

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 027 988
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: **80106379.3**

(51)

Int. Cl.³: **G 03 C 1/30, G 03 F 7/06**

(22)

Anmeldetag: **20.10.80**

(30)

Priorität: **30.10.79 DE 2943806**

(71)

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

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung: **06.05.81**
Patentblatt 81/18

(72)

Erfinder: **Sobel, Johannes, Dr.,
Willi-Baumeister-Strasse 9, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**
Erfinder: **Himmelmann, Wolfgang, Dr., Im Ziegelfeld 7,
D-5090 Leverkusen 3 (DE)**
Erfinder: **Bergthaller, Peter, Dr., Wolfskaul 1,
D-5000 Köln 80 (DE)**

(84)

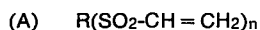
Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB LI**

(54)

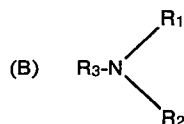
Lichtempfindliches photographisches Silberhalogenidmaterial.

(57)

Photographisches, Gelatine enthaltendes Silberhalogenidmaterial, gehärtet mit einem Umsetzungsprodukt zweier Verbindungen, die den folgenden allgemeinen Formeln entsprechen:



worin R einen n-wertigen aliphatischen oder aromatischen Rest, einen Cycloalkylrest oder einen heterocyclischen Rest bedeutet und n für eine ganze Zahl von 3 bis 6 steht,



worin R₁ und R₂, gleich oder verschieden, ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkylgruppe bedeuten, R₃ die Bedeutung einer Alkylgruppe, einer Aminoalkylgruppe, einer cycloaliphatischen oder aromatischen Gruppe hat oder einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring darstellt, der direkt oder über eine Kohlenstoff enthaltende Gruppe an das N-Atom gebunden sein kann, oder R₂ und R₃ zusammen bedeuten die zur Vervollständigung eines heterocyclischen Ringsystems erforderlichen Atome.

AGFA-GEVAERT
AKTIENGESELLSCHAFT
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Gs/bc/c

Lichtempfindliches photographisches Silberhalogenid-
material

Die Erfindung betrifft ein lichtempfindliches photographisches Silberhalogenidmaterial, dessen Gelatineschichten mit einer Vinylsulfonylgruppen enthaltenden Verbindung gehärtet worden sind.

Als Härtungsmittel für Proteine und im besonderen für Gelatine sind bereits zahlreiche Substanzen beschrieben worden. Hierzu gehören beispielsweise Metallsalze wie Chrom-, Aluminium- oder Zirkonsalze, Aldehyde und halogenhaltige Aldehydverbindungen, insbesondere Formaldehyd, Dialdehyd und Mucochlorsäure, 1,2- und 1,4-Diketone wie Cyclohexandion-1,2 und Chinone sowie Chloride von 2-basischen organischen Säuren, wie Anhydride von Tetracarbonsäuren, Verbindungen mit mehreren reaktionsfähigen Vinylgruppen wie Vinylsulfone, Acrylamide, Verbindungen mit mindestens 2 leicht spaltbaren, heterocyclischen 3-gliedrigen Ringen wie Ethylenoxid und Ethylenimin, mehrfunktionelle Methansulfonsäureester und Bis- α -chloracylamidoverbindungen.

In neuerer Zeit wurden hochmolekulare Härtungsmittel, wie z.B. Polyacrolein bzw. seine Derivate oder Misch-

polymerisate sowie Alginsäurederivate bekannt, die speziell als schichtbegrenzte Härtungsmittel Verwendung finden.

Die Verwendung der genannten Verbindungen für photographische Zwecke ist jedoch mit einer Reihe schwerwiegender Nachteile verbunden. Einige dieser Verbindungen sind photographisch aktiv und sind deshalb zur Härtung photographischer Materialien ungeeignet, andere beeinflussen die physikalischen Eigenschaften, wie z.B. die Brüchigkeit der Gelatineschichten so nachteilig, daß sie nicht verwendet werden können. Andere wiederum verursachen Färbungen oder eine Änderung des pH-Wertes während der Härtungsreaktion. Darüber hinaus ist es für die Härtung photographischer Schichten besonders wichtig, daß die Härtung möglichst kurze Zeit nach dem Auftrocknen ihr Maximum erreicht, damit nicht, wie beispielsweise im Falle der Mucochlorsäure oder des Formaldehyds, sich die Durchlässigkeit des zu härtenden Materials für die Entwicklerlösung fortlaufend ändert.

In gewissen Fällen haben Vernetzungsmittel für Gelatine auch hautschädigende Wirkung, wie z.B. die Ethyleniminverbindungen, so daß ihre Anwendung schon aus physiologischen Gründen nicht angebracht ist.

Es ist weiter bekannt, Trichlortriazin, Hydroxydichlortriazin und Dichloraminotriazine als Härtungsmittel zu verwenden. Nachteilig sind hierbei der

verhältnismäßig hohe Dampfdruck, die Freisetzung von Salzsäure während der Härtung und die physiologische Wirkung dieser Verbindungen. Wasserlösliche Derivate, die Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen enthalten und die durch Umsetzung von Cyanurchlorid mit einem Mol Diaminoalkyl- oder Diaminoarylsulfonsäure oder Carbon-säure erhalten werden, zeigen diese Nachteile nicht und sind deshalb in neuerer Zeit als Härtungsmittel vorgeschlagen worden. Ihre praktische Verwendbarkeit ist jedoch begrenzt, da sie sich infolge ihrer guten Löslichkeit beim Stehen in wäßrigen Lösungen zersetzen und dadurch ihre Wirksamkeit schnell einbüßen.

Es ist schließlich bei einem Härtungsmittel für photographische, gelatinehaltige Schichten sowohl aus Herstellungs- als auch aus Verarbeitungsgründen von größter Bedeutung, daß auch das Einsetzen der Vernetzungsreaktion in gewissen Grenzen bestimmbar ist, beispielsweise durch Wahl der Trocknungstemperatur oder durch Wahl des pH-Wertes.

Als Härtungsmittel für photographische Gelatineschichten bekannt sind auch Verbindungen mit 2 oder mehreren Acrylsäureamidogruppen im Molekül, N,N',N"-Trisacryloylhydrotriazin oder Methylenbisacrylamid.

Die Härtung der Verbindungen nach einiger Zeit ist zwar gut, jedoch sind die Verbindungen in Wasser schwer löslich, was innerhalb der Schicht zu Ungleichmäßigkeiten in der Härtung führen kann.

