Messungen von Schleier, Empfindlichkeit, Kontrast und Enddichte $d_{\max}$ durchgeführt. Sämtliche Meßwerte liegen bei den erfindungsgemäßen als auch bei den Vergleichsbeispielen innerhalb der von Kodak für den RA-4-Colorpapierprozeß vorgegebenen Toleranzgrenzen.

Patentansprüche

1. Farbentwickler, der ein Hydroxylaminderivat der Formel (I) oder ein Salz dieses Derivats enthält,



wobei in dieser Formel bedeuten:

L: eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe;

A: eine Carboxyl-, Sulfo-, Phosphono-, Hydroxyl-, Amino-, Ammonium-, Carbamoyl-, Sulfamoyl- oder Alkylsul-

fonylgruppe oder ein Phosphinsäurerest;

R: ein Wasserstoffatom oder eine Verbindung der Formel -L-A mit den oben angegebenen Bedeutungen für L und A;

dadurch gekennzeichnet, daß dem Farentwickler dieses Hydroxylaminderivat in Form der Reaktionslösung der zur Herstellung verwendeten Ausgangssubstanzen zugesetzt worden ist.

2. Farentwickler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß L in dem Derivat (I) eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 - 10, vorzugsweise 1 - 5 Kohlenstoffatomen darstellt.

3. Farentwickler nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydroxylaminderivat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

- Disulfoethylhydroxylamin,
- N-Hydroxyiminodiessigsäure,
- N-Hydroxyiminodipropionsäure,
- N-Hydroxyiminodimethylenphosphonsäure,
- Salzen der vorgenannten Stoffe.

4. Farentwickler nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß er als Feststoff formuliert ist.

5. Farentwickler nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sein Feuchtigkeitsgehalt 0,5 - 5 %, vorzugsweise 1,5 - 3 % beträgt.

6. Farentwickler nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß er ein Granulat ist.

7. Farentwickler nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße des Granulats 50 - 1000 µm, vorzugsweise 150 - 250 µm beträgt.

8. Farentwickler nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß er in Tablettenform vorliegt.

9. Farentwickler nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß er als Füllstoff einen oder mehrere Stoffe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mono-, Oligo- und Polysacchariden, Zuckeralkoholen, Amino- und Thioderivaten der genannten Stoffe, sowie Polyethern enthält.

10. Farentwickler nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß er als Füllstoff Mannit und/oder Polyethylenglykol enthält.

11. Kit zur Herstellung eines Farentwicklers, bei dem wenigstens eine Komponente ein Hydroxylaminderivat der Formel (I)



oder ein Salz dieses Derivats enthält, wobei in dieser Formel bedeuten:

L: eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe;

A: eine Carboxyl-, Sulfo-, Phosphono-, Hydroxyl-, Amino-, Ammonium-, Carbamoyl-, Sulfamoyl- oder Alkylsulfonylgruppe oder ein Phosphinsäurerest;

R: ein Wasserstoffatom oder eine Verbindung der Formel -L-A mit den oben angegebenen Bedeutungen für L und A;

dadurch gekennzeichnet, daß dieser Komponente das Hydroxylaminderivat in Form der Reaktionslösung der

zur Herstellung verwendeten Ausgangssubstanzen zugesetzt worden ist.

12. Kit nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß L in dem Hydroxylaminderivat (I) eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 - 10, vorzugsweise 1 - 5 Kohlenstoffatomen darstellt.

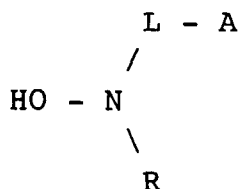
13. Kit nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydroxylaminderivat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

- Disulfoethylhydroxylamin,
- N-Hydroxyiminodiessigsäure,
- N-Hydroxyiminodipropionsäure,
- N-Hydroxyiminodimethylenphosphonsäure
- Salzen der vorgenannten Stoffe.

14. Kit nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß seine Komponenten als Feststoffe formuliert sind.

15. Verfahren zur Herstellung eines Farbentwicklers oder einer Komponente eines Kits zur Herstellung eines Farbentwicklers, gekennzeichnet durch folgende Schritte:

a) Reagierenlassen von Hydroxylamin oder eines Hydroxylaminsalzes mit einer Verbindung, die den Rest -L-A oder eine Vorstufe davon enthält, zur Herstellung eines Hydroxylaminderivats der Formel (I)



mit den in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen für L, A und R;

b) Hinzufügen der Reaktionslösung zu dem Farbentwickler oder der Komponente des zur Herstellung eines Farbentwicklers vorgesehenen Kits.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt a) eine Additionsreaktion von Hydroxylamin an eine olefinische Doppelbindung stattfindet.

17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt a) das Hydroxylamin oder dessen Salz die Abgangsgruppe der Verbindung substituiert.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt a) ein Hydroxylaminderivat entsteht, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus:

- Disulfoethylhydroxylamin,
- N-Hydroxyiminodiessigsäure,
- N-Hydroxyiminodipropionsäure,
- N-Hydroxyiminodimethylenphosphonsäure,
- Salzen der vorgenannten Stoffe.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich eine Trocknung des Farbentwicklers bzw. der Komponente zu einem Feststoff mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 0,5 - 5 %, vorzugsweise 1,5 - 3 %, vorgenommen wird.