

⑬



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer:

0 021 108
A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰

Anmeldenummer: **80103012.3**

⑸

Int. Cl.³: **G 03 C 1/30**

⑱

Anmeldetag: **30.05.80**

⑳

Priorität: **13.06.79 DE 2924035**

㉑

Anmelder: **AGFA-GEVAERT Aktiengesellschaft,
Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

㉓

Veröffentlichungstag der Anmeldung: **07.01.81**
Patentblatt 81/1

㉕

Erfinder: **Jung, Heinrich, Dr., Schnepfenflucht 6,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)**
Erfinder: **Biskup, Ulrich, Dr., Morgengraben 4,
D-5000 Köln 80 (DE)**

㉗

Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB LI**

㉙

Verfahren zur Kettenverlängerung von Gelatine durch partielle Härtung sowie Gelatinemischung und photographisches Material, welche eine so erhaltene Gelatine enthalten.

㉚

Zur Herstellung einer kettenverlängerten Gelatine wird eine wäßrige Gelatinelösung unter definierten Bedingungen mit einem Härtungsmittel behandelt, das die Carboxylgruppen der Gelatine zu aktivieren vermag. Es wird eine partiell gehärtete Gelatine erhalten, die mit Vorteil als Bindemittel für photographische Schichten verwendet werden kann.

EP 0 021 108 A1

AGFA-GEVAERT
AKTIENGESELLSCHAFT
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Gs/W

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

Verfahren zur Kettenverlängerung von Gelatine durch
partielle Härtung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Kettenverlängerung von Gelatine durch partielle Härtung mittels eines Soforthärtungsmittels.

5 Die Herstellung von photographischen Schichten durch Ver-
guß einer wäßrigen Gelatinelösung, welche die photo-
graphisch wirksamen Komponenten enthält, ist aus zahl-
reichen Veröffentlichungen und Patentschriften allgemein
bekannt. Dabei spielt die Erstarrungsgeschwindigkeit
10 der begossenen Bahnen eine wichtige Rolle, da bei un-
zureichenden Erstarrungsgeschwindigkeiten die Gefahr
der Verblasung besteht.

Weiter tritt selbst bei Verwendung hochwertiger Gelatinen
häufig eine Sedimentation des Silberhalogenids ein, die
auf geringe Viskosität der Gießlösung zurückzuführen
15 ist. Man hat versucht, diese Schwierigkeiten durch die
Zugabe von Verdickern wie z.B. Polystyrolsulfonsäure
zu überwinden. Der Einsatz von Verdickern führt aber

häufig zu Oberflächenfehlern beim Beguß.

Es ist bekannt, photographische Gelatineschichten zur Einstellung ihres Quellgrades und Schmelzpunktes mit dem Ziel, ihre mechanische Festigkeit zu erhöhen, chemisch zu
5 härten. Das Härtungsmittel wird entweder den Gießlösungen zugesetzt oder durch nachträgliches Auftragen einer Härtungsmittellösung auf die fertigen Schichten in diese eingebracht.

Bei der Herstellung photographischer Schichtaufbauten
10 wie auch beim späteren Verarbeitungsprozeß können unerwünschte Effekte wie Runzelkornbildung, Haftschwierigkeiten oder Schichtablösungen auftreten, die zur Unbrauchbarkeit des Materials führen, und die zu einem erheblichen Anteil auf die unterschiedliche Lateralquellung der
15 Einzelschichten zurückzuführen sind. Diese Probleme machen sich besonders stark bemerkbar, wenn aus begießtechnischen Gründen so kurze Trocknungszeiten und/oder so hohe Trocknungstemperaturen gewählt werden müssen, daß die Ordnungsstrukturen in den Gelatineschichten (Helio-
20 zierung) nur unvollständig ausgebildet werden. Zur Überwindung dieser Schwierigkeiten wurden zahlreiche Versuche unternommen. So ist es beispielsweise üblich, den Gießlösungen gewisse Mengen von schnell härtenden Substanzen, z.B. Chrom-Acetat, zuzusetzen.

25 Um die Erstarrungsgeschwindigkeit zu erhöhen, sind Verfahren bekannt geworden, die meist darin bestehen, daß eine an sich langsam verlaufende Härtungsreaktion aktiviert wird.

Der US-PS 2 652 345 beispielsweise ist zu entnehmen, daß Gelatinelösungen schnell erstarren, wenn sie Formaldehyd (o.ä.) enthalten und einer gasförmigen Ammoniakatmosphäre ausgesetzt werden.

- 5 Aus der US-PS 2 996 405 ist bekannt, daß der Zusatz von Styrol-Aminomaleinsäure-Mischpolymerisat ebenfalls bei Behandlung mit Ammoniakdampf die gewünschte Erstarrungsbeschleunigung bewirkt.

- Auch die Umsetzung der Gelatine mit Thiolactonen führt
10 zu Lösungen, die im sauren Bereich stabil sind, im alkalischen dagegen rasch erstarren (US-PS 3 171 831).

- Die bekannten Verfahren haben den Nachteil, daß hohe pH-Werte, die die chemische Vernetzung beschleunigen, im allgemeinen photographische Nachteile besitzen und auf
15 photographische Mehrschichtenmaterialien nicht anwendbar sind, da eine starke Vernetzung beim schrittweisen Materialaufbau zu Haftstörungen führt.

- In der GB-PS 963 772 wird gezeigt, daß eine geringe Vernetzung der Gelatine oder anderer Proteine z.B. mit Formaldehyd die Flokkulationseigenschaften verbessert. Da-
20 bei wird aber die Vernetzung nur soweit getrieben, daß noch keine Erstarrung eintritt.

- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Gelatine, insbesondere eine zur Herstellung photographischer
25 Schichten geeigneter Gelatine, zu entwickeln, die ein verbessertes Erstarrungsverhalten aufweist und die

als Bindemittel verwendet sich ohne die durch Verblasen verursachten Gießfehler, ohne störende Sedimentationserscheinungen und ohne Runzelkornbildung zu Schichten verarbeiten läßt, selbst wenn hierzu hohe Begießgeschwindigkeiten angewandt werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Kettenverlängerung von Gelatine durch partielle Härtung gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine Gelatinelösung, die mindestens 5 Gew.-% Gelatine enthält, 0,01 Sekunden bis 10 Minuten bei 30 bis 90°C mit 0,001 bis 0,01 Mol pro 100 g Trockengelatine eines Härtungsmittels in Kontakt gebracht wird, das die Carboxylgruppen der Gelatine zu aktivieren vermag und das eine 20 µm dicke trockene Gelatineschicht, wenn diese mit einer wäßrigen Lösung des Härtungsmittels so überschichtet wird, daß 0,01 bis 0,03 Mol Härtungsmittel pro 100 g trockener Gelatine aufgetragen werden und der pH-Wert der feuchten Gelatineschicht 5-7 beträgt, bei einer Gutstemperatur von 20°C nach 3 bis 6 Minuten in eine kochfeste, nicht mehr nachhärtende, Gelatineschicht umwandelt.

Aus Gelatine der Erfindung hergestellte Begießlösungen besitzen eine erhöhte Erstarrungsgeschwindigkeit und Viskosität, durch die sich Gußfehler und Sedimentationserscheinungen weitgehend vermeiden lassen. Mit Hilfe der Gelatine der Erfindung hergestellte photographische Schichtverbände zeichnen sich durch eine verminderte Lateralquellung der Einzelschichten aus, wodurch die Runzelkornbildung unterdrückt wird. Diese Wirkungen

beruhen auf einer Kettenverlängerung der Gelatine.

Die Kettenverlängerung wird dadurch erreicht, daß eine möglichst konzentrierte Gelatinelösung mit einem geeigneten Härtungsmittel homogen vermischt wird. Dabei muß
5 die Durchmischung in einer Zeit erfolgen, die kurz ist gegen die Reaktionszeit des verwendeten Härtungsmittels. Die Menge des Härtungsmittels wird so gewählt, daß das entstehende Umsetzungsprodukt noch löslich ist oder nach Erstarrung wieder in Lösung gebracht werden kann. Für
10 Gelatinen mit hohen Bloom-Werten genügen Härtermengen von 0,6 % bezogen auf die Gelatine.

Es ist im Prinzip auch möglich, die Kettenverlängerung durch Zugabe entsprechender Mengen eines Härtungsmittels zu einem Gelatinedispergat in hydrophober Phase und
15 gegebenenfalls eine Abmischung des Dispergates mit einer unmodifizierten Gelatine zu erreichen.

Die bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens der Erfindung besteht darin, wäßrige Gelatinelösungen zu verarbeiten und die Konzentration der Gelatine höher als 5
20 Gew.-%, vorzugsweise höher als 10 Gew.-%, zu halten. Hervorragende Ergebnisse werden mit Konzentrationen von 10 bis 30 Gew.-% erzielt. Die Menge des verwendeten Härtungsmittels soll vorteilhafterweise so groß gewählt werden, daß gerade noch kein oder gerade ein unlösliches
25 Gelatineumsetzungsprodukt erhalten wird. Im allgemeinen wird man gute Ergebnisse mit 0,01 bis 0,001 Mol und insbesondere 0,008 bis 0,002 Mol Härter pro 100 g Gelatine

oder, anders ausgedrückt, mit 3 bis 0,3 Gew.-%, vorzugsweise 2,4 bis 0,6 Gew.-% des Härtungsmittels, bezogen auf das Trockengewicht der Gelatine, erhalten.

Die optimale Härtermenge hängt von dem Gelatinetyp (Molekulargewicht) und der chemischen Natur des Härters ab. Sie
5 läßt sich durch einfache Versuche ohne weiteres ermitteln.

Die Behandlungszeit der Gelatine mit dem Härtungsmittel liegt, abhängig von der Temperatur und dem benutzten
10 Härter im Bereich von etwa 0,01 Sekunden bis 10 Minuten. In dem für die Praxis interessanten Arbeitsbereich gelangt man zu guten Ergebnissen mit Reaktionszeiten von 5 bis 200 Sekunden und vorzugsweise 7 bis 100 Sekunden. Die
15 Behandlungstemperatur liegt bei 30 bis 90°C und vorzugsweise bei 30 bis 60°C.

Die Kettenverlängerungsreaktion kann durch intensives Rühren der Reaktionslösung beschleunigt werden. Die Behandlung der Gelatine gemäß der Erfindung kann vorteilhafterweise in Gegenwart oberflächenaktiver Verbindungen
20 wie z.B. Na-Dodecylsulfat durchgeführt werden. Geeignete Mengen solcher oberflächenaktiver Verbindungen sind 1 - 6 Gew.-% bezogen auf Gelatine.

Nach der Kettenverlängerungsreaktion kann das entstandene Produkt direkt in einem geeigneten Mischaggregat auf die
25 gewünschte Konzentration verdünnt werden. Es ist aber auch möglich, das Umsetzungsprodukt zunächst zu trocknen, zu zerkleinern und zu einem späteren Zeitpunkt in der üblichen Weise zu quellen und unter Rühren aufzulösen.

- Als Ausgangssubstanz zur Herstellung der Gelatinen eignen sich besonders Gelatinequalitäten, die den üblichen Anforderungen bei der Herstellung photographischer Schichten genügen. Die daraus in erfindungs-
5 gemäßiger Weise hergestellten Gelatinen unterscheiden sich von den entsprechenden Ausgangsprodukten sehr vorteilhaft bezüglich der Erstarrungsgeschwindigkeit und der Viskosität der daraus hergestellten Gußlösungen sowie in der Lateralquellung getrockneter Schichten.
- 10 Natürlich können auch aus minderwertigen Ausgangsprodukten in der beschriebenen Weise Gelatinen mit deutlich verbessertem Erstarrungsverhalten und erhöhter Viskosität erhalten werden.
- 15 Für die Kettenverlängerung der Gelatine eignen sich alle in wäßrigen Lösungen schnell reagierende, und in der photographischen Praxis als schnellwirkende Härtungsmittel bekannte Peptidreagenzien. Unter schnell reagierenden Peptidreagenzien sollen Verbindungen verstanden sein, die mit Gelatine in wäßriger Lösung innerhalb von weni-
20 gen Minuten unter Molekülvergrößerung der Gelatine reagieren können. Diese Reaktion verläuft unter Bildung einer neuen Peptidverbindung. Die Verbindungen sind auch unter der Bezeichnung Carboxylgruppen aktivierende Härtungsmittel bekannt.

Die Carboxylgruppen aktivierenden Verbindungen sind Härtungsmittel, die nicht direkt die Aminogruppen der Gelatine angreifen, sondern mit den Carboxylgruppen der Gelatine unter Bildung reaktionsfähiger Zwischenprodukte vom
5 Typ der aktivierten Ester oder Anhydride reagieren, wobei die aktivierten Zwischenprodukte unter Bildung von Iso-peptidbindungen mit den Aminogruppen der Gelatine unter Vernetzung weiterreagieren.

Die erfindungsgemäß verwendeten Härtungsmittel sind sogenannte Soforthärtungsmittel, das sind die Carboxylgruppen der Gelatine aktivierende Härtungsmittel.
Charakteristisch für diese Soforthärtungsmittel ist, daß mit ihnen behandelte photographische Gelatineschichten kochfest sind und nicht weiter nachhärten,
15 wenn sie nach dem Guß und der Trocknung die Gießmaschine verlassen haben.

Wird z.B. eine 20,um dicke trockene Gelatineschicht mit der wäßrigen Lösung eines Soforthärtungsmittels so überschichtet, daß 0,01 bis 0,03 Mol Härtungsmittel
20 pro 100 g trockner Gelatine aufgetragen werden, wobei der pH Wert der noch feuchten Gelatineschicht 5 - 7 beträgt, so erhält man bei einer Gutstemperatur von 20°C nach 3 bis 6 Minuten eine kochfeste nicht mehr nachhärtende Schicht.

25 Ein gemäß der Erfindung geeignetes Soforthärtungsmittel liegt dann vor, wenn:

1. Der Schmelzpunkt dieser Schichten unmittelbar nach Beguß der Härtungslösung und der Trocknung (Frischprobe) $\geq 100^{\circ}\text{C}$ ist.

2. Der Quellfaktor der Frischprobe sich im Vergleich zu einer Probe die nach Herstellung 7 Tage bei 30°C und 85 % r.F. gelagert wurde (Lagerprobe) sich höchstens um 10% ändert. Als Quellfaktor wird das Verhältnis der bei 38°C gequollenen Schichtdicke (nach 10 Min. Quellzeit) zur Trockenschichtdicke verstanden.

Bezeichnet man mit Q_a den Quellfaktor der Frischprobe und mit Q_t den Quellfaktor der Lagerprobe, so ist nach Definition keine Nachhärtung gegeben, wenn

$$\frac{Q_a}{Q_t} = 1 \pm 0,1 \text{ gilt.}$$

Das verwendete Härtungsmittel ist in diesem Falle ein Soforthärtungsmittel. Dagegen liegt eine Nachhärtung vor, wenn gilt:

$$\frac{Q_a}{Q_t} \geq 1,1.$$

Das verwendete Härtungsmittel ist dann kein Soforthärtungsmittel im Sinne der Erfindung.