Besondere Probleme ergeben sich bei der im zunehmenden Maße gebrauchten Schnellverarbeitung photographischer, insbesondere farbphotographischer Materialien, die gesteigerte Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften und das Quellverhalten der Materialien stellt. Dazu kommen die Schwierigkeiten, die sich aus der Notwendigkeit, immer dünnere photographische Schichten herzustellen, ergeben. Man hat versucht, solche Probleme durch Anwendung verschiedenartiger Härtungsmittel zu lösen. Die bekannten Härtungsmittel haben dabei entweder neue Schwierigkeiten verursacht oder sich einfach als ungeeignet erwiesen. Zu diesen Härtungsmitteln zählen die zahlreichen bekannten Vinylsulfongruppen enthaltenden Härtungsmittel, von denen Divinylsulfon (DE-PS 872 153) zu den am längsten bekannten gehört. Einer Anwendung des Divinylsulfons steht seine Toxizität entgegen.

Weiter sind durch die DE-PS 1 100 942 aromatische Vinylsulfonverbindungen und durch die DE-OS 1 547 733 Stickstoff oder Sauerstoff als Heteroatome enthaltende heterocyclische Vinylsulfonverbindungen bekannt geworden. Schließlich beschreibt die DE-PS 1 808 685 und die DE-OS 2 348 194 Bis-vinylsulfonylalkyl-Verbindungen als Härtungsmittel.

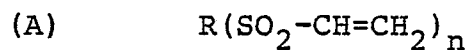
Die bekannten Vinylsulfon-Verbindungen haben sich als Härtungsmittel in mehrfacher Hinsicht als nachteilhaft erwiesen. Sie sind entweder nicht hinreichend wasserlöslich und machen besondere Maßnahmen erforderlich, um ihre Anwendung in photographischen Gelatineschichten zu ermöglichen, oder sie beeinflussen das Trocknungs-

verhalten der Schichten in nachteiliger Weise. Andere dieser Verbindungen erhöhen die Viskosität der Gießzusammensetzungen so, daß die Verarbeitung der Gießzusammensetzungen zu Schichten gestört wird. Bekannte Härter des Vinylsulfontyps bewirken auch, insbesondere in farbphotographischen Aufzeichnungsmaterialien, eine Auswanderung photographischer Zusätze von einer in die andere Schicht, was Farbänderungen und solche der photographischen Eigenschaften zur Folge hat.

Schließlich sind aus der DE-OS 2 635 518 als Härtungsmittel Umsetzungsprodukte bekannt, die erhalten werden bei Umsetzungen von Verbindungen mit mindestens 3 Vinylsulfonylgruppen im Molekül mit Verbindungen mit einer wasserlöslichen Gruppe und einer Gruppe, die mit einer Vinylsulfonylgruppe reagieren kann. Es entstehen dabei anionische Vinylsulfonylverbindungen. Diese Verbindungen haben jedoch Nachteile. Sie zeigen in gelatinehaltigen photographischen Schichten eine starke Nachhärtung, d.h. ihre optimale Wirkung setzt erst nach längerer Lagerzeit des Materials ein. Das hat zur Folge, daß mit zunehmender Dauer der Lagerung eine abnehmende Schichtquellung im Wasser auftritt und sich als Folge davon die sensitometrischen Daten des Materials fortlaufend ändern. Außerdem tritt nach Zusatz der bekannten Verbindungen zur gelatinehaltigen Silberhalogenidemulsionen, insbesondere bei pH-Werten um 7, mit zunehmender Digestionsdauer ein Viskositätsanstieg auf, der einen fehlerfreien Beguß nicht mehr zuläßt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Härtungsmittel für photographische Gelatine bereitzustellen, das eine für diesen Zweck ausreichende Wasserlöslichkeit eine rasch zur optimaler Wirkung kommende Härtungsreaktion zeigt, und keine störende Nachhärtungswirkung aufweist.

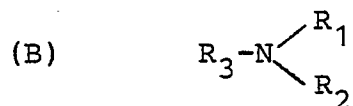
Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein lichtempfindliches photographisches Silberhalogenidmaterial gelöst, das aus einem Schichtträger und mindestens einer darauf angebrachten gelatinehaltigen Schicht, die mit einer Vinylsulfonylgruppen enthaltenden Verbindung gehärtet ist und das dadurch gekennzeichnet ist, daß die härtende Verbindung das mindestens zwei freie Vinylsulfonylgruppen im Molekül enthaltende Umsetzungsprodukt zweier Verbindungen ist, die folgenden allgemeinen Formeln entsprechen:



worin bedeuten:

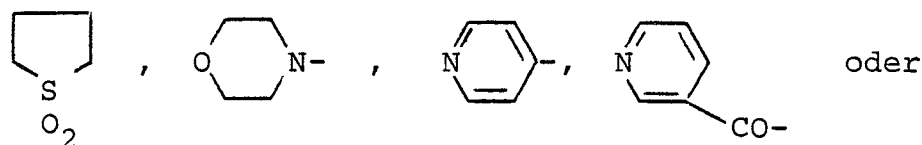
R einen n-wertigen aliphatischen, gegebenenfalls substituierten, Kohlenwasserstoffrest, einen n-wertigen, gegebenenfalls substituierten, aromatischen Rest, z.B. einen von Benzol abgeleiteten Rest, einen n-wertigen, gegebenenfalls substituierten, Cycloalkylrest, z.B. einen Cyclohexylrest, oder einen n-wertigen, gegebenenfalls substituierten, heterocyclischen Rest, z.B. einen Hexahydrotriazinrest, und

n eine ganze Zahl von 3 bis 6



worin bedeuten:

- R_1 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe, wie Methyl oder Ethyl,
- R_2 die für R_1 angegebene Bedeutung,
- R_3 eine Alkylgruppe mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen, eine Aminoalkylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen gegebenenfalls substituierten cycloaliphatischen Rest, z.B. Cyclohexyl, einen gegebenenfalls substituierten aromatischen Rest, z.B. Phenyl oder einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, der direkt oder über eine Kohlenstoff enthaltende Gruppe an das Stickstoffatom der Verbindung (B) gebunden sein kann, wie die Gruppen



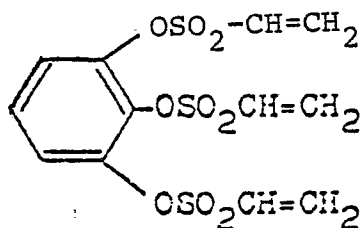
R_2 und R_3 zusammen stellen die zur Vervollständigung eines heterocyclischen Ringssystems erforderlichen Atome dar, wobei der Ring außer dem Stickstoffatom ein Sauerstoffatom oder ein weiteres Stickstoffatom enthalten kann.

Als Beispiele für geeignete Verbindungen der Formel

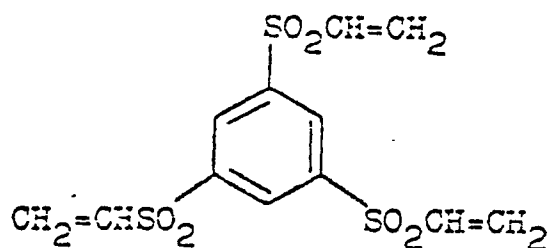
(A) seien die folgenden genannt:

- A/1 $C(CH_2SO_2CH=CH_2)_4$
- A/2 $C(CH_2OCH_2SO_2CH=CH_2)_4$
- A/3 $C_2H_5C(CH_2SO_2CH=CH_2)_3$
- A/4 $CH_3C(CH_2OCH_2SO_2CH=CH_2)_3$

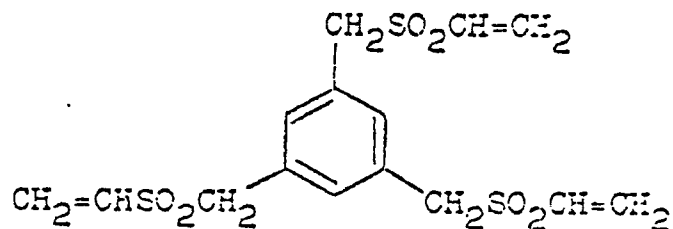
- A/5 $C_8H_{17}C(CH_2SO_2CH=CH_2)_3$
- A/6 $(CH_2=CHSO_2CH_2)_2CHCH(CH_2SO_2CH=CH_2)_2$
- A/7 $(CH_2=CHSO_2CH_2)_3CCH_2OCH_2C(CH_2SO_2CH=CH_2)_3$
- A/8 $(CH_2=CHSO_2CH_2)_3CCH_2SO_2CH_2CH_2Cl$
- A/9 $(CH_2=CHSO_2CH_2)_3CCH_2Br$
- A/10 $N(CH_2CH_2OCH_2SO_2CH=CH_2)_3$
- A/11 $CH_2=CHSO_2CH_2CHCH_2SO_2CH=CH_2$
 $SO_2CH=CH_2$
- A/12



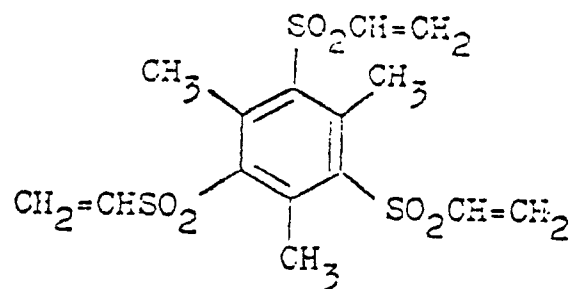
A/13



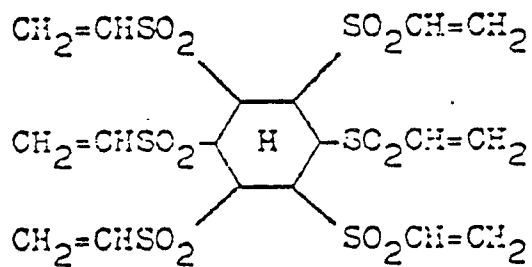
A/14



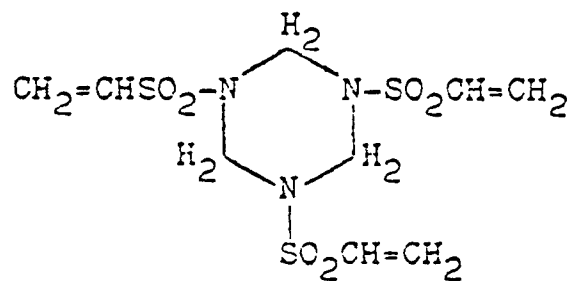
A/15



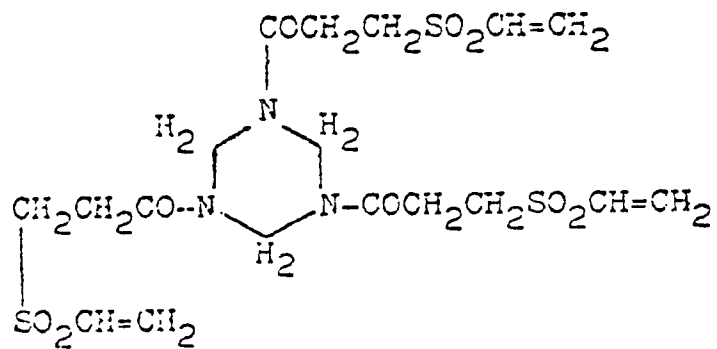
A/16



A/17

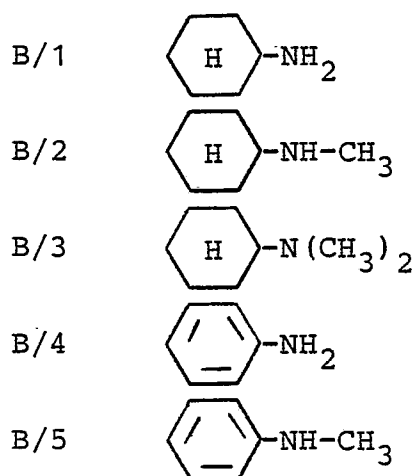


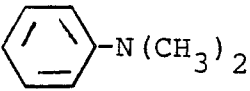
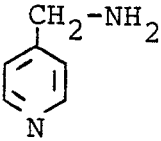
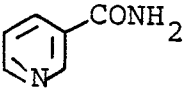
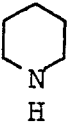
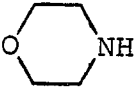
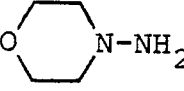
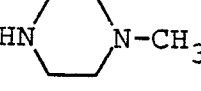
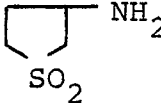
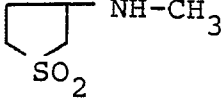
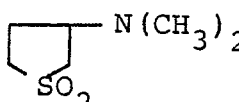
A/18



Für die Herstellung der Verbindungen entsprechend Formel (A) sei auf die nachstehenden Druckschriften verwiesen. Über die für aromatische Vinylsulfonverbindungen geeigneten Herstellungsverfahren gibt die DE-PS 1 100 942 Aufschluß. Heterocyclische Vinylsulfonylalkylverbindungen lassen sich in der in der DE-OS 1 547 733 beschriebenen Weise herstellen. Die Herstellung von Sulfonamidestern kann den DE-ASen 1 094 735 und 1 178 071 oder der GB-PS 1 071 298 entnommen werden. Angaben über die Herstellung von Vinylsulfonylalkanen finden sich in der DE-OS 2 348 194. Die Herstellung von Tris[β -(vinyl-sulfonyl)propionyl]hexahydrotriazin schließlich wird in der japanischen Auslegeschrift 74/46 495 beschrieben. Nach den in diesen Druckschriften angegebenen Herstellungsmethoden sind die der Formel (A) entsprechenden zur Bildung der Härter der Erfindung geeigneten Verbindungen zugänglich.