Die Reaktion von Gelatine mit schnell wirkenden Härtungsmitteln ist als solche bekannt. Überschichtet man Gelatineschichten mit wäßrigen Lösungen dieser schnell-

wirkenden Härtungsmittel, so erhält man gehärtete Gelatineschichten, die in heißem Wasser nicht mehr in Lösung gehen. Die Schichten sind irreversibel vernetzt.

- 5 Es ist weiter bekannt, daß man in verdünnten wäßrigen Lösungen (< 5 Gew.-% Gelatine) mit den gleichen Vernetzungsmitteln intramolekulare oder intracatenare Vernetzungen durchführen kann. Man versteht darunter Vernetzungen innerhalb eines Gelatinemoleküls, das
10 in der nicht helizierten Form vorliegt. Dabei erhält man Gelatinederivate, die die Eigenschaft der Gelierung und die Schichtbildung beim Eintrocknen verloren haben. Sie sind für photographische Zwecke nicht mehr brauchbar, können aber z.B. als Blutplasmaersatz verwendet
15 werden. (Gardi, Mitschmann, Helv. Chimica Acta 55 (1972), S. 2463-2486).

- Unter "helizierter Form" wird dabei eine partielle Plasmaumwandlung der Gelatinemoleküle beim Abkühlen verstanden. Die Helizierung ist für die Gelbildung
20 von Bedeutung.

- Bei Anwendung der erfindungsgemäßen höheren Gelatinekonzentration von 5 bis etwa 35 Gew.-% in Wasser, der erfindungsgemäßen Menge an Härtungsmittel und der angegebenen Temperatur werden die gewünschten inter-
25 molekularen (intercatenaren) Bindungen erhalten, die vorwiegend durch lineare Kettenverlängerung zu einer

Erhöhung des Molgewichts ohne Beeinträchtigung der Tripelhelixbildungstendenz führen, wobei man unter Tripelhelixbildung den partiellen Übergang von statistischen Knäueln in geordnete schrauben-
5 förmige Bereiche, die aus drei Molekülen bestehen, versteht.

Durch die Erhöhung des Molgewichts ohne wesentliche Beeinträchtigung der Struktur werden Gelatine-
derivate mit höherer Gelierungsgeschwindigkeit und
10 mit erhöhter Viskosität daraus hergestellter wäßriger Lösungen sowie geringerer lateraler Quellung daraus gegossener Schichten erhalten.

Die Ausbildung einer vorwiegend linearen Kettenverlängerung war nicht vorhersehbar. Sie ist auf 5 bis
15 35 gew.-%ige wäßrige Gelatinelösungen beschränkt. Bei höheren Gelatine-Konzentrationen vernetzt die Gelatine irreversibel und ist nicht mehr homogen aufschmelzbar.

Bei niedrigen Konzentrationen (< 5 Gew.-%) erhält man einen zu hohen Anteil intramolekularer Bindungen,
20 die der Gelatine schlechte Gelierungseigenschaften und schlechte physikalische Eigenschaften verleihen.

Diese Strukturformen lassen sich durch analytische Messungen ermitteln.

Fig. 1 zeigt die Gelchromatogramme von drei Knochen-
25 gelatinen im Vergleich zu einer Gelatine, die nach dem Verfahren der Erfindung behandelt wurde.

Die Bezeichnungen der in Figur 1 dargestellten Kurven haben folgende Bedeutung.

- G1: eine entsalzte Knochengelatine
- G2: ebenfalls eine entsalzte Knochengelatine
- 5 G3: eine nicht entsalzte Gelatine
- G4: eine kettenverlängerte Gelatine mit erhöhtem Mikrogehalt, hergestellt aus Gelatine G2.

In allen Fällen findet man eine breite Molgewichtsverteilung mit einem Maximum bei ca. 120 000. Außerdem tritt im Ausschlußvolumen ein sehr hochmolekularer Anteil auf, der im folgenden als Mikrogel bezeichnet wird. Dieser Anteil beträgt bei den Ausgangsprodukten 3 bis 4,5 %, durch die Kettenverlängerung erhöht er sich auf über 20 % (Kurve G4). Die nach dem Verfahren der Erfindung erhaltenen Gelatinen haben einen Mikrogelgehalt bis zu 40 %.

Eine genauere Analyse des Mikrogels erfolgte durch viskosimetrische Messungen an Lösungen, und zwar vor und nach einer zweifachen Zentrifugation. Bestimmt wurde das Verhältnis η der Viskositätszahlen der Proben zu einer linearen Eichprobe. Die Abweichung der Zahl η vom Wert 1 ist ein Maß für die Abweichung der Probe von der linearen Struktur.

Tabelle

Probe	g nicht zentri- fugiert	g nach zweifacher Zentrifugation
Ausgangsgelatine	0,17	0,50
Mikrogel-Gelatin e gemäß der Erfindung	0,12	0,31

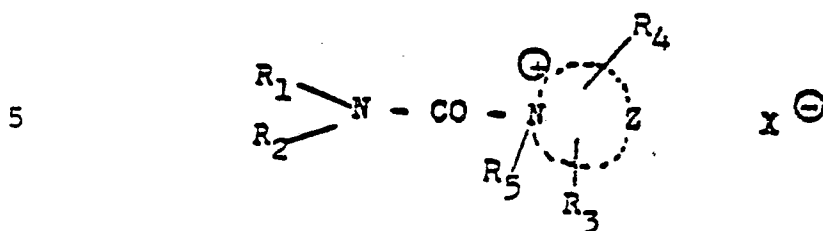
Es ergibt sich, daß der Mikrogel-Anteil der in erfindungsgemäßer Weise behandelten Gelatine wesentlich linearer aufgebaut ist als der natürliche Mikrogel-Anteil der Ausgangsgelatine.

- 5 Es hat also bevorzugt eine relativ lineare Kettenverlängerung stattgefunden.

Für das Verfahren der Erfindung besonders geeignete, schnellwirkende Härtungsmittel sind solche aus der Gruppe der Carbamoyloniumsalze, Carbamoyloxypyridiniumsalze, der
 10 Carbodiimide, der Sulfobetaincarbodiimide, der 1-N-Äthoxy-carboxy-2-Äthoxydihydrochinoline, der Isoxazoliumsalze, der Bis-isoxazoliumsalze und der Diisocyanate.

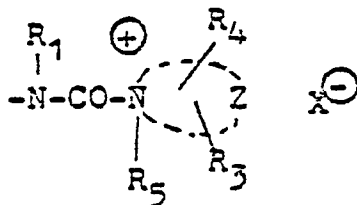
Beispiele für Härtungsmittel aus den genannten Gruppen sind Verbindungen, die folgenden allgemeinen Formeln entsprechen:

(I) Carbamoyloniumverbindungen der Formel



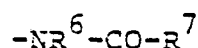
worin bedeuten:

- R_1 eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe, vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, eine gegebenenfalls mit einem Niederalkylrest oder mit Halogen substituierte Arylgruppe, z.B. Phenyl, gegebenenfalls substituiert mit Methyl, Äthyl oder Propyl, Cl oder Br, eine Aralkylgruppe, z.B. Benzyl, die in gleicher Weise wie die Arylgruppe substituiert sein kann,
- 10 R_2 die gleiche Bedeutung wie R_1 , oder ein zweibindiger, gegebenenfalls substituierter Alkylen-, Arylen-, Aralkylen- oder Alkyl-Aryl-Alkyl-Rest, z.B. ein Äthylen-, Propylen-, Phenylen- oder Xylylen-Rest, der über seine zweite Bindung mit einer weiteren
- 20 Carbamoylammoniumgruppierung der Formel



verbunden ist, oder

- R_1 und R_2 bilden zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderliche Atomgruppe, wobei
 5 der Ring z.B. mit einer Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen oder mit Halogen wie Cl oder Br substituiert sein kann,
- R_3 ein Wasserstoffatom; eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen oder die Gruppierung $[A]_{\chi}$, worin A eine
 10 Vinylgruppe einer polymerisierten Vinylverbindung oder eines Mischpolymerisates mit anderen copolymerisierbaren Monomeren und χ eine solche Zahl bedeutet, daß das Molgewicht der Verbindung größer als 1000 ist,
- 15 R_4 ein Wasserstoffatom, Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen oder wenn Z für die zur Vervollständigung eines Pyridiniumringes erforderliche Atomgruppierung steht und R_3 fehlt, bedeutet R_4 eine der Gruppen:

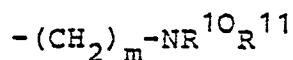


$R^6 = H, \text{Alkyl (1-4 C)}$

$R^7 = H, \text{Alkyl (1-4 C)}$

$= NR^8R^9$

$R^8, R^9 = H, \text{Alkyl (C}_1\text{-C}_4\text{)}$



$R^{10} = -CO-R^{12}$

$R^{11} = H, \text{Alkyl (C}_1\text{-C}_4\text{)}$

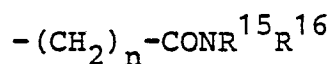
$R^{12} = H, \text{Alkyl (C}_1\text{-C}_4\text{)}$

$R^{12} = NR^{13}R^{14}$

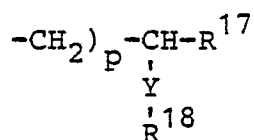
$R^{13} = \text{Alkyl (C}_1\text{-C}_4\text{)}, \text{Aryl}$

$R^{14} = H, \text{Alkyl, Aryl}$

$m = 1 - 3$



$\text{R}^{15} = \text{H}, \text{Alkyl (C}_1\text{-C}_4\text{)}, \text{Aryl}$
 $\text{R}^{16} = \text{H}, \text{Alkyl (C}_1\text{-C}_4\text{)} \text{ oder}$
 $\text{R}^{15} \text{ und } \text{R}^{16} \text{ bilden zusammen}$
 die zur Vervollständigung ei-
 nes 5- oder 6-gliedrigen ali-
 phatischen Ringes erforderliche
 Atomgruppe
 $n = 0 \text{ bis } 3$



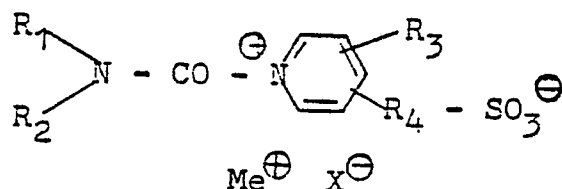
$\text{R}^{17} = \text{H}, \text{Alkyl (C}_1\text{-C}_4\text{)}, \text{gege-}$
 benenfalls substituiert durch
 Halogen
 $\text{Y} = -\text{O}-, -\text{NR}^{19}-$
 $\text{R}^{18} = \text{H}, \text{Alkyl}, -\text{CO}-\text{R}^{20},$
 $-\text{CO}-\text{NHR}^{21}$
 $\text{R}^{19}, \text{R}^{20}, \text{R}^{21} = \text{H}, \text{Alkyl (C}_1\text{-C}_4\text{)}$
 $p = 2 \text{ bis } 3,$

R_5 Alkyl, Aryl oder Aralkyl, aber R_5 fehlt, wenn der
 Stickstoff, an den R_5 gebunden ist, in dem durch Z
 gebildeten heterocyclischen aromatischen Ring eine
 Doppelbindung trägt,

5 Z die zur Vervollständigung eines substituierten oder
 unsubstituierten, 5- oder 6-gliedrigen, heterocycli-
 schen, aromatischen Ringes oder eines kondensierten
 Systems wie z.B. Isochinolin erforderliche Atomgruppe
 die neben dem Stickstoffatom noch andere Heteroatome,
 10 z.B. O und S enthalten kann und

X ein Anion, z.B. Halogen[⊖], BF_4^{\ominus} , NO_3^{\ominus} , SO_4^{\ominus} ,
 ClO_4^{\ominus} oder $\text{CH}_3\text{OSO}_3^{\ominus}$.

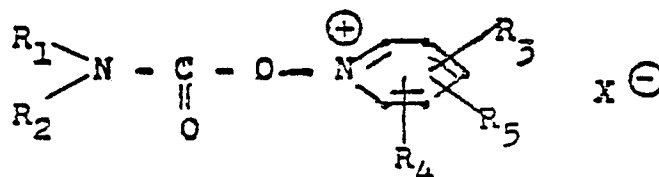
(II) Carbamoylpyridiniumverbindungen der Formel



worin bedeuten:

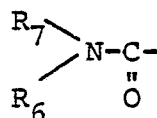
- R_1, R_2 gleich oder verschieden eine Alkylgruppe mit 1
 5 bis 3 C-Atomen, eine gegebenenfalls mit einem
 Niederalkylrest oder mit Halogen substituierte
 Arylgruppe, z.B. Phenyl, gegebenenfalls substi-
 tuiert mit Methyl, Äthyl, Cl oder Br, eine Aralkyl-
 gruppe, z.B. Benzyl, die in gleicher Weise wie die
 10 Arylgruppe substituiert sein kann, oder
 $R_1 + R_2$ bilden zusammen die zur Vervollständigung eines
 Piperidin- oder Morpholinringes erforderliche
 Atomgruppe, wobei der Ring mit Alkyl, wie z.B.
 Methyl oder Äthyl oder mit Halogen, wie z.B. Cl
 15 oder Br substituiert sein kann,
 R_3 Wasserstoff, Methyl oder Äthyl,
 R_4 Methylen, Äthylen, Propylen, oder eine einfache
 chemische Bindung,
 Me^{\oplus} ein Alkalimetallkation wie Li^{\oplus} , Na^{\oplus} , K^{\oplus} ,
 20 X^{\ominus} ein Anion wie Cl' , Br' .

(III) Carbamoyloxypyridiniumverbindungen der Formel



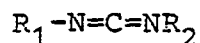
worin bedeuten:

- R_1 Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen oder Aryl, wie Phenyl,
 R_2 Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen oder die Gruppe



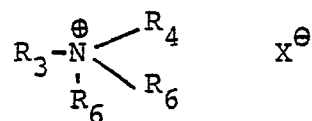
- 5 worin
- R_7 für Wasserstoff oder Alkyl wie Methyl oder Äthyl und
- R_6 für Alkyl wie Methyl oder Äthyl steht, oder
- 10 $R_1 + R_2$ zusammen die zur Vervollständigung eines heterocyclischen Ringsystems wie eines Pyrrolidin-, Morpholin-, Piperidin-, Perhydroazepin-, 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin- oder Imidazolidin-2-OH-Ringes erforderlichen Atome oder
- 15 $R_1 + R_2$ zusammen die zur Vervollständigung eines Piperazinringes, der mit seinem zweiten Stickstoffatom die Verbindung zu einem gleichartigen zweiten, der allgemeinen Formel entsprechenden Molekülrest herstellt, erforderlichen Atome,
- 20 R_3 Wasserstoff, Halogen wie Cl und Br, Alkyl wie Methyl und Äthyl, Oxyalkyl mit 1 bis 3 C-Atomen, Cyan, $-CONH_2$ oder $-NH-C-O$ Alkyl (wie Methyl, Äthyl),
- R_4 Wasserstoff, Alkyl wie Methyl, Äthyl und
- R_5 Wasserstoff oder Methyl;
- 25 X ein Anion wie Cl^- , BF_4^- oder ClO_4^- ;

(IV) Carbodiimide der Formel



worin bedeuten:

- 5 $R_1 + R_2$ gleich oder verschieden Alkyl, wie Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Amyl, Hexyl, Cyclohexyl, Alkoxyalkyl wie Methoxy- oder Äthoxy-äthyl oder -propyl, Amyl, Aryl wie Phenyl, Benzyl, und Phenyläthyl, Äthylmorpholinyl, Diäthylaminoäthyl, 10 Äthylpyridyl, α -, β - und γ -Methyl- oder Äthylpyridyl oder
- R_1 Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen und
 R_2 die Gruppierung



15 worin

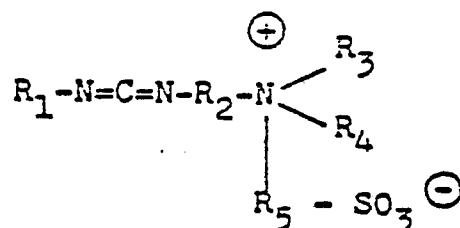
- R_3 Alkylen mit 1 bis 5 C-Atomen, R_4 und R_5 Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen oder R_4 und R_5 zusammen bilden einen 6-gliedrigen heterocyclischen Ring mit einem oder zwei Heteroatomen, wie z.B.