Als Amine, die als Aminsalze, wie z.B. Chloride oder Sulfate, mit den Vinylsulfonylgruppen enthaltenden Verbindungen (A) umgesetzt werden können, sind beispielsweise folgende Verbindungen (B) geeignet:



- B/6 
- B/7 
- B/8 
- B/9 
- B/10 
- B/11 
- B/12 
- B/13 
- B/14 
- B/15 
- B/16 $\text{C}_3\text{H}_7\text{-NH}_2$
- B/17 $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$
- B/18 $\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{-NH}_2$
- B/19 $\text{NH}_2\text{-(CH}_2)_3\text{-N(CH}_3)_2$

Die Amine der Formel (B) sind handelsübliche Produkte.

Die erfindungsgemäßen Härtungsmittel - im folgendem mit (C) bezeichnet - enthalten mindestens 2 Vinylsulfonylgruppen und mindestens eine, durch Umsetzung einer Vinylsulfonylgruppe mit einem Amin (Verbindungen (B)) erhaltene Gruppe, im Molekül. Die Umsetzungsprodukte sind wasserlöslich und besitzen ausgezeichnete Vernetzungseigenschaften für gelatinehaltige Schichten.

Man erhält die Verbindungen (C) durch Umsetzung der Lösungen der Verbindungen (A) mit Lösungen der Verbindungen (B) in Form ihrer Aminsalze oder als freie Amine, wobei im letzteren Fall nach beendeter Umsetzung die Amine in die Aminsalze übergeführt werden, z.B. durch Zugabe entsprechender Mengen einer Säure wie HCl oder H_2SO_4 .

Die Molverhältnisse der Vinylsulfonylverbindungen und Amine bei der Umsetzung variieren abhängig von der Anzahl der Vinylsulfonylgruppen der Verbindungen (A). Grundsätzlich enthält das Umsetzungsprodukt mindestens zwei nicht umgesetzte Vinylsulfongruppen. Vorzugsweise setzt man 1 Mol der Verbindung (A) mit 0,5 - 1 Mol der Verbindung (B) um.

Die Reaktionsprodukte werden vorzugsweise so verwendet, wie sie nach der Umsetzung anfallen, d.h. ohne sie zu isolieren. Die Umsetzungsprodukte können aber auch isoliert und gereinigt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen kationischen Härtungsmittel sollen folgende Beispiele illustrieren.

Härter C/1

Zu 43,2 g (0,1 Mol) Tetrakis-(vinylsulfonylmethyl)-methan (Verbindung A/1) in 575 ml Aceton werden 200 ml einer wäßrigen Lösung zugegeben, die 14 g (0,075 Mol) N-Methylaminosulfolan-hydrochlorid (Verbindung B/14) enthielt. Die Mischung wurde 2 Stunden auf 60°C erhitzt, danach auf Raumtemperatur abgekühlt und von wenig unlöslichen Substanzen abfiltriert. Es wurde eine ca. 8 gew.-%ige Lösung erhalten.

Härter C/11

Zu einer Lösung von 7,1 g (0,02 Mol) Tris-vinylsulfonyl-hexahydro-s-triazin (Verbindung A/17) in 100 ml Aceton wurden 50 ml einer wäßrigen Lösung zugegeben, die 3,71 g (0,02 Mol) N-Methylaminosulfolan-hydrochlorid (Verbindung B/14) enthielt. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden auf 60°C erhitzt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurde eine ca. 8 gew.-%ige Lösung erhalten.

Härter C/15

Zu einer Lösung von 7,8 g (0,02 Mol) Pyrogallol-tris-vinylsulfonylester (Verbindung A/12) in 100 ml Aceton

wurden 50 ml einer wäßrigen Lösung zugegeben, die 2.57 g (0,015 Mol) 3-Amino-sulfolan-hydrochlorid (Verbindung B/12) enthielt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Stunden auf 60°C erhitzt. Es wurde eine ca. 8 gew.-%ige Lösung erhalten.

Härter C/2

Hergestellt aus Verbindung A/1 und B/7 (Molverhältnis 1:1).

Härter C/3

Hergestellt aus Verbindung A/1 und B/13 (Molverhältnis 1:0,5).

Härter C/4

Hergestellt aus Verbindung A/1 und B/2 (Molverhältnis 1:1).

Härter C/5

Hergestellt aus Verbindung A/1 und B/8 (Molverhältnis 1:0,8).

Härter C/6

Hergestellt aus Verbindung A/1 und B/15 (Molverhältnis 1:1).

Härter C/7

Hergestellt aus Verbindung A/1 und B/10 (Molverhältnis 1:1).

Härter C/8

Hergestellt aus Verbindung A/1 und B/16 (Molverhältnis 1:0,6).

Härter C/9

Hergestellt aus Verbindung A/1 und B/5 (Molverhältnis 1:1).

Härter C/10

Hergestellt aus Verbindung A/1 und B/6 (Molverhältnis 1:1).

Härter C/12

Hergestellt aus Verbindung A/17 und B/9 (Molverhältnis 1:1).

Härter C/13

Hergestellt aus Verbindung A/17 und B/13 (Molverhältnis 1:0,75).

Härter C/14

Hergestellt aus Verbindung A/17 und B/2 (Molverhältnis 1:1).

Härter C/16

Hergestellt aus Verbindung A/12 und B/7 (Molverhältnis 1:0,75).

Härter C/17

Hergestellt aus Verbindung A/12 und B/9 (Molverhältnis 1:1).

Härter C/18

Hergestellt aus Verbindung A/12 und B/14 (Molverhältnis 1:1).

Härter C/19

Hergestellt aus Verbindung A/12 und B/13 (Molverhältnis 1:0,65).

Härter C/20

Hergestellt aus Verbindung A/1 und B/11 (Molverhältnis 1:0,5).

Als Härtungsmittel werden die kationischen Verbindungen der Erfindung in der Regel so wie sie im Herstellungsverfahren anfallen verwendet. Sie können aber, wenn der Zweck es erfordert, auch in verdünnteren oder in konzentrierteren Lösungen angewandt werden. Im übrigen kann die Härtung der Gelatine mit den Härtungsmitteln der Erfindung nach allen hierfür üblichen Methoden durchgeführt werden.

Die Härter werden im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 100 Gew.-% und vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der Gelatine, den Gießlösungen einverleibt. Der Zeitpunkt der Zugabe ist dabei nicht kritisch. Silberhalogenidemulsionen wird man den Härter aber zweckmäßigerweise nach der chemischen Reifung zusetzen. Das Härtungsmittel kann selbstverständlich auch in Form einer Lösung nach dem sogenannten Überschichtungsverfahren in einen Schichtverband eingebracht werden.

Unter photographischen Schichten sollen im vorliegenden Zusammenhang ganz allgemein Schichten verstanden werden, die im Rahmen photographischer Materialien Anwendung finden, beispielsweise lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten, Schutzschichten, Filterschichten, Antihaloschichten, Rückschichten oder ganz allgemein photographische Hilfsschichten.

Als lichtempfindliche Emulsionsschichten, für die das erfindungsgemäße Härtungsverfahren vorzüglich geeignet ist, seien beispielsweise solche Schichten genannt, denen nicht sensibilisierte Emulsionen, Röntgenemulsionen und andere spektral sensibilisierte Emulsionen zugrunde liegen. Weiter bewährt sich das Härtungs-

AG 1650

verfahren der Erfindung zur Härtung der für die verschiedenen photographischen Schwarz-Weiß- und Farbverfahren, wie Negativ-, Positiv- und Diffusionsübertragungsverfahren oder Druckverfahren verwendeten Gelatineschichten. Als besonders vorteilhaft hat sich das erfindungsgemäße Verfahren für die Härtung photographischer Schichtverbände erwiesen, die zur Durchführung farbphotographischer Prozesse bestimmt sind, z.B. solcher, die Emulsionsschichten mit Farbkupplern enthalten oder Emulsionsschichten, die zur Behandlung mit Lösungen bestimmt sind, welche Farbkuppler enthalten.

Die Wirkung der in erfindungsgemäßer Weise angewandten Verbindungen wird durch die üblichen photographischen Zusätze nicht beeinträchtigt. Ebenso sind die Härtungsmittel indifferent gegenüber photographisch wirksamen Substanzen, wie z.B. wasserlösliche und emulgierte wasserunlösliche Farbkomponenten, Stabilisatoren und Sensibilisatoren. Sie üben ferner keinen nachteiligen Einfluß auf die lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionen aus.

Als lichtempfindliche Bestandteile können die Emulsionsschichten beliebige bekannte Silberhalogenide, wie z.B. Silberchlorid, Silberjodid, Silberbromid, Silberjodbromid, Silberchlorbromid und Silberchlorjodbromid enthalten. Die Emulsionen können durch Edelmetallverbindungen chemisch sensibilisiert werden, z.B. durch Verbindungen von Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium, Platin, Gold,

Ammoniumchloropalladat, Kaliumchloroplatinat, Kaliumchloropalladit, oder Kaliumchloroaurat. Sie können ferner spezielle Sensibilisierungsmittel von Schwefelverbindungen, Zinn(II)salze, Polyamine oder Polyalkylenoxidverbindungen enthalten. Weiterhin können die Emulsionen mit Cyaninfarbstoffen, Merocyaninfarbstoffen und Mischcyaninfarbstoffen optisch sensibilisiert werden.

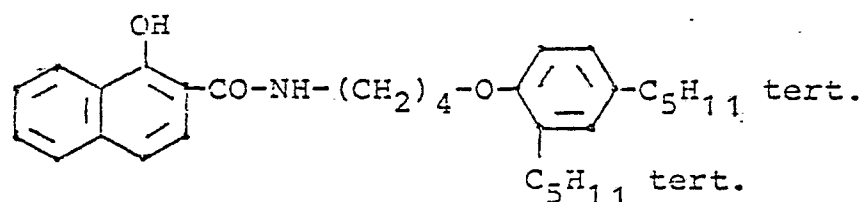
Die Emulsionen können schließlich die verschiedensten Kuppler, z.B. farblose Kuppler, farbige Kuppler, Stabilisatoren, wie Quecksilberverbindungen, Triazolverbindungen, Azaindenverbindungen, Benzothiazoliumverbindungen oder Zinkverbindungen, Netzmittel, wie Dihydroxyalkane, die Filmbildungseigenschaften verbessernde Mittel, z.B. die bei der Emulsionspolymerisation von Alkylacrylat- oder Alkylmethacrylat/Acrylsäure- oder Methacrylsäuremischpolymeren erhaltenen, in Wasser dispergierbaren, teilchenförmigen Hochpolymeren, Styrol/Maleinsäure-Mischpolymere oder Styrol/Maleinsäureanhydridhalbalkylester-Mischpolymere, Beschichtungshilfsmittel, wie Polyethylenglykollauryl-ether, sowie die verschiedensten sonstigen photographischen Zusätze enthalten.

Die Härtungsmittel der Erfindung haben weder die Eigenschaft, ihre härtende Wirkung schlagartig zu entfalten, noch neigen sie dazu, Gelatineschichten zu überhärten. Beide Eigenschaften stellen für den Herstellungsprozeß photographischer Materialien einen wesentlichen Vorteil dar.

Beispiel 1

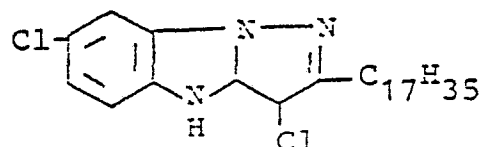
Auf einen mit einer Haftschiicht versehenen Cellulosetri-
acetat-Schichtträger werden nacheinander folgende
Schichten aufgetragen:

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



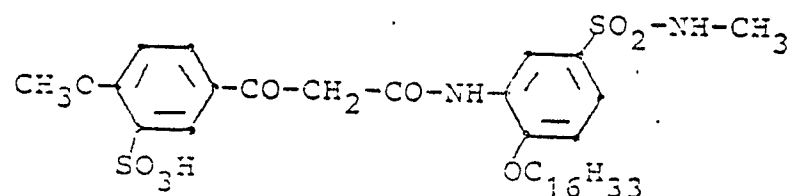
und 6 g Gelatine enthält,

3. eine 0,5 μ dicke Gelatinezwischenschicht,
4. eine 6 μ dicke grünempfindliche Schicht, die pro
m² 30 m Mol Silberhalogenid (5 % AgJ, 95 % AgBr),
1,3 m Mol eines Purpurkupplers der Formel



und 5 g Gelatine enthält,

5. eine 0,5 μ dicke Gelatinezwischenschicht,
6. eine Gelbfilterschicht, die pro m² 1,5 g Gelatine und 0,2 g kolloidales gelbes Silber enthält,
7. eine 6 μ dicke blauempfindliche Schicht, die pro m² 13 mMol Silberhalogenid (95 % AgBr, 5 % AgJ), 2 mMol eines Gelbkupplers der Formel



und 5 g Gelatine enthält und

8. eine 1 μ dicke Gelatineschutzschicht.

Der Schichtverband wird danach getrocknet.

Der so hergestellte photographische Film dient im folgenden als Vergleichsmaterial.

Die Herstellung des Films wird wiederholt, wobei man den einzelnen Schichten je Filmprobe eines der erfindungsgemäßen Härtungsmittel C/1, C/2, C/3, C/4, C/11 und C/15 jeweils in einer Menge von 0,02 g pro Gramm Gelatine zusetzt.

Die in der beschriebenen Weise gehärteten Proben werden nun nach den anschließend beschriebenen Methoden geprüft. Die Ergebnisse enthält die Tabelle 1.