20



- R_6 H, oder niederes Alkyl und X ein Anion wie Cl, Br oder Toluolsulfonat.

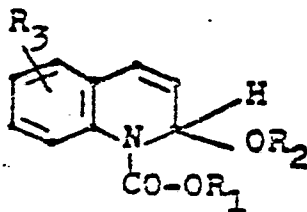
(V) Sulfobetain-Carbodiimide der Formel:



worin bedeuten:

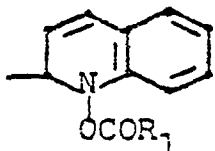
- R_1 Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen oder Cycloalkyl oder
 5 Alkoxyalkyl,
 R_2 Alkylen mit 2 bis 4 C-Atomen,
 R_3 Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen,
 R_4 Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen oder Aryl, wie Phenyl
 oder
 10 $\text{R}_3 + \text{R}_4$ zusammen die zur Vervollständigung eines 6-glied-
 rigen heterocyclischen Ringes, der außer dem
 N-Atom noch weitere Heteroatome enthalten kann,
 wie Piperidin, Piperazin oder Morpholin,
 R_5 Alkylen mit 1 bis 4 C-Atomen.

15 (VI) Dihydrochinolinderivate der Formel



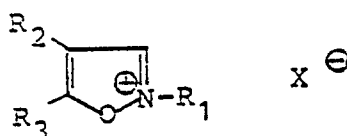
worin bedeuten:

- R_1 Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, unsubstituiert oder substituiert mit Alkyloxy, z.B. mit Methoxy oder Äthoxy, oder mit Halogen, z.B. mit Cl oder Br,
- R_2 Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen unsubstituiert oder substituiert mit Alkoxy, z.B. Methoxy oder Äthoxy, mit Halogen, z.B. Cl, mit Dialkylamino oder Trialkylammonium, z.B. Dimethyl- oder Diäthylamino, Trimethyl- oder Triäthylammonium, mit Aryl, z.B. Phenyl, oder mit Alkylsulfonyl, z.B. Methyl- oder Äthylsulfonyl oder R_2 steht, wenn R_3 fehlt, für



- R_3 Wasserstoff, Halogen, z.B. Cl oder Br, Alkoxy, z.B. Methoxy oder Alkoxy, Alkyl, z.B. Methyl, Äthyl oder Propyl.

(VII) Isoxazoliumsalze der Formel

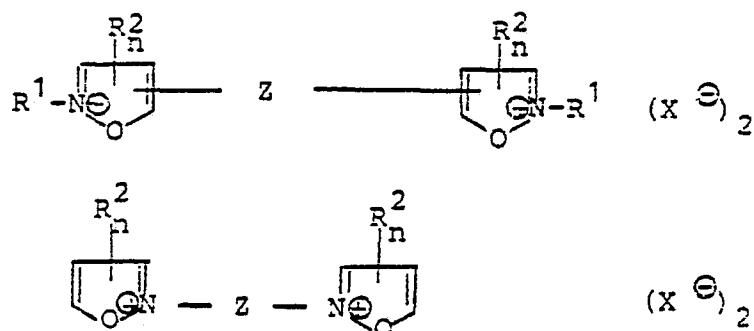


worin bedeuten:

- R_1 ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 C-Atomen der ein Sulfonat-Anion enthalten kann,

- $R_2 + R_3$ Wasserstoff, unsubstituiertes Alkyl, unsubstituiertes Aryl, Alkyl oder Aryl substituiert mit Halogen, Hydroxyl, Alkyl, Alkoxy und/oder einem Sulfonat-Anion, ein einfacher heterocyclischer Ring wie Furyl, oder
 5 $R_2 + R_3$ zusammen ein alicyclischer Ring,
 X ein Anion, das die Verbindung wasserlöslich macht, wie Perchlorat, p-Toluolsulfonat, wobei X fehlt, wenn R_1 , R_2 oder R_3 bereits ein Sulfonat-Anion
 10 enthalten.

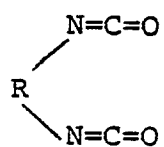
(VIII) Bis-isoxazole und deren quaternäre Salze der Formeln:



worin bedeuten:

- 15 Z ein zweiwertiger aliphatischer oder aromatischer Rest,
 R_1 ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 C-Atomen,
 R_2 Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl, wenn R_2 nicht in
 20 3-Stellung an einen Ring gebunden ist,
 n eine ganze Zahl von 0 bis 2 und
 X ein Anion wie Perchlorat, p-Toluolsulfonat, Chlorid oder Tetrafluorborat.

(IX) Diisocyanate der Formel

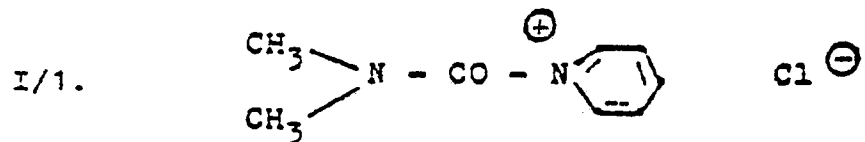


worin

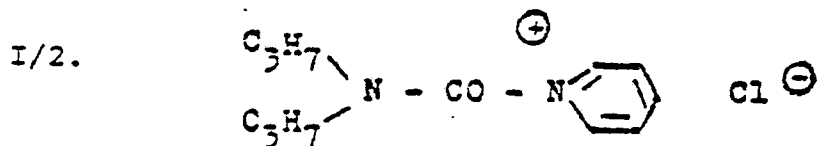
- R Alkylen mit 1 bis 6 C-Atomen, eine gegebenenfalls
substituierte Arylengruppe oder einen gegebenenfalls
5 substituierten cycloaliphatischen Rest, wie Cyclo-
hexyl, bedeutet.

Als Beispiele für schnellhärtende Verbindungen entsprechend
den Formeln I bis VIII seien folgende genannt:

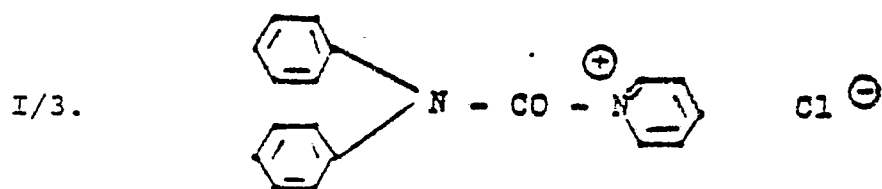
Verbindungen gemäß Formel I



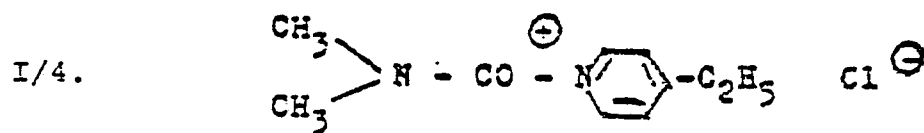
Sirup stark hygroskopisch



Sirup stark hygroskopisch

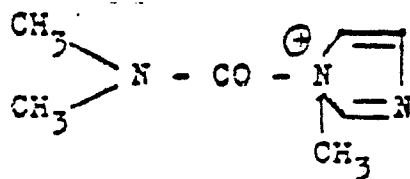


Fp. 112°C



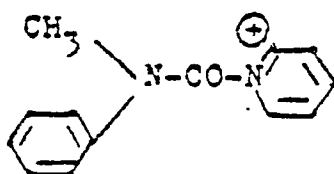
Fp. 103°C

I/5.

 Cl^-

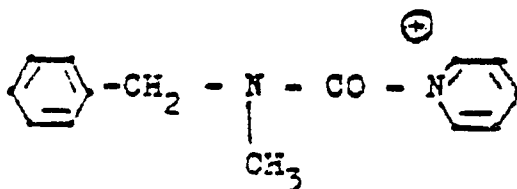
Fp. 87-89°C

I/6.

 Cl^-

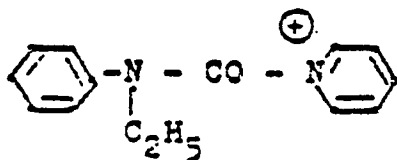
Fp. 108-110°C

I/7.

 Cl^-

Sirup, hygroskopisch

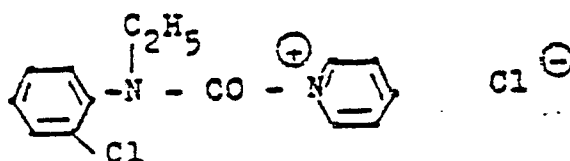
I/8.

 Cl^-

Fp. 105-107°C

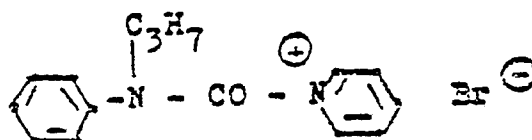
- 26 -

I/9.



Sirup

I/10.



Fp. 103-105°C

I/11.



Fp. 75-77°C

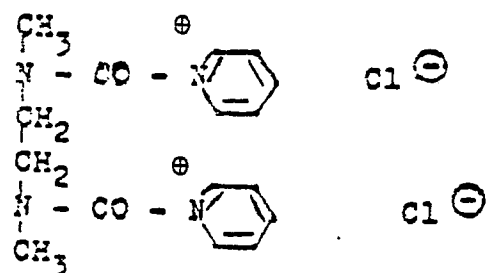
I/12.



Fp. 110-112°C

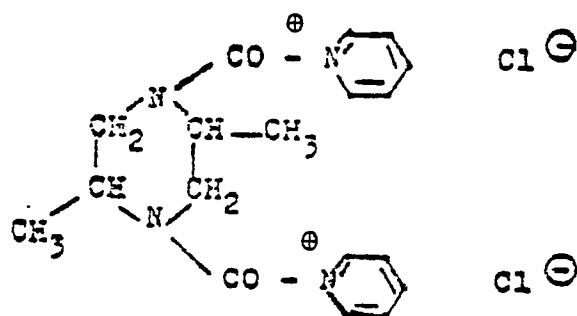


I/13.



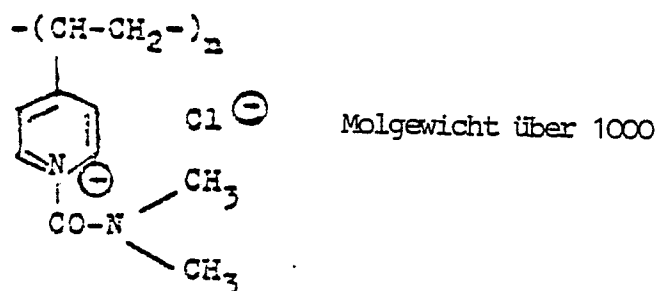
Fp. 95-96°C

I/14.

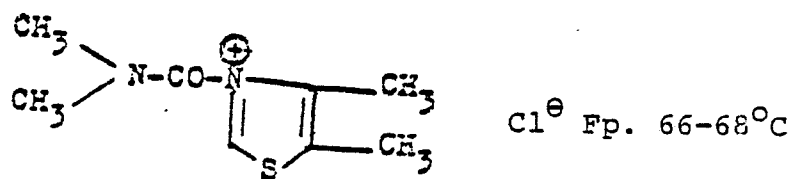


Fp. 106°C

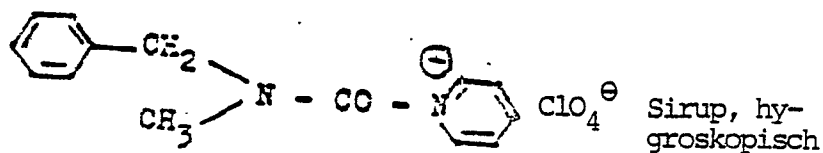
I/15.



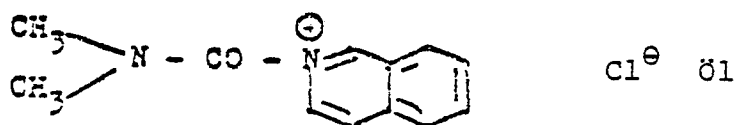
I/16.



I/17.

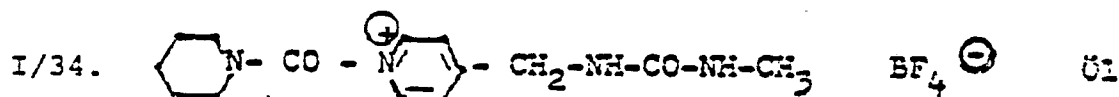
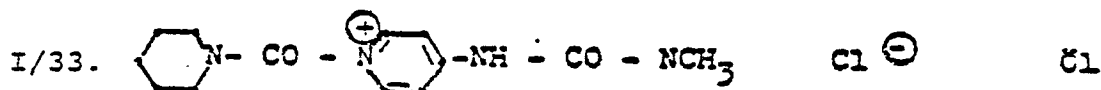
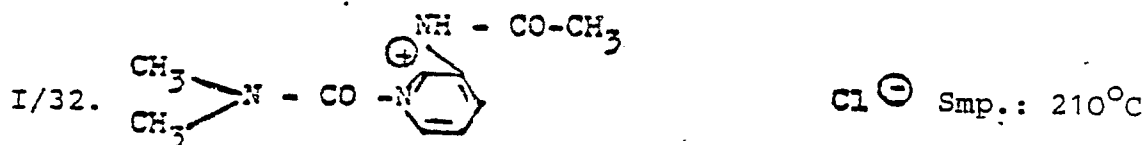
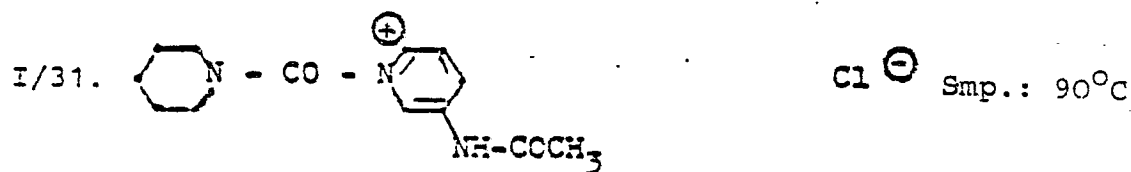
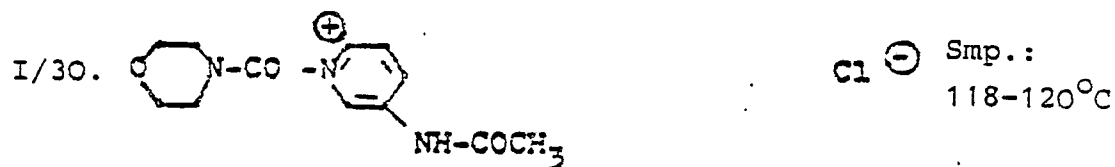
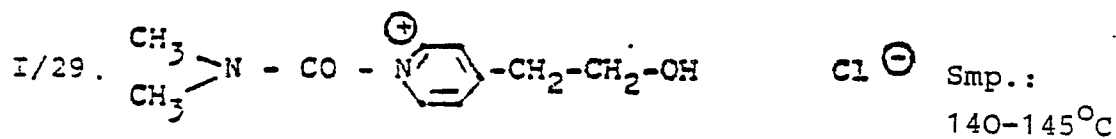
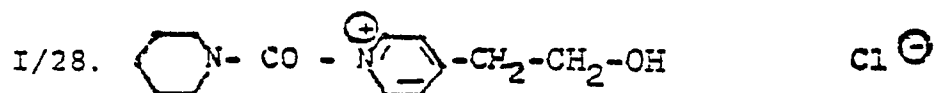
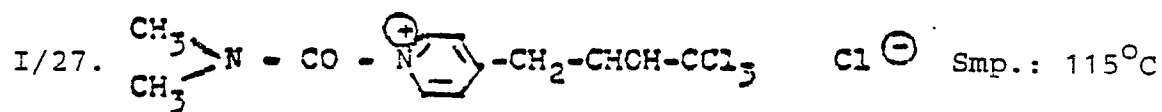