Die Härtung der photographischen Materialien wird mit Hilfe des Schmelzpunktes der Schichten bestimmt, der sich wie folgt ermitteln läßt:

Der auf eine Unterlage vergossene Schichtverband wird zur Hälfte in Wasser getaucht, das kontinuierlich bis 100°C erwärmt wird. Die Temperatur, bei der die Schicht von der Unterlage abläuft (Schlierenbildung), wird als Schmelzpunkt bzw. Abschmelzpunkt bezeichnet. Nach diesem Meßverfahren zeigen ungehärtete Protein- bzw. Colorschichten in keinem Falle eine Schmelzpunkterhöhung. Der Abschmelzpunkt liegt unter diesen Bedingungen bei 30 bis 35°C.

Zur Bestimmung der Wasseraufnahme wird der Prüfling in einem herkömmlichen Farbentwicklungsprozeß als Schwarzblatt entwickelt und nach dem Schlußbad nach Abstreifen des überschüssigen Wassers gewogen. Dann wird die Probe getrocknet und erneut gewogen. Die Differenz ergibt von der Fläche des Prüflings auf 1 m² umgerechnet die Wasseraufnahme pro m².

Die Quellung wird nach 10 Minuten Behandlung eines Probestreifens in destilliertem Wasser bei 22°C gravimetrisch gemessen. Sie wird durch den Quellfaktor charakterisiert:

$$\frac{\text{Schichtgewicht naß}}{\text{Schichtgewicht trocken}} = \text{Quellfaktor}$$

Zur Bestimmung der Naßkratzfestigkeit wird eine Metallspitze definierter Größe über die nasse Schicht geführt und mit zunehmendem Gewicht belastet. Die Naßkratzfestigkeit wird durch das Gewicht angegeben, bei dem die Spitze eine sichtbare Kratzspur auf der Schicht hinterläßt. Ein hohes Gewicht entspricht einer hohen Naßkratzfestigkeit.

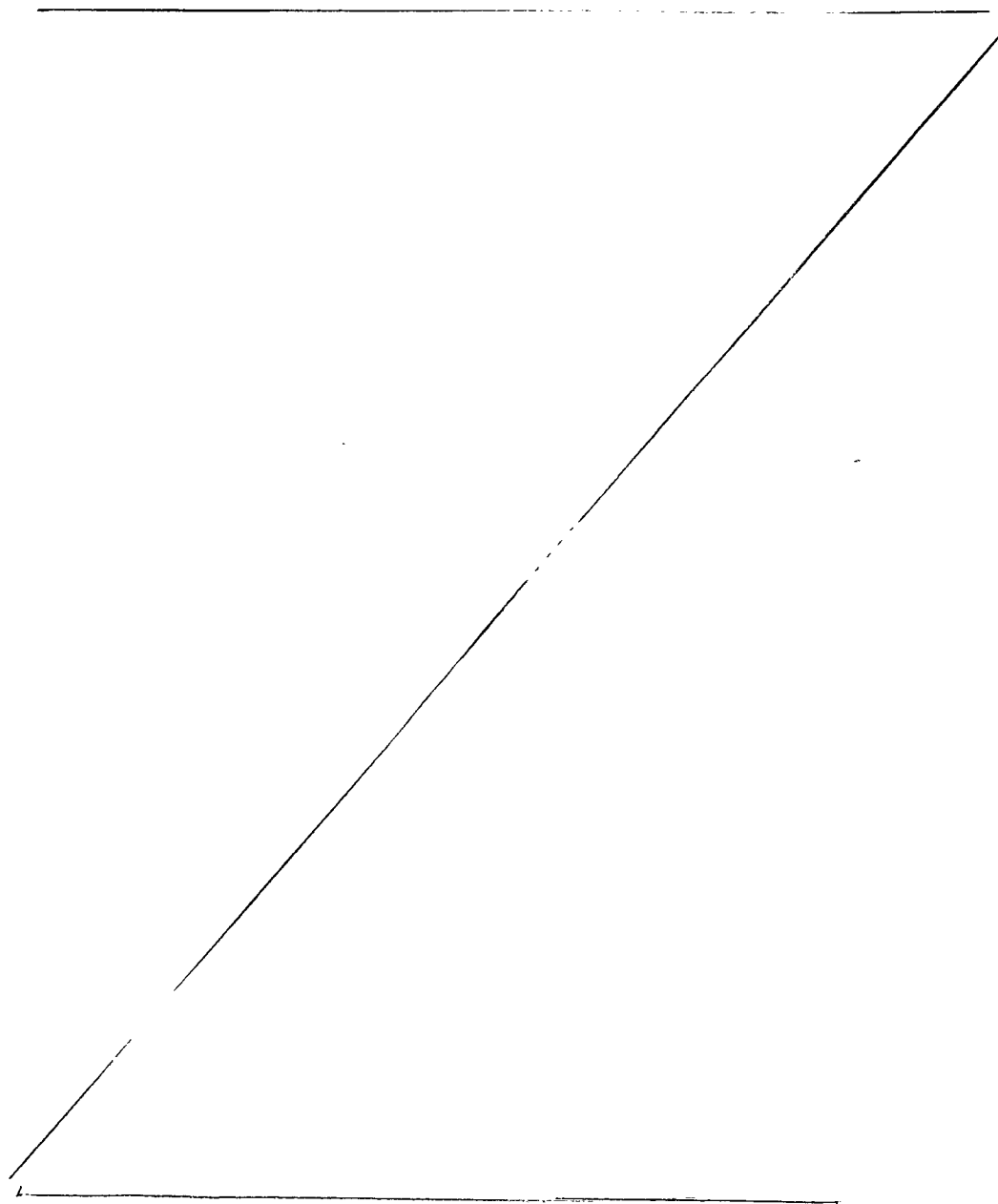


Tabelle 1

AG 1650

Proben-Nr.	Härtungs-mittel	Nach Lagerung des Materials 36 h bei 57°C , 34 % rel. LF.			Nach Lagerung des Materials 7 Tage bei 36°C, 80 % rel. LF.		
		Schmelz-punkt der Schicht	Quell-faktor	Naßkratz-festigkeit (p)	Quell-faktor	Naßkratz-festigkeit (p)	
1	C/1	100°C	3,9	400	3,0	600	
2	C/2	100°C	3,5	250	3,1	550	
3	C/3	100°C	4,2	300	3,5	450	
4	C/4	100°C	3,4	300	3,0	600	
5	C/11	100°C	4,1	250	3,5	500	
6	C/15	100°C	4,4	250	3,5	450	
Vergleich (ungehärtet)	-	40°C	6-8	< 200	6-8	< 200	

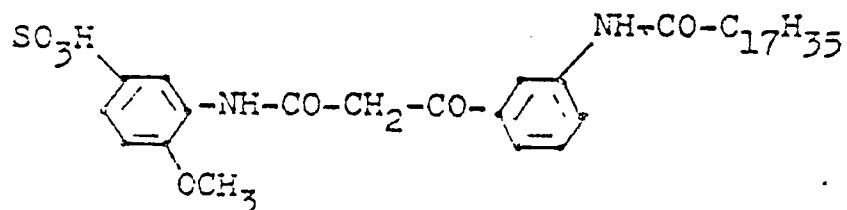
Es wurden keine Veränderungen der photographischen Eigenschaften der Proben, wie Empfindlichkeit, Schleier und Gradation beobachtet. Die Quellwerte änderten sich bei Kurz- und Langzeit-Lagerung nur unwesentlich. Die Nachhärtung der Proben war dementsprechend gering.

Wie die Ergebnisse der Tabelle 1 zeigen, erhält man mit den Härtungsmitteln der Erfindung eine ausgezeichnete Härtung. Die Schmelzpunkte der Schichten liegen oberhalb von 100°C und die Naßkratzfestigkeitswerte liegen so hoch, daß eine Verarbeitung in Maschinen möglich ist. Die Viskositäten der Gießlösungen nehmen innerhalb von einer Stunde Digestionszeit bei 40°C nicht zu. Auch setzt die Härtungswirkung nicht schlagartig ein, wie sich aus der Zunahme der Vernetzung der Schichten nach längerer Lagerung bei 30°C, 80 % rel. Luftfeuchtigkeit ergibt.

Beispiel 2

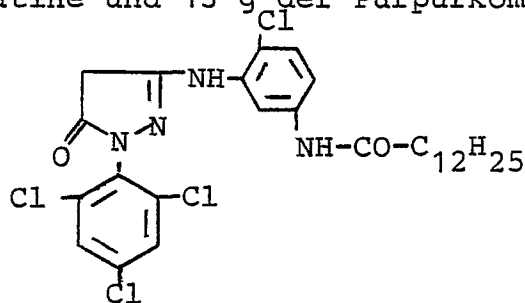
Ein Farbaufsichtsmaterial wird hergestellt, indem man auf eine mit Polyethylen kaschierte und mit einer Haftschrift versehene Papierunterlage nacheinander folgende Schichten aufträgt, wobei die Emulsionsschichten die üblichen Zusätze an Netzmittel, Stabilisatoren usw. enthalten:

1. als Unterguß eine 4µ dicke blauempfindliche Silberbromidemulsionsschicht, die pro kg Emulsion 25,4 g Silber (88 % AgBr, 12 % AgCl), 80 % Gelatine und 34 g der Gelbkomponente



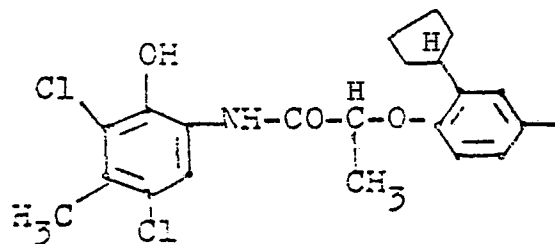
enthält,

2. als Zwischenschicht eine 1 μ dicke Gelatineschicht,
3. als Mittelguß eine 4 μ dicke grünempfindliche Silberchloridbromidemulsionsschicht, die pro kg Emulsion 22 g Silber (77 % AgCl, 23 % AgBr), 80 g Gelatine und 13 g der Purpurkomponente



enthält,

4. eine 1 μ dicke Zwischenschicht wie unter 2. angegeben,
5. als Oberguß eine 4 μ dicke rottempfindliche Silberchloridbromidemulsionsschicht, die pro kg Emulsion 23 g Silber (80 % AgCl, 20 % AgBr), 80 g Gelatine und 15,6 g der Blaugrünnkomponente



enthält,

6. eine 1 μ dicke Schutzschicht aus Gelatine.

Zu jeder der 6 Gießlösungen werden, bezogen auf Gelatine, 2 g Härtungsmittel auf 100 g Gelatine zugesetzt. Die Gießlösungen werden dann innerhalb weniger Sekunden auf konventionelle Art vergossen. Wie in Beispiel 1 angegeben, werden die Materialien verschiedene Zeiten bei verschiedenen Klimabedingungen gelagert. Anschließend bestimmt man die Härtung durch Messung des Schmelzpunktes, der Quellung und Naßfestigkeit