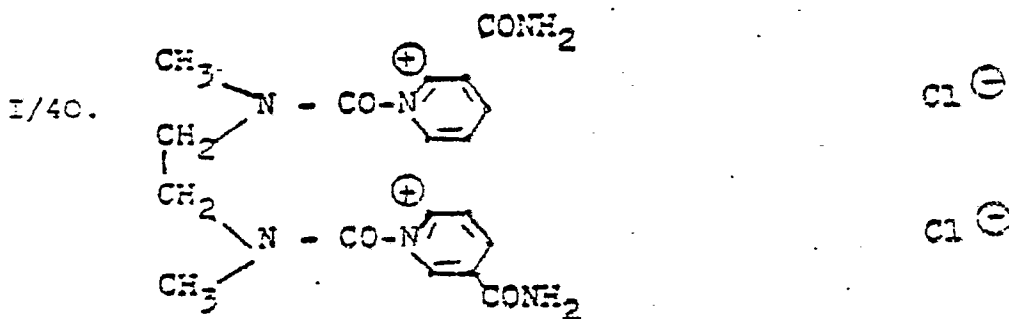
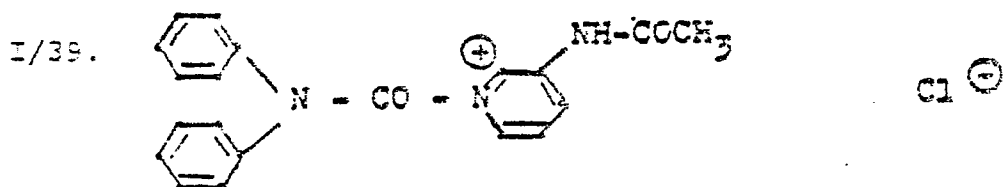
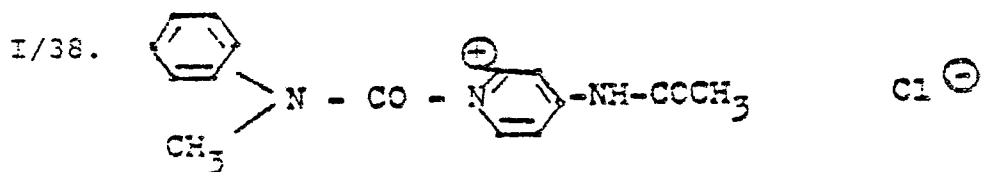
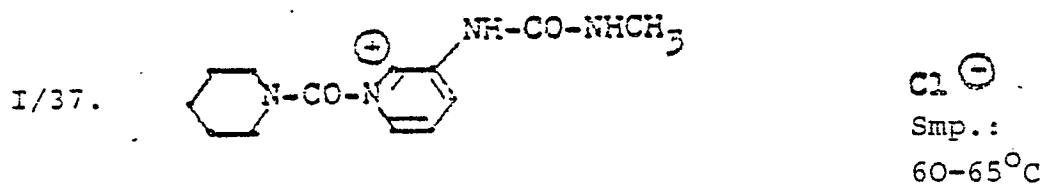
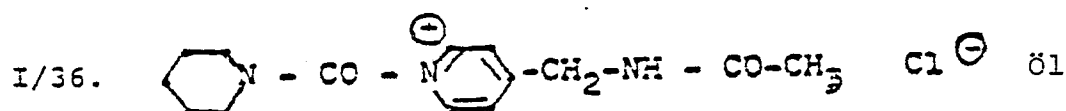
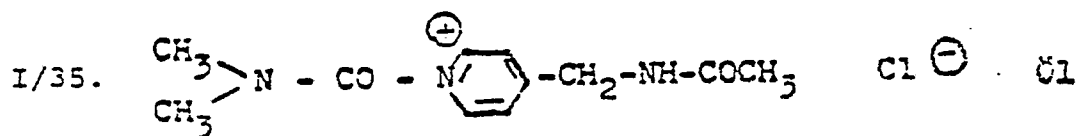
I/18.



- I/19. O=C1CCNCC1 - CO - [NH+]1=CC=C(C(=O)N)C=C1 Cl^- Smp.: 103-105°C
- I/20. O=C1CCNCC1 - CO - [NH+]1=CC=C(C(=O)N)C=C1 Cl^- 01
- I/21. CC(C)N - CO - [NH+]1=CC=C(C(=O)N)C=C1 Cl^- Smp.: 109°C
- I/22. O=C1CCNCC1 - CO - [NH+]1=CC=C(C(=O)N)C=C1 - CO - NH₂ ClO_3^-
- I/23. O=C1CCNCC1 - CO - [NH+]1=CC=C(C(=O)N)C=C1 - CO - NH₂ Cl^- 01
- I/24. CC(C)N - CO - [NH+]1=CC=C(C(=O)N)C=C1 Cl^- Smp.: 115°C
- I/25. O=C1CCNCC1 - CO - [NH+]1=CC=C(C(=O)N)C=C1 - CH₂ - CH(OH) - CCl₃ Cl^- Smp.: 154°C
- I/26. O=C1CCNCC1 - CO - [NH+]1=CC=C(C(=O)N)C=C1 - CH₂ - C(OH) - CCl₃ Cl^- Smp.: 140°C

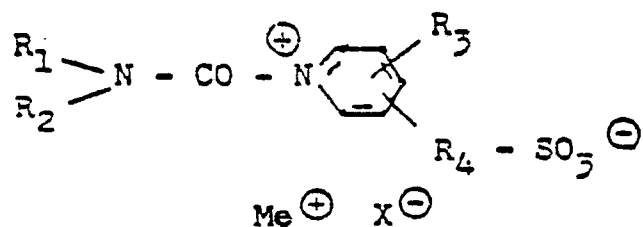




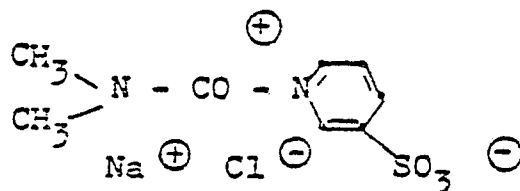


BAD ORIGINAL

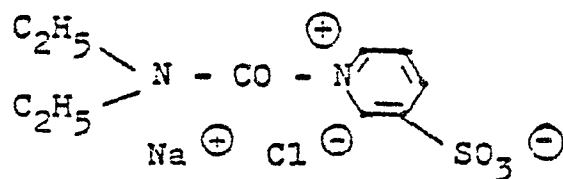
Verbindungen gemäß Formel II



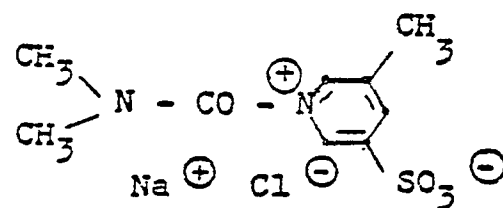
II/1.



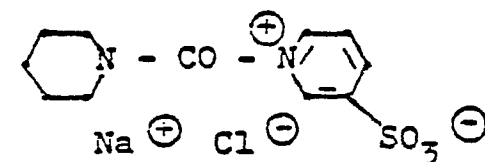
II/2.

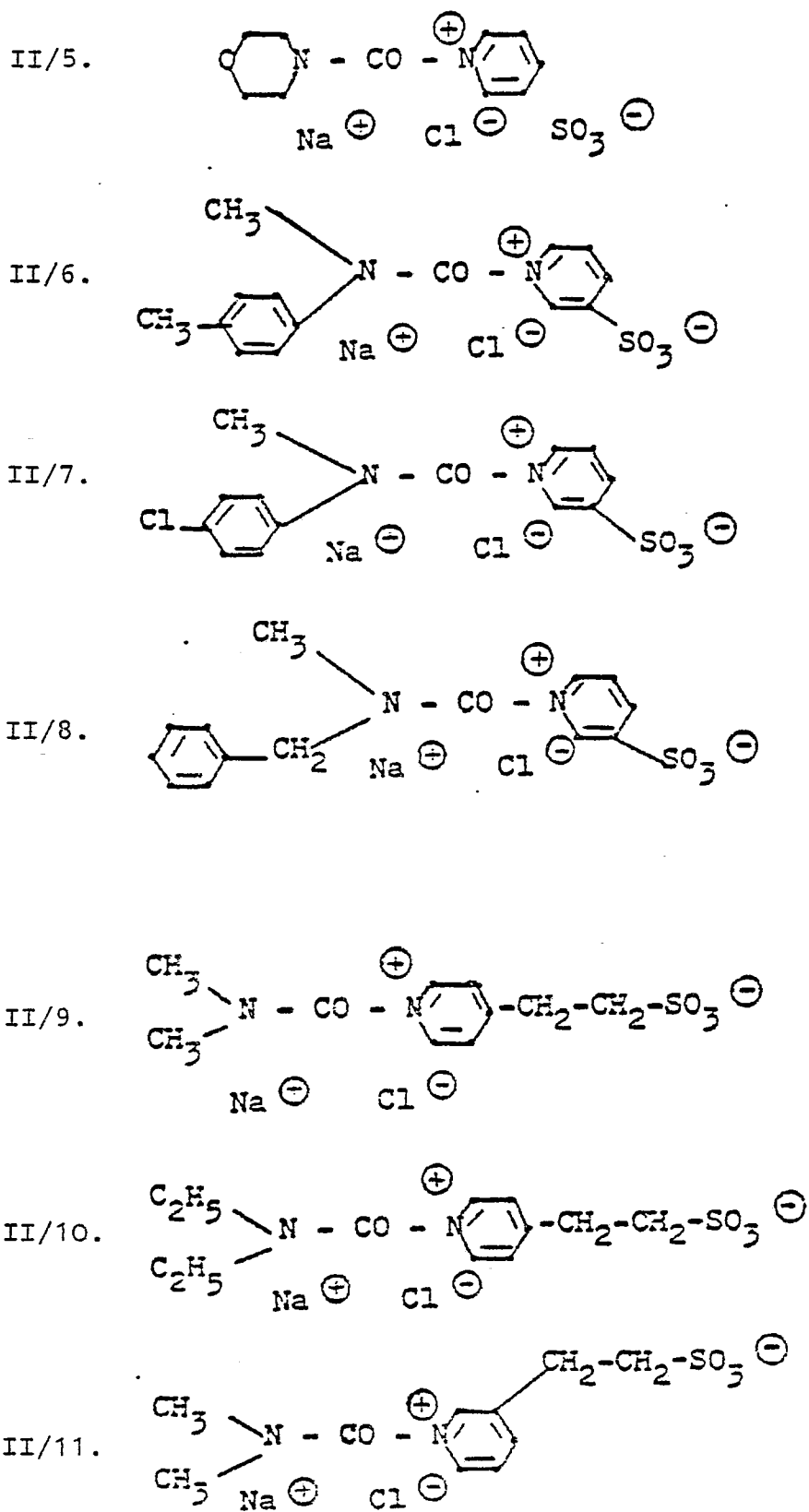


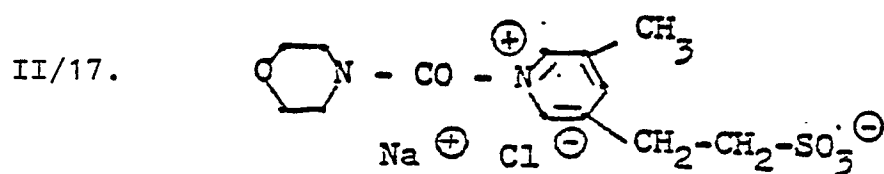
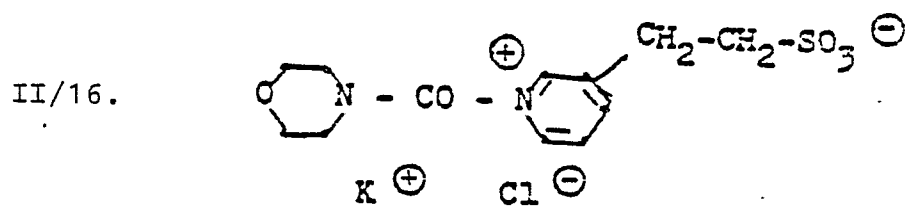
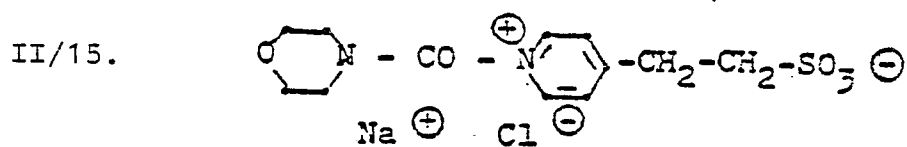
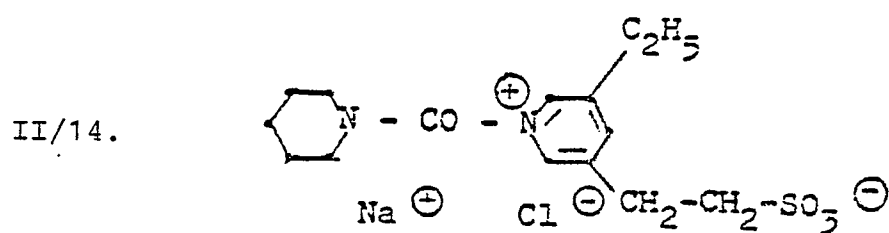
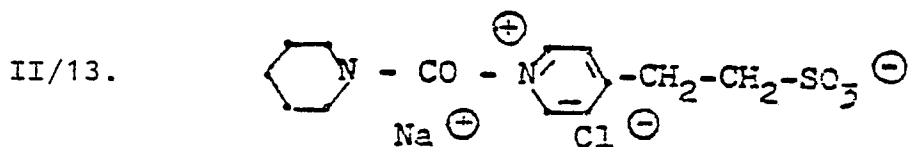
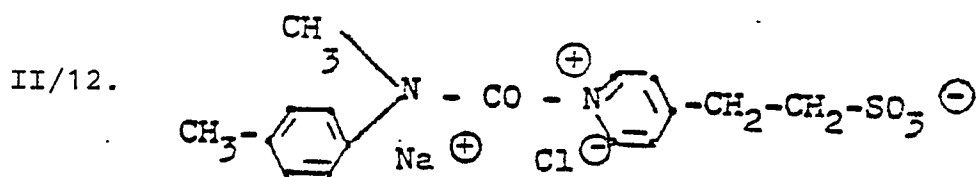
II/3.



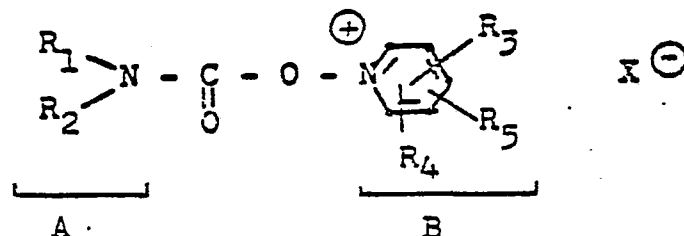
II/4.





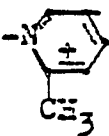

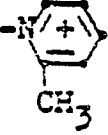
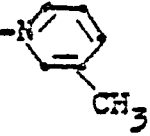


Verbindungen gemäß Formel III

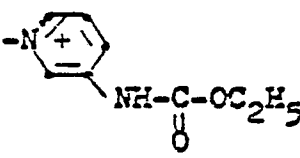


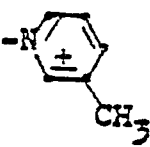




Subst. Nr.	A	B	X [⊖]	Sp. Zers.
III/1.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N}- \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{---} \text{N}^+ \text{C}_6\text{H}_5$	Cl^-	163-67°
III/2.	"	$\text{---} \text{N}^+ \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	Cl^-	163-70°
III/3.	"	$\text{---} \text{N}^+ \text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$	Cl^-	85°
III/4.	"	$\text{---} \text{N}^+ \text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5$	Cl^-	90°
III/5.	"	$\text{---} \text{N}^+ \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$	ClO_4^-	100-102°
III/6.	"	$\text{---} \text{N}^+ \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$	ClO_4^-	95-100°
III/7.	"	$\text{---} \text{N}^+ \text{C}_6\text{H}_3\text{OC}_2\text{H}_5$	ClO_4^-	100-102°

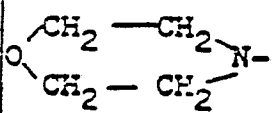
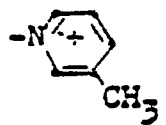


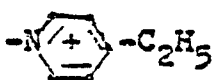
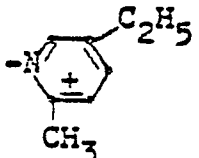

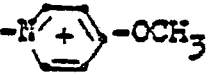
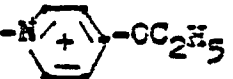


Subst. Nr.	A	B	X [⊖]	Fp. Zers.
I II/14.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{N}-$		Cl [⊖]	90-92°C
I II/15.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \diagup \\ \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{N}-$		Cl [⊖]	152°C
I II/16.	"	"	2F ₄ [⊖]	138-40°C
I II/17.	"	"	ClO ₄ [⊖]	150-52°C
I II/18.	"		Cl [⊖]	110-13°C
I II/19.	"	"	ClO ₄ [⊖]	140-42°C
I II/20.	"		Cl [⊖]	130-32°C


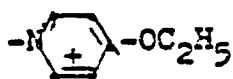
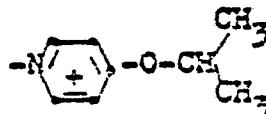





Subst. Nr.	A	B	X [⊖]	Sp. Zers.
III/8.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$		ClO_4^-	150°
III/9.	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$		Cl^-	108-110°
III/10.	"		ClO_4^-	54-55°
III/11.	"		ClO_4^-	130-132°
III/12.	"		Cl^-	95-100°
III/13.	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$		Cl^-	114-115°


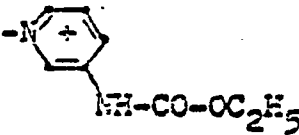

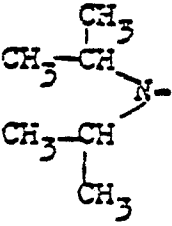

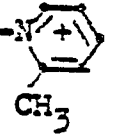
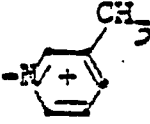


Subst. Nr.	A	B	X [⊖]	Fp. Zers.
III/21.			ClO_4^-	144-46°
III/22.			Cl^-	> 90°
III/23.	"		Cl^-	100-102°
III/24.	"		Cl^-	102-104°
III/25.	"		Cl^-	100-102°
III/26.	"		Cl^-	113-115°
III/27.	"		Cl^-	> 115°

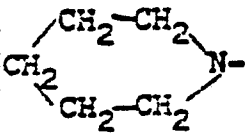
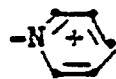

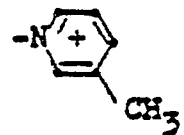

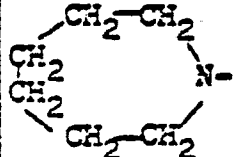
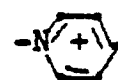
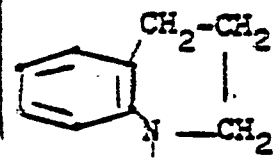


Subst. Nr.	A	B	X [⊖]	Fp. Zers.
III/28.			ClO_4^-	112-14°
III/29.	"		Cl^-	93-95°
III/30.	"		Cl^-	65-70°
III/31.	"	"	BF_4^-	74-76°
III/32.	"		Cl^-	80-82°
III/33.	"		ClO_4^-	150°





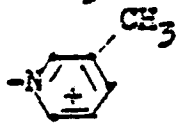

Subst. Nr.	A	B	X [⊖]	Fp. Zerz.
III/34.			ClO_4^{\ominus}	152-53°
III/35.	"		ClO_4^{\ominus}	200°
III/36.			Cl^{\ominus}	158°
III/37.	"		Cl^{\ominus}	138°
III/38.	"		Cl^{\ominus}	152-154°




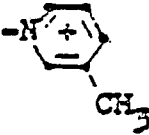
Subst. Nr.	A	B	X [⊖]	mp. °C.
III/39.			Cl^{\ominus}	65-66°
III/40.	"		ClO_4^{\ominus}	100°
III/41.	"		ClO_4^{\ominus}	90°
III/42.	"		Cl^{\ominus}	104-105°
III/43.			Cl^{\ominus}	76-78°
III/44.		"	Cl^{\ominus}	140-144°



Subst. Nr.	A	B	X [⊖]	Er. Zers.
III/45.			Cl [⊖]	160-162°
III/46.	"		Cl [⊖]	93-100°
III/47.	"		Cl [⊖]	226-220°
III/48.	"		Cl [⊖]	113°
III/49.	"		Cl [⊖]	123-128°
III/50.		2x-N [⊕]	2 Cl [⊖]	109-112°

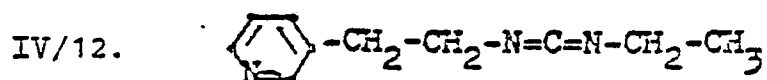
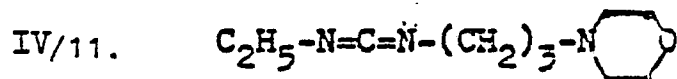
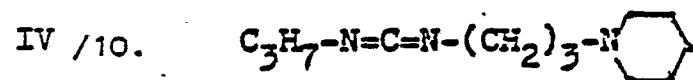
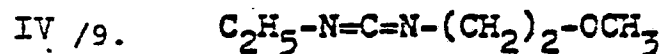
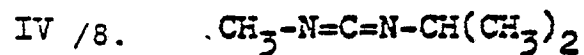
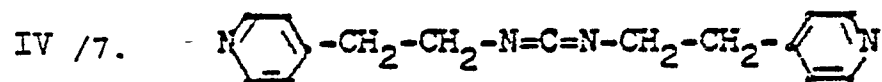
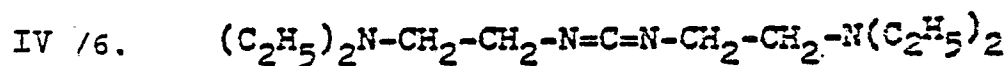
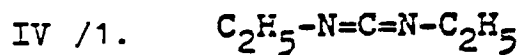
Subst. Nr.	A	B	X [⊖]	Fp. Zers.
III/51.	$\text{CH}_3\text{-NH-C(=O)-N(CH}_3\text{)}$		Cl [⊖]	87-89°
III/52.	"		Cl [⊖]	105°
III/53.	"		Cl [⊖]	83-89°
III/54.	$\text{CH}_3\text{-N(CH}_3\text{)-C(=O)-N(CH}_2\text{CH}_3\text{)}$		Cl [⊖]	168-170°
III/55.	$\text{CH}_3\text{-N(CH}_3\text{)-C(=O)-N(CH}_2\text{)}_2\text{CH}_3$	"	Cl [⊖]	169-173°
III/56.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-N(C}_2\text{H}_5\text{)-C(=O)-N(CH}_2\text{)}_2\text{CH}_3$	"	Cl [⊖]	173-180°

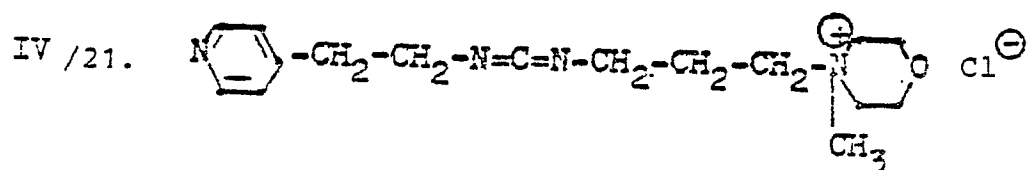
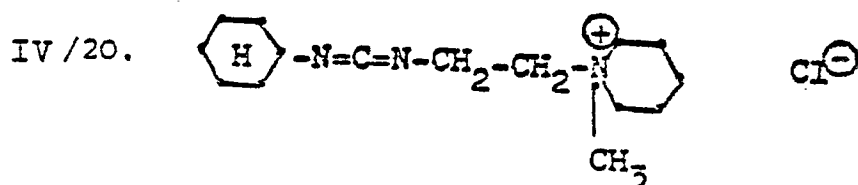
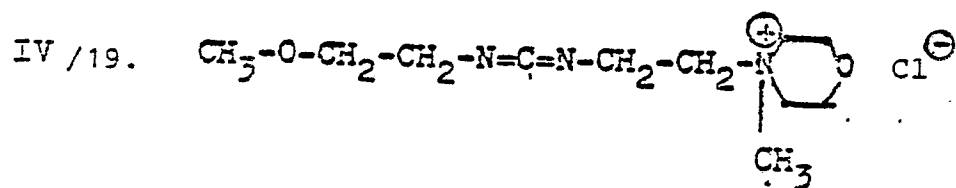
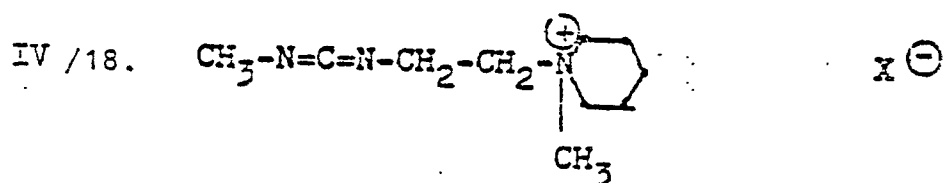
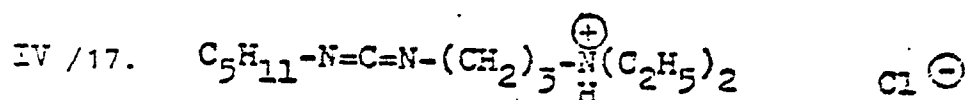
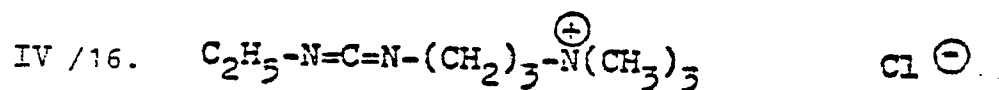
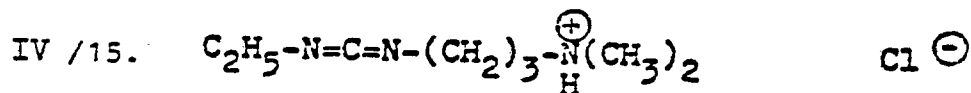
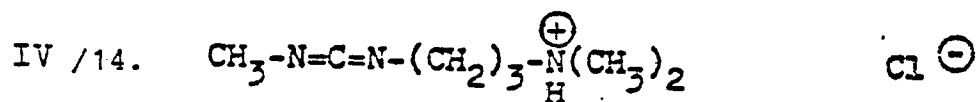
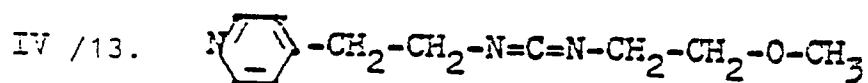


Subst. Nr.	A	B	X [⊖]	Fp. Zers.
III/57.	$ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} - \text{C} - \text{N} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} $		Cl [⊖]	175-183°
III/58.	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HN} \quad \text{N} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} $	"	Cl [⊖]	221-225°
III/59.	"		Cl [⊖]	188-185°

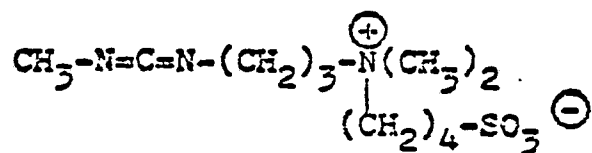


Verbindungen gemäß Formel IV

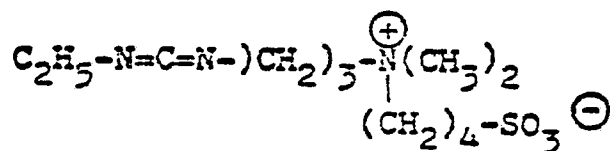




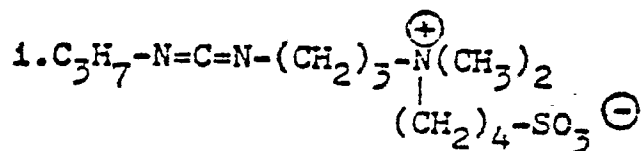
V/1.



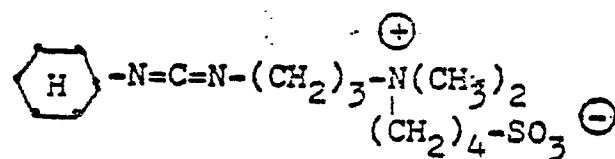
V/2.



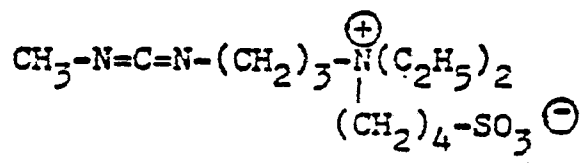
V/3.



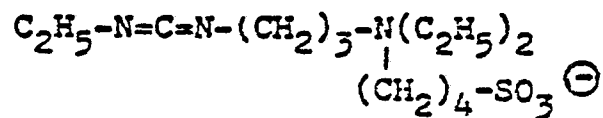
V/4.

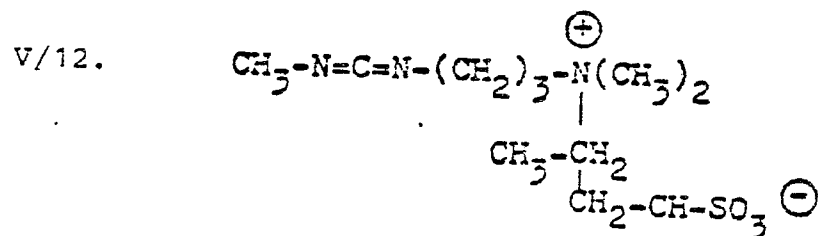
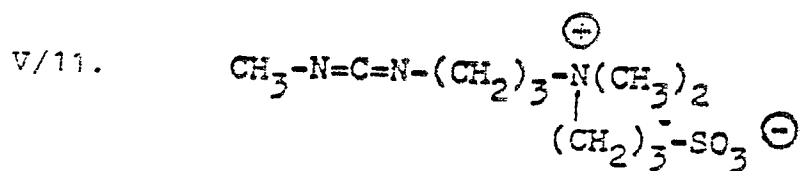
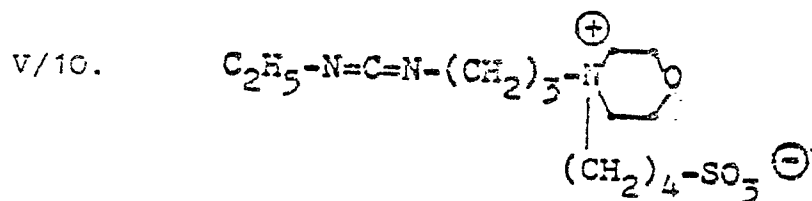
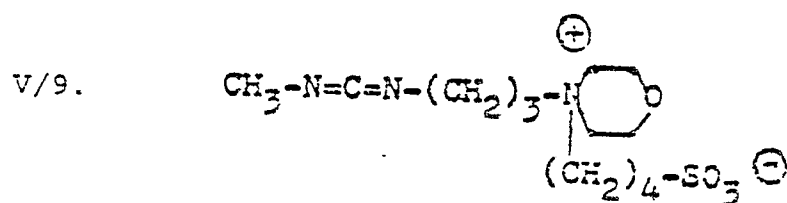
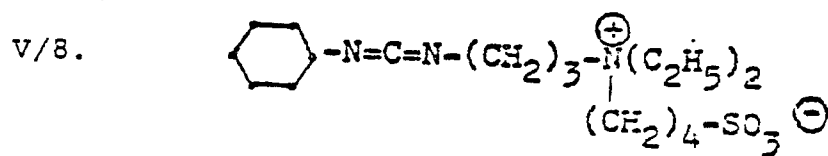
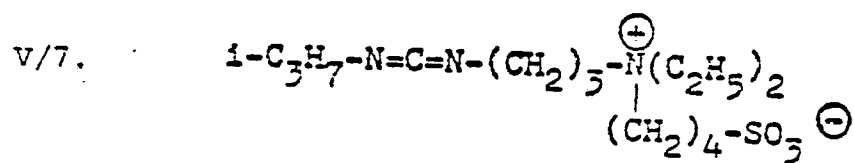


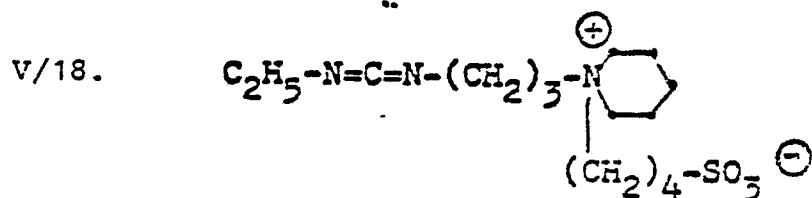
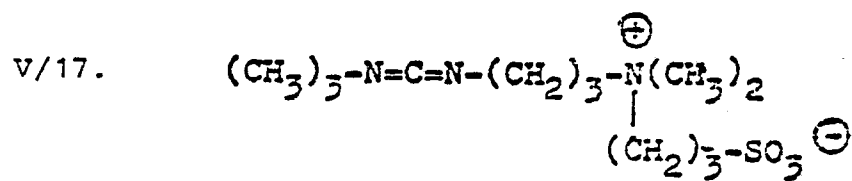
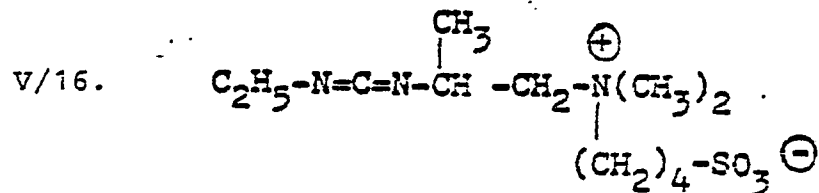
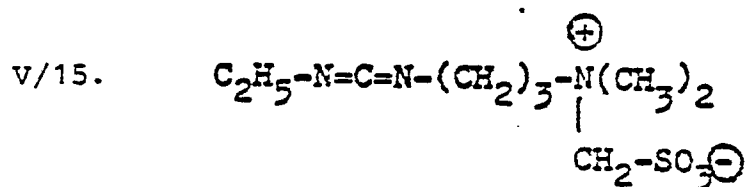
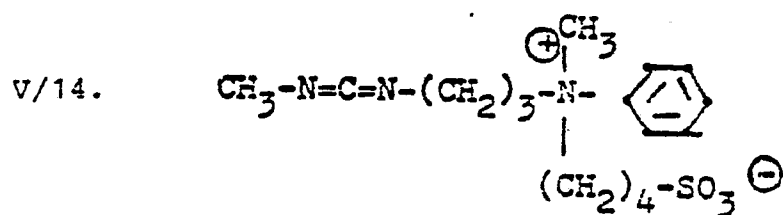
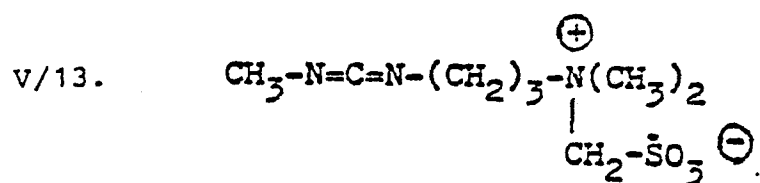
v/5.



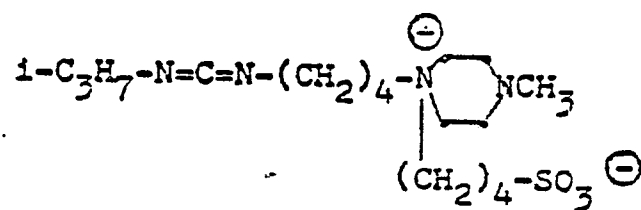
V/6.



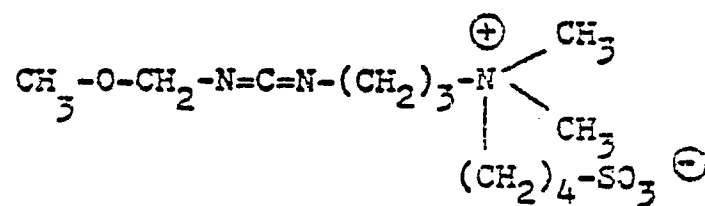


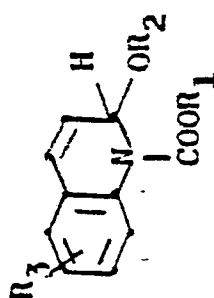


V/19.



V/20.





Verbindungen gemäß Formel VI

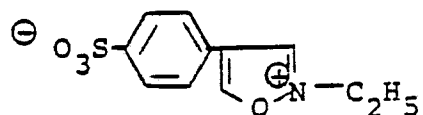
Nr.	R ₁	R ₂	R ₃	Kp. (°C)	Fp. (°C)
VI/1.	CH ₃	CH ₃	H	130° (0,3)	64 - 66°
VI/2.	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H		75 - 76°
VI/3.	CH ₃	C ₂ H ₅	H		
VI/4.	C ₂ H ₅	CH ₃	H	135-140° (0,6)	
VI/5.	CH ₃	(CH ₂) ₂ ·CH ₃	H	135-140° (0,3)	
VI/6.	CH ₃	CH ₃ ·(CH ₃) ₂	H	135-140° (0,3)	
VI/7.	CH ₃	(CH ₂) ₂ ·OCH ₃	H	180-185° (0,4)	
VI/8.	CH ₃	(CH ₂) ₂ ·OC ₂ H ₅	H	162-168° (0,6)	
VI/9.	CH ₃	(CH ₂) ₂ ·SO ₂ ·CH ₃	H	nicht destillierbares Öl	
VI/10.	CH ₃	(CH ₂) ₂ ·SO ₂ ·C ₂ H ₅	H	"	"
VI/11.	CH ₃	(CH ₂) ₂ ·Cl	H	135-150° (0,5)	
VI/12.	CH ₃	(CH ₂) ₂ ·N ⁺ (CH ₃) ₃ Cl ⁻	H		
VI/13.	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ ·CH ₃	H	140-145° (1,0)	
VI/14.	C ₂ H ₅	CH ₃ ·(CH ₃) ₂	H	130-134° (0,5)	

Nr.	R ₁	R ₂	n ₃	Kp. (°C)	Sp. (°C)
VI / 15.	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ ·OCH ₃	H	160-165° (0,25)	
VI / 16.	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ ·OC ₂ H ₅	H	175-180° (0,25)	
VI / 17.	C ₂ H ₅	CH ₂ ·C ₆ H ₅	H	180-185° (0,15)	
VI / 18.	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ ·C ₆ H ₅	H	180-190° (0,15)	
VI / 19.	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ ·SO ₂ ·CH ₂ Cl ₃	H	nicht destillierbares Öl	
VI / 20.	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ ·Cl	H	135-145° (0,5)	
VI / 21.	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ ·N(CH ₃) ₃ Cl ⁺	H	140° (Zers.)	
VI / 22.	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₃ ·CH ₃	H	137-139° (0,5)	
VI / 23.	(CH ₂) ₂ ·OCH ₃	CH ₃	H	175-180° (0,3)	
VI / 24.	(CH ₂) ₂ ·OCH ₃	(CH ₂) ₂ ·OCH ₃	H	180-185° (0,3)	
VI / 25.	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(5)SO ₃ Ka	Sirup	
VI / 26.	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(8)OCH ₃	160(0,5)	

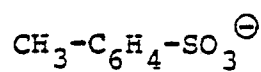
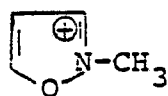


Verbindungen gemäß Formel VII

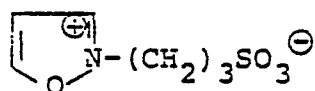
VII/ 1.



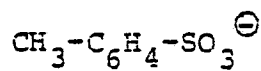
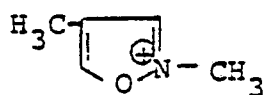
VII/ 2.



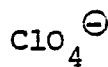
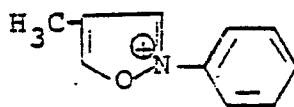
VII/ 3.



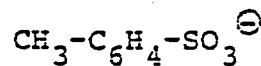
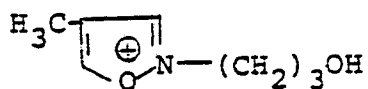
VII/ 4.



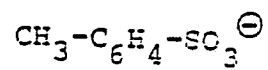
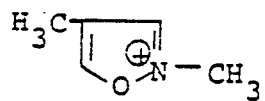
VII/ 5.



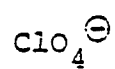
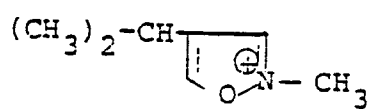
VII/ 6.



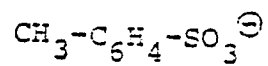
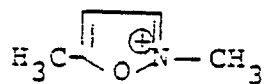
VII/ 7.



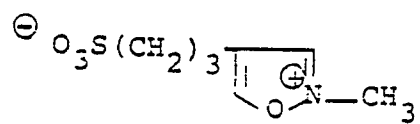
VII/ 8.



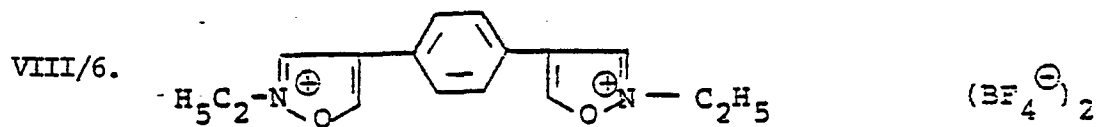
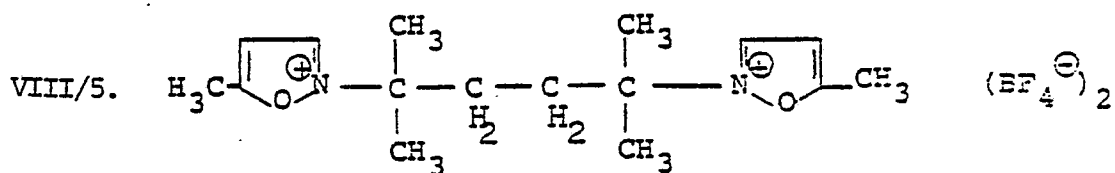
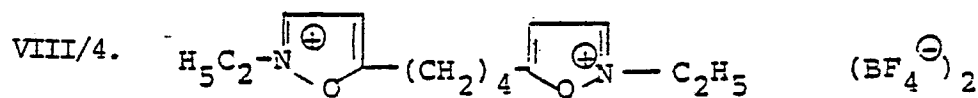
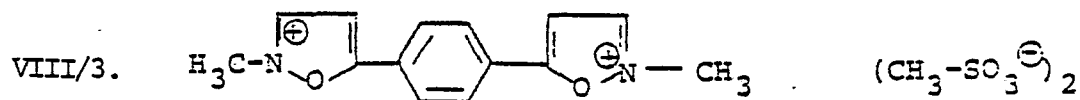
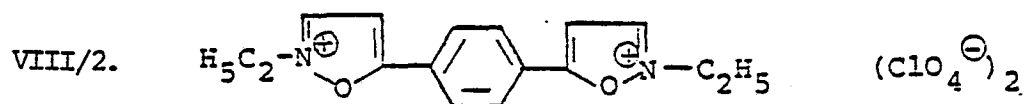
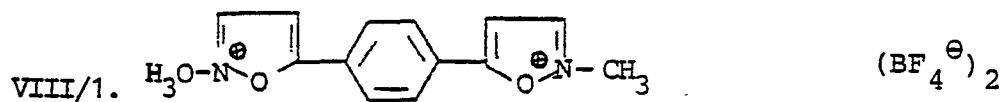
VII/ 9.



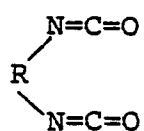
VII/ 10.



Verbindungen gemäß Formel VIII



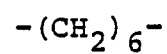
Verbindungen gemäß Formel IX



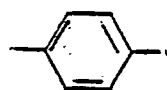
Nr.

R

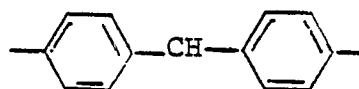
IX / 1.



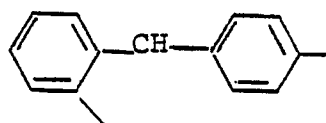
IX / 2.



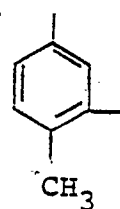
IX / 3.



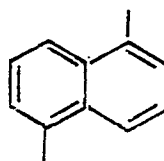
IX / 4.



IX / 5.



IX / 6.



Die für das Verfahren der Erfindung geeigneten schnell-
wirkenden Härtungsmittel sind als solche bekannt. Einzel-
heiten, die ihre Herstellung und Eigenschaften betreffen,
können folgenden Druckschriften entnommen werden. Carb-
5 amoyloniumverbindungen aus der britischen Patentschrift
1 383 630 und Carbamoyloxypyridiniumverbindungen aus der
belgischen Patentschrift 825 726. Carbodiimidhärter wer-
den in den amerikanischen Patentschriften 2 938 892,
3 098 693 und der Arbeit von E. Schmidt, F. Hitzler und
10 E. Lahde in Ber. 71, 1933 (1938) oder von G. Amiard und
R. Heynes in Bull.Soc.Chim. France 1360 (1956) sowie in
der belgischen Patentschrift 830 866 beschrieben. Einzel-
heiten über geeignete Dihydrochinolinverbindungen sind
in der britischen Patentschrift 1 452 669 zu finden.
15 Isoxazoliumsalze und Bis-isoxazole werden z.B. in den
US-Patentschriften 3 316 095, 3 321 313, 3 543 292 und
3 681 372 oder der britischen Patentschrift 1 030 882
beschrieben.

Die kettenverlängerten Gelatinen der Erfindung sind
20 als Bindemittel zum Aufbau photographischer Schichten
in hervorragender Weise geeignet. Sie können sowohl
unvermischt, als auch im Gemisch mit der für photo-
graphische Zwecke üblichen Gelatine verwendet werden,
wobei das Mischungsverhältnis praktisch unbegrenzt ist
25 und der jeweiligen Anwendung ohne weiteres angepaßt
werden kann. Unter photographischer Gelatine sind in
diesem Zusammenhang Gelatinen zu verstehen, wie sie
z.B. in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie,

3. Auflage, 13. Band, Seiten 620 und 621, in dem Aufsatz von H.W. Wood. I. Phot. Sci. 9, 151 (1961), in der Arbeit von W.S. Wittenberg, Photo-Technik und Wirtschaft, 11 (1960), 279 oder dem Werk von R.J. Croome, F.G. Clegg 5 "Photographic Gelatin", Focal Press London-New York 1965 beschrieben werden.

Unter photographischen Schichten sollen im vorliegenden Zusammenhang ganz allgemein Schichten verstanden werden, die im Rahmen photographischer Materialien Anwendung finden, beispielsweise lichtempfindliche Silberhalogenidemul- 10 sionsschichten, Schutzschichten, Filterschichten, Anti-haloschichten, Rückschichten oder ganz allgemein photographische Hilfsschichten.

Als lichtempfindliche Emulsionsschichten, für die das 15 erfindungsgemäße Verfahren vorzüglich geeignet ist, seien beispielsweise solche Schichten genannt, denen nicht-sensibilisierte Emulsionen, Röntgenemulsionen und andere spektral sensibilisierte Emulsionen zugrunde liegen. Weiter bewähren sich die Gelatinen der Erfindung zur Herstellung der für die verschiedenen photographischen 20 Schwarz-Weiß- und Farbverfahren, wie Negativ-, Positiv- und Diffusionsübertragungsverfahren oder Druckverfahren verwendeten Gelatineschichten. Als besonders vorteilhaft haben sich die Gelatinen der Erfindung für die Herstellung photographischer Schichtverbände erwiesen, die zur Durchführung farbphotographischer Prozesse bestimmt sind, z.B. solcher, die Emulsionsschichten mit Farbkupplern enthalten oder Emulsionsschichten, die zur 25 Behandlung mit Lösungen bestimmt sind, welche Farbkuppler 30 enthalten.

Als lichtempfindliche Bestandteile können die Emulsions-
schichten beliebige bekannte Silberhalogenide, wie Silberchlorid, Silberjodid, Silberbromid, Silberjodbromid, Silberchlorbromid, Silberchlorjodbromid und dergleichen,
5 enthalten. Die Emulsionen können durch Edelmetallverbindungen chemisch sensibilisiert werden, z.B. durch Verbindungen von Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium, Platin, Gold und dergleichen, wie Ammoniumchlorpalladat, Kaliumchlorplatinat, Kaliumchloropalladit, oder Kalium-
10 chloraurat. Sie können ferner spezielle Sensibilisierungsmittel von Schwefelverbindungen, Zinn(II)salze, Polyamine oder Polyalkylenoxidverbindungen enthalten. Weiterhin können die Emulsionen z.B. mit Cyaninfarbstoffen, Merocyaninfarbstoffen und Mischcyaninfarbstoffen
15 optisch sensibilisiert werden.

Die Emulsionen können schließlich die verschiedensten wasserlöslichen oder emulgierten wasserunlöslichen Kuppler, farblose Kuppler, farbige Kuppler, Stabilisatoren, wie Wuecksilberverbindungen, Triazolverbindungen, Azainden-
20 verbindungen, Benzothiazoliumverbindungen oder Zinkverbindungen, Netzmittel, wie Dihydroxyalkane, die Filmbildungseigenschaften verbessernde Mittel, z.B. die bei der Emulsionspolymerisation von Alkylacrylat- oder Alkylmethacrylat/Acrylsäure- oder Methacrylsäuremischpoly-
25 meren erhaltenen, in Wasser dispergierbaren, teilchenförmigen Hochpolymeren, Styrol/Maleinsäure-Mischpolymere oder Styrol/Maleinsäureanhydridhalbalkylester-Mischpolymere, Beschichtungshilfsmittel, wie Polyäthylenglykollauryläther, sowie die verschiedensten sonstigen
30 photographischen Zusätze enthalten.

Als hydrophile Kolloide können in den Schichten zusätzlich zu der modifizierten Gelatine kolloidales Albumin, Agar, Gummi arabikum, Dextrane, Alginsäure, Cellulose-
5 derivative, z.B. bis zu einem Acetylgehalt von 19 bis 26 %
hydrolysiertes Celluloseacetat, Polyacrylamide, imidati-
sierte Polyacrylamide, Zein, Vinylalkoholpolymere mit
Urethan/Carbonsäuregruppen oder Cyanoacetylgruppen, wie
Vinylalkoholvinylcyanoacetat-Mischpolymere, Polyvinyl-
alkohole, Polyvinylpyrrolidone, hydrolysierte Polyvinyl-
10 acetate, Polymere, wie sie bei der Polymerisation von
Proteinen oder gesättigten acylierten Proteinen mit Mono-
meren mit Vinylgruppen erhalten werden, Polyvinylpyri-
dinen, Polyvinylamine, Polyaminoäthylmethacrylate und
15 Polyäthylenimine, verwendet werden.

Die unter Verwendung der Gelatinen der Erfindung her-
gestellten photographischen Schichten können in üblicher
Weise gehärtet werden, z.B. mit Härtungsmitteln wie sie
in der Zeitschrift "Research Disclosure", Industrial
20 Opportunities Ltd. Homewell, Harant, Hampshire, England,
Dez. 1978, Seite 26 unter (X) angegeben werden. Dabei
zeigt sich, daß die Gelatinen der Erfindung im Vergleich
zu konventionellen Gelatinen eine um etwa 30 % geringere
Härtungsmittelmenge benötigen.

25 Die Gelatinen der Erfindung können in vorteilhafter
Weise nicht nur im photographischen Bereich verwendet
werden. Die durch die Kettenverlängerung erreichten
charakteristischen Eigenschaften machen die Gelatine
darüber hinaus hervorragend geeignet für die Verwendung

- 60 -

in kosmetischen Artikeln, zur Herstellung von Gelatine-
kapseln oder Gelatinemembranen und zur Verwendung auf
dem Nahrungsmittelgebiet.

Beispiel 1 - 12

Unter Verwendung der in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Härtungsmittel wurden 12 Gelatineproben in folgender Weise hergestellt:

- 5 Eine alkalisch geäscherte Knochengelatine wurde in 25 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 50°C mit der in der Tabelle angegebenen Menge des jeweiligen Härtungsmittels pro 100 g Gelatine in wäßriger Lösung unter heftigem Rühren versetzt. Nach einigen Sekunden trat die Vernetzungs-
- 10 reaktion ein und die Lösung verfestigte sich. Die verfestigte Lösung wurde bei Raumtemperatur einige Stunden geliert. Das zerkleinerte Gel wurde mit soviel Wasser versetzt, wie zur Herstellung einer 5 gew.-%igen Lösung notwendig war und bei 50°C bis zur völligen
- 15 Lösung gerührt.

Mit den 5 %igen Lösungen der einzelnen Gelatinen wurden folgende Messungen durchgeführt:

1. Erstarrungszeit

- 20 Die Lösung wurde innerhalb eines Zeitraumes von 2 sec. in einem Viskoelastometer von 40°C auf 20°C abgekühlt. In diesem Gerät wurde die Viskosität und die Elastizität der Lösung als Funktion der Zeit gemessen.

Die Zeit, die nach Einstellung der Temperatur auf 20°C verstreicht, bis der Schubmodul der Lösung einen Wert von 30 Pa erreicht hat, wird im folgenden als Inkubationszeit t bezeichnet.

- 5 Zum Vergleich wurde auch die Inkubationszeit der Ausgangsgelatine t_0 bestimmt. In der Tabelle ist als Maß für die Erstarrungsbeschleunigung jeweils der Faktor t_0/t angegeben.

2. Viskosität

- 10 Die Viskosität wurde bei 40°C an den 5 %igen Gelatinelösungen mit einem Ubbelohde-Viskosimeter bestimmt. Als Maß der Viskositätserhöhung ist in der Tabelle der Quotient η/η_0 angegeben, wobei η die Viskosität der Gelatine und η_0 die Viskosität der Ausgangsgelatine bedeutet.
- 15

3. Mikrogelanteil

- Die Molekulargewichtsverteilungen wurden mittels Gelchromatographie an wässrigen, mit Kaliumacetat gepufferten Lösungen bestimmt. Die Methode wird in der Zeitschrift Colloid & Polymer Sci., Vol. 252 (1974), Seiten 949 bis 970 beschrieben. Als Mikrogelanteil wird der im Ausschlußvolumen (Molekulargewichte $10 \cdot 10^6$ g/Mol) gefundene molekulare Anteil definiert.
- 20

Tabelle 2
Beispiele 1 - 12

Beispiel lfd.Nr.	Härter	Härtermenge pro 100 g Gelatine	Zusatz von Na-Dodecyl- sulfat	t_o/t	η_{sp}/c	Mikrogel- anteil
1	I/12	3 m Mol	4 %	3,1	3	30 %
2	I/19	3 m Mol	4 %	2,8	3,1	25 %
3	II/15	0,6 g	-	1,3	2,0	n.g.
4	II/15	0,6 g	4 %	3,2	4,7	38 %
5	II/15	0,8 g	-	2,5	3,1	n.g.
6	III/15	3 m Mol	4 %	2,9	3,4	25 %
7	IV/16	3 m Mol	-	3,2	3,5	30 %
8	V/2	0,6 g	-	3,1	4	32 %
9	VI/2	0,6 g	-	2,4	2,9	n.g.
10	VII/7	3 g	-	2,0	1,5	n.g.
11	VIII/2	5 g	-	1,8	1,3	n.g.
12	IX/1	0,6 g	-	3,1	4,1	n.g.

n.g. = nicht gemessen

Beispiel 13

Eine minderwertige Gelatine (letzter Abzug einer Knochen-
gelatine) wurde wie in Beispiel 7 vorbehandelt und be-
züglich Erstarrungsgeschwindigkeit und Gelfestigkeit
5 geprüft.

Als Gelfestigkeit wird der Schubmodul angegeben, den die
5 gew.-%ige wäßrige Gelatine nach sehr langer Zeit er-
reicht. Dieser Wert G_{∞} wird durch Extrapolation
auf $t \rightarrow \infty$ ermittelt. Er ist dem Bloom-Wert pro-
10 portional. Der Bloom-Wert wird ermittelt, indem man
zunächst eine 6,66 gew.-%ige wäßrige Gelatinelösung
in einem Bloomglas 16 Stunden bei 10°C kühlt. Zur
Messung wird ein Stempel von 12,7 mm Durchmesser 4 mm
tief in das Gel eingedrückt. Das Gewicht in Gramm, das
15 notwendig ist, diesen Stempel einzudrücken, wird als
Bloom-Wert bezeichnet.

Es wurden der Schubmodul (G_{∞}) und die Inkubationszeit
 t_0 von Lösungen der folgenden Gelatinen gemessen (5 gew.-%ige wäßrige Lösungen):

- 20 A) letzter Abzug einer alkalisch geäscherten Knochen-
gelatine;
- B) = A, mit 0,8 Gew.-% des Carbodiimids IV,16 in
25 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 50°C vorvernetzt;
- C) = A, mit 1,6 Gew.-% des Carbodiimids IV. 14 in 25
25 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 50°C vorvernetzt.
- D) hochwertige Knochengelatine unbehandelt.

Die Messung ergab folgende Werte:

	G_{00} (N/m ²)	t_0 (sec)
A	154	459
B	239	261
5 C	347	99
D	810	72

Die Erstarrungsgeschwindigkeit eines letzten Abzugs einer alkalisch geäscherten Knochengelatine wird durch die erfindungsgemäße Vorbehandlung um den Faktor 4,6
10 erhöht.

Der Schubmodul G_{00} wird um den Faktor 2,3 erhöht.

Der Vergleich mit den Erstarrungszeiten t_0 einer hochwertigen Gelatine (D) zeigt, daß mit der erfindungsgemäßen Probe (C), die von einer Gelatine minderer
15 Qualität ausgeht, eine Erstarrungsgeschwindigkeit erreicht wurde, die mit einer hochwertigen Gelatine vergleichbar ist.

Beispiel 14

Eine minderwertige Gelatine (letzter Abzug einer Hautgelatine) wurde wie in Beispiel 8 vorbehandelt und bezüglich Erstarrungsgeschwindigkeit und Gelfestigkeit
5 charakterisiert.

Es wurden der Schubmodul (G_{00}) und die Inkubationszeit t_0 von Lösungen der folgenden Gelatinen gemessen:

- A) letzter Abzug einer alkalisch geäscherten Hautgelatine;
10 B) = A, mit 0,8 Gew.-% des Carbodiimids, V. 2, in 25 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 50°C vorvernetzt;
C) = A, mit 1,6 Gew.-% des Carbodiimids, V. 2, in 25 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 50°C vorvernetzt.

Die Messung ergab folgende Werte:

15	G_{00} (N/m ²)	t_0 (sec)
A	43	1915
B	151	491
C	258	131

Die Erstarrungsgeschwindigkeit eines letzten Abzugs
20 einer alkalisch geäscherten Hautgelatine wird durch die erfindungsgemäße Vorbehandlung um den Faktor 14 erhöht.

Der Schubmodul G_{00} wird um den Faktor 6 erhöht.

Der Vergleich mit unbehandelter hochwertiger Gelatine aus Beispiel 13 (D) zeigt, daß die Erstarrungsgeschwindigkeit der erfindungsgemäßen Proben, denen eine minderwertige Gelatine zugrunde liegt, erheblich 5 erhöht und nahezu auf das Niveau einer hochwertigen Gelatine gebracht wurde.

Beispiel 15

Charakterisierung des Quellverhaltens

Aus Lösungen der Ausgangsgelatine und der wie in Beispiel 8 hergestellten Gelatine wurden auf einer Gießmaschine Schichten gegossen und bei zwei verschiedenen Bahntemperaturen getrocknet.

1. 15°C Bahntemperatur = Kalttrocknung
2. 30°C Bahntemperatur = Heißtrocknung

15 Eine Hälfte der Schichten wurde in der üblichen Weise durch Überschichten mit der wäßrigen Lösung des Schnellhärtungsmittels aus Beispiel 8 gehärtet. Die Lösung enthielt 4 Gew.-% der Verbindung V.2. Aufgetragen wurden 1,08 g Härter pro m² (27 g Gelatine/m²). Die 20 Härtung wurde durch Angabe des Quellfaktors (Q.F.) charakterisiert.

Der Quellfaktor ist das Verhältnis der Dicken einer Schicht im gequollenen und lufttrockenen Zustand. Er wird gemessen an Schichten, die auf einer Unterlage haften. Die Quellung geschieht in dest. Wasser 5 min bei 20°C.

An den so hergestellten Schichten wurde außerdem die Lateralquellung bestimmt (sogenannter A-Wert). Der A-Wert ist der prozentuale Flächenzuwachs einer Schicht bei unbehinderter Quellung in dest. Wasser während 30 Minuten bei 20°C.

$$\text{A-Wert} = \left(\frac{F}{F_0} - 1 \right) \cdot 100$$

F : Fläche der gequollenen Schicht;

F₀ : Fläche der trockenen Schicht.

Es ist bekannt, daß höhere Trocknungstemperaturen höhere Lateralquellungen bewirken.

Es wurden folgende A-Werte (Lateralquellung) und Q.F. (Quellfaktor) gemessen:

Probe	Kalttrocknung				Heißtrocknung			
	ungehärtet		gehärtet		ungehärtet		gehärtet	
	A	Q.F.	A	Q.F.	A	Q.F.	A	Q.F.
I	261	23,1	52	4,4	über 643	12,0	231	4,7
II	31	9,1	33	3,8	168	5,9	123	3,9

Probe I : Unbehandelte Vergleichsgelatine aus Beispiel 8.
Probe II : Kettenverlängerte Gelatine aus Beispiel 8.

Das Beispiel zeigt, daß die erfindungsgemäß vorbehandelte Gelatine II bei Kalttrocknung sehr niedrige und von der
5 Härtung nahezu unabhängige A-Werte besitzt. Bei Heiß-
trocknung liegt der A-Wert der ungehärteten Gelatine II
bereits unter dem der gehärteten Gelatine I und wird
durch die Härtung relativ wenig vermindert.

Die durch die Vorvernetzung erreichten niedrigen A-Werte
10 bewirken, daß die Retikulationsneigung von Halb-
fabrikaten beim weiteren Aufbau des Materials verringert
oder vermieden wird.

Beispiel 16

Mit einer Hautgelatine und einer daraus gemäß Beispiel 4
15 (Verbdg.II/15) hergestellten Gelatine wurden aus 5 %igen
Gießlösungen Proben gegossen. Der Naßantrag betrug 100_{um},
die Gießgeschwindigkeit 70 m/min.

Die Erstarrung erfolgte bei 15°C für 16 bis 0 Sekunden,
danach wurde bei 19°C Gutstemperatur mit einer Luft-
20 geschwindigkeit von 26 m/sec. getrocknet und die Guß-
qualität im Hinblick auf Verblasungen beurteilt. Das
Ergebnis zeigt die folgende Tabelle.

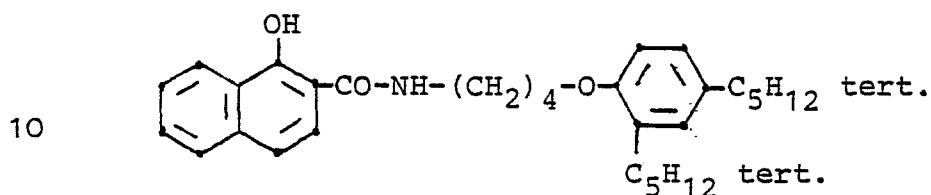
Erstarrung	Hautgelatine	Erfindungsgemäße Gelatine
5	16 s	nicht verblasen
	12 s	wenig verblasen
	8 s	stark verblasen
	4 s	sehr stark verblasen
	0 s	sehr stark verblasen

Danach ist die Erstarrungsgeschwindigkeit der erfindungsgemäßen Gelatine auch unter den der Praxis entsprechenden Bedingungen erheblich verbessert.

Beispiel 17.

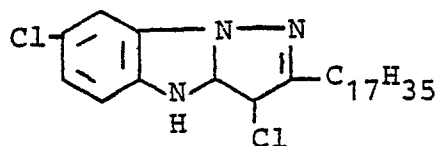
Auf einen mit einer Haftschrift versehenen Cellulosetriacetat-Schichtträger werden nacheinander folgende Schichten aufgetragen:

- 5 1. Eine Lichthofschutzschicht, die pro m² 4 g Gelatine und 0,7 g kolloidales schwarzes Silber enthält,
2. eine 6 µ dicke rotempfindliche Schicht, die pro m² 35 mMol Silberhalogenid (95 % AgBr, 5 % AgJ), 4 mMol eines Blaugrünkupplers der Formel



und 6 g Gelatine enthält,

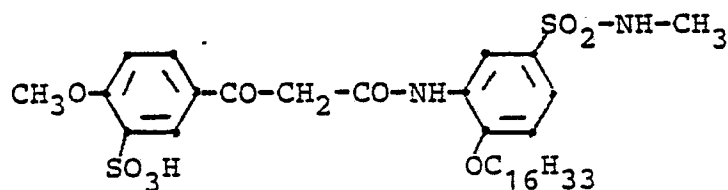
3. eine 0,5 µ dicke Gelatinezwischenschicht,
4. eine 6 µ dicke grünempfindliche Schicht, die der des Beispiels 1 entspricht, die als Purpurkuppler die Verbindung
- 15



enthält,

5. eine 0,5 µ dicke Gelatinezwischenschicht,

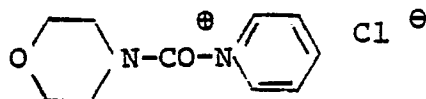
6. eine Gelbfilterschicht, die pro m^2 1,5 g Gelatine und 0,2 g kolloidales gelbes Silber enthält,
7. eine 6 μ dicke blauempfindliche Schicht, die pro m^2 13 mMol Silberhalogenid (95 % AgBr, 5 % AgJ), 2 mMol
- 5 eines Gelbkupplers der Formel



und 5 g Gelatine enthält und

8. eine 1 μ dicke Gelatineschutzschicht.

- Auf die Schicht 8 wird schließlich eine wäßrige
- 10 Lösung des Härtungsmittels der Formel



in einer Menge von 0,6 g Härtungsmittel pro m^2 aufgetragen und das Material danach getrocknet.

- Die Herstellung des Materials wird wiederholt mit dem
- 15 Unterschied, daß in den Gelatineschichten 1 bis 8 die Gelatine durch die kettenverlängerte Gelatine des Beispiels 1 ersetzt wird.

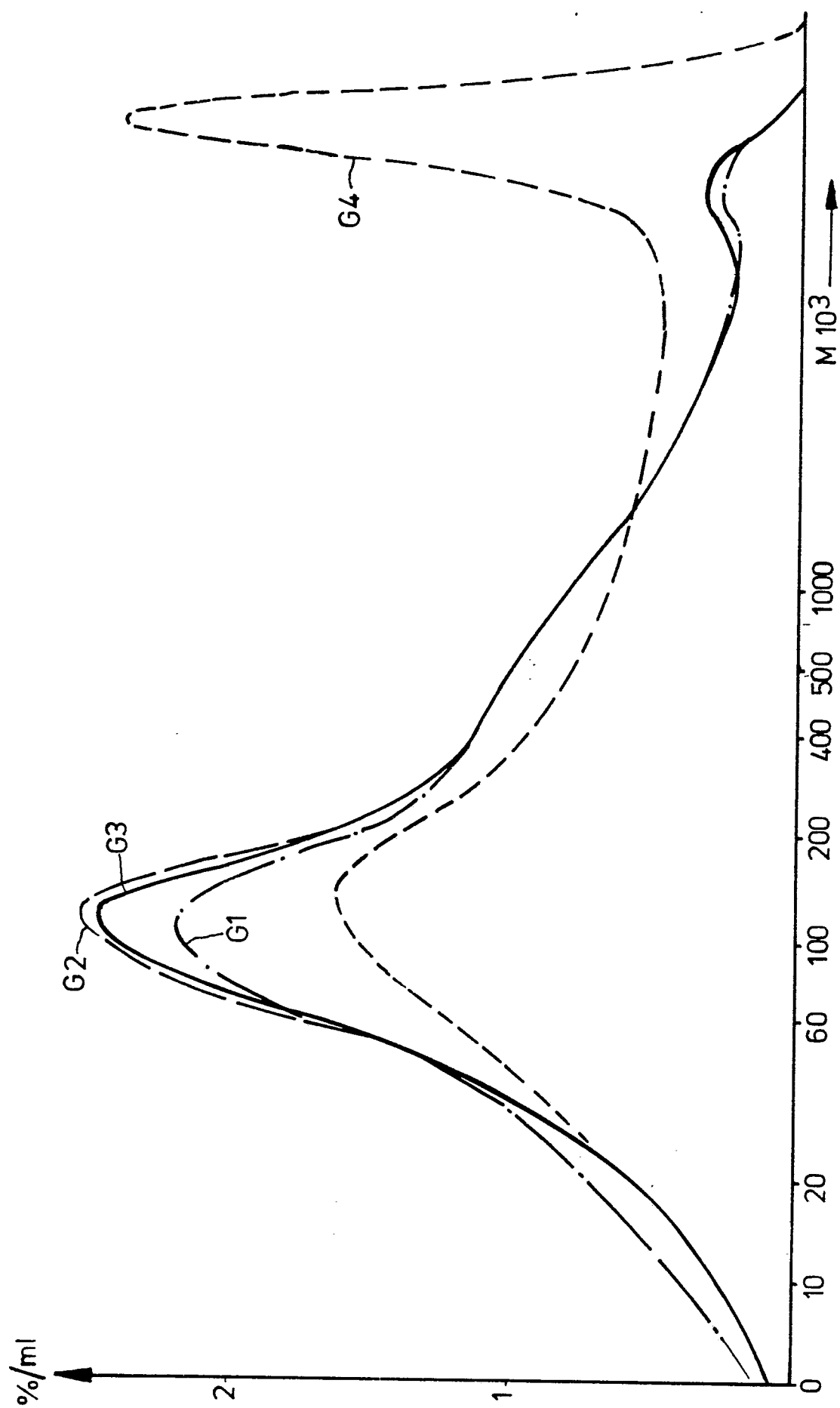
Man erhält ein photographisches Material, das in seiner Qualität dem unter Verwendung der üblichen photographischen Gelatine hergestellten Material in keiner Weise nachsteht und das bezüglich seiner
5 Herstellung, aufgrund der vorteilhaften Erstarrungseigenschaften und höherer Viskosität der kettenverlängerten Gelatine, dem konventionellen Material überlegen ist.

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Kettenverlängerung von Gelatine durch partielle Härtung, dadurch gekennzeichnet, daß eine Gelatinelösung, die mindestens 5 Gew.-% Gelatine enthält, 0,01 Sekunden bis 10 Minuten bei 30 bis 90°C mit 0,001 bis 0,01 Mol pro 100 g Trockengelatine eines Härtungsmittels in Kontakt gebracht wird, das die Carboxylgruppen der Gelatine zu aktivieren vermag und das eine 20 µm dicke trockene Gelatineschicht, wenn diese mit einer wäßrigen Lösung des Härtungsmittels so überschichtet wird, daß 0,01 bis 0,03 Mol Härtungsmittel pro 100 g trockener Gelatine aufgetragen werden und der pH - Wert der feuchten Gelatineschicht 5 - 7 beträgt, bei einer Gutstemperatur von 20°C nach 3 bis 6 Minuten in eine kochfeste, nicht mehr nachhärtende Gelatineschicht umwandelt.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Härtungsmittel aus der Gruppe der Carbamoyloniumverbindungen, der Carbamoyloxypyridiniumverbindungen, der Carbodiimide, der Sulfobetain-Carbodiimide, der Isoxazoliumsalze, der Bis-isooxazole einschließlich deren quaternärer Salze und der Diisocyanate verwendet wird.

- 3) Gelatinemischung, dadurch gekennzeichnet,
daß sie aus photographischer Gelatine und
einer wirksamen Menge kettenverlängerter
Gelatine entsprechend den Ansprüchen 1 und 2
5 besteht.
- 4) Photographisches Material bestehend aus einem
Schichtträger und mindestens einer Gelatine ent-
haltenden Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die
Gelatine eine entsprechend den Ansprüchen 1 und
10 2 hergestellte kettenverlängerte Gelatine ist.
- 5) Photographisches Material bestehend aus einem
Schichtträger und mindestens einer Gelatine ent-
haltenden Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß
eine Gelatinemischung entsprechend Anspruch 3
15 enthalten ist.

0021108
1/1





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0021108

Nummer der Anmeldung

EP 80103012.3

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D	<u>US - A - 3 171 831</u> (TOWN) + Gesamt + --	1,4	G 03 C 1/30
D	<u>US - A - 2 996 405</u> (VAN CAMPEN) + Gesamt + --	1,4	
D	<u>US - A - 2 652 345</u> (JONES) + Gesamt + --	1,4	
D	<u>GB - A - 963 772</u> (SWIFT) + Gesamt + --	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
	<u>DE - A1 - 2 602 150</u> (AGFA) + Seiten 1,6 + --	1,2,4	G 03 C
	<u>DE - A1 - 2 545 755</u> (AGFA) + Patentansprüche + --	1,2,4	
	<u>DE - A1 - 2 439 551</u> (AGFA) + Seite 4 + --	1,2,4	
	<u>FR - A - 2 021 444</u> (KODAK) + Patentanspruch 1 + --	1,4	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
	<u>FR - A - 2 173 009</u> (CIBA) + Seite 11 + ----	1,4	X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
WIEN	30-07-1980		SALTEN