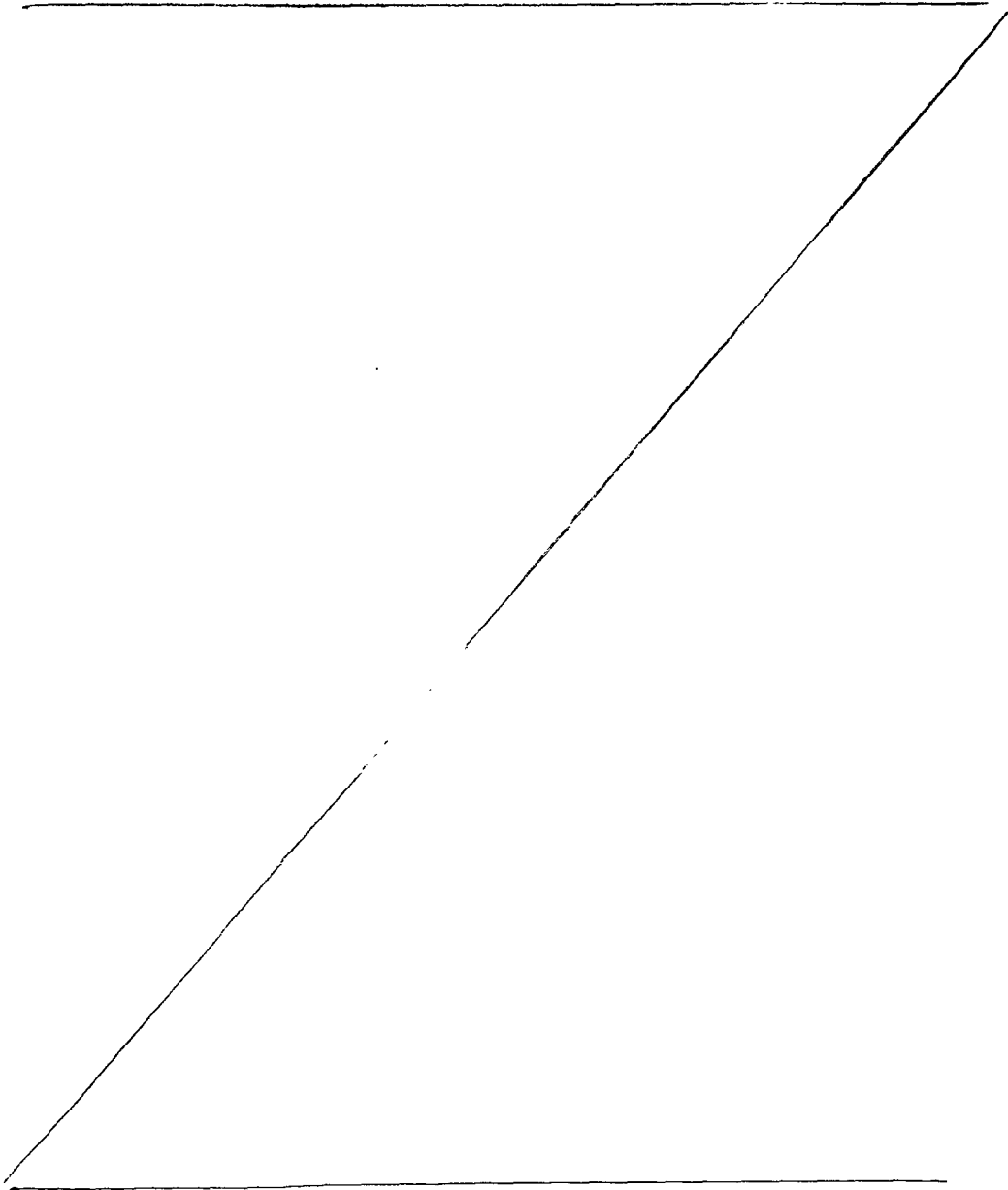


Tabelle 2

Härtungs- mittel	Nach Lagerung des Materials 36 h bei 57°C u. 34 % rel. LF				Nach Lagerung des Materials 7 Tage bei 36°C 80 % rel. LF			
	Schicht- schmelz- punkt	Quell- faktor	Naßfestig- keit (p)		Schicht- schmelz- punkt	Quell- faktor	Naßfestig- keit (p)	
2 g Ver- bindung C/1 (pro 100 g Gel.)	100°C	3,8	350		100°C	3,1	600	Gute Haftung auf der polyethylen- kaschierten Un- terlage
2 g Ver- bindung C/3	100°C	3,6	300		100°C	3,2	550	Gute Haftung auf der polyethylen- kaschierten Un- terlage
2 g Ver- bindung C/15	100°C	3,8	260		100°C	3,4	600	" " " "
Vergleich (ohne Här- tungsmitt- tel)	30°C	>7	< 200		38°C	>7	< 200	" " " "

Wie aus der Tabelle 2 ersichtlich, erhält man innerhalb von 36 Stunden Lagerung bei 57°C und 34 % rel. Luftfeuchtigkeit eine Erhöhung des Schmelzpunktes auf über 100°C. Die Schichten sind somit in Verarbeitungsmaschinen bei 38°C ohne Schichtablösung entwickelbar. Der Quellfaktor nimmt von > 7 auf 3 bis 4 ab und die Naßfestigkeit nimmt auf 400 bis 600 p zu. Die Schichten sind deshalb auch nicht oder kaum verschrammbar. Der Schichtverband haftet auf der polyethylenkaschierten Unterlage sehr gut. Eine störende Nachhärtung ist nicht zu beobachten.

Beispiel 3

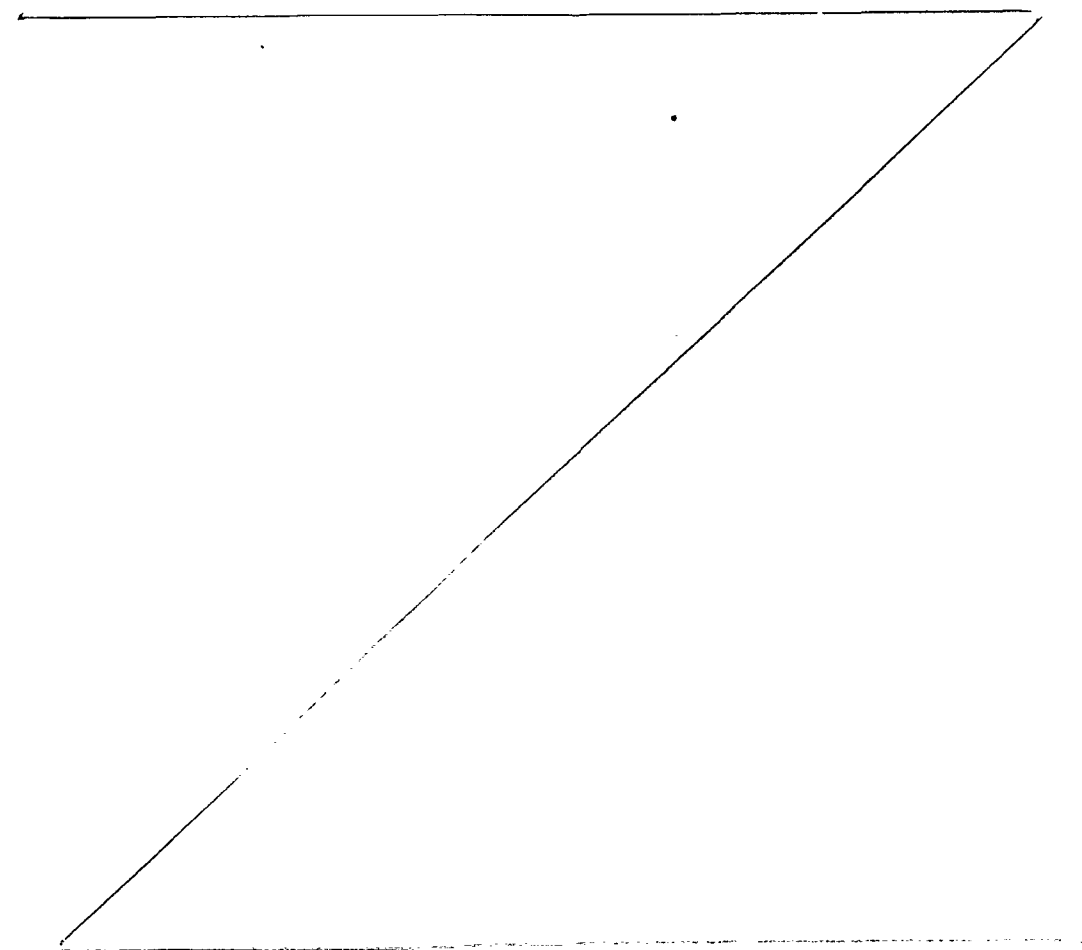
Zu 100 ml gießfertiger photographischer Silberbromid-Gelatineemulsion, die 10 Gew.-% Gelatine enthält, werden bei pH 6,2 jeweils 1, 2 und 5 g der erfindungsgemäßen Verbindungen auf 100 g Gelatine in Form der wäßrigen Lösungen zugegeben. Die Mischungen werden gut gerührt und mit einer üblichen Gießmaschine auf eine präparierte Cellulose-triazetatunterlage gegossen und getrocknet. Die üblichen Zusätze werden nicht verändert. Einzelheiten bezüglich der Zusammensetzung der Proben, der verschiedenen Prüfbedingungen und schließlich der Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Härtungs- mittel	Nach Lagerung 1 Tag 22°C in Stannioltüte			Nach Lagerung 36 h bei 57°C 34 % rel. LF			Nach Lagerung 7 Tage 36°C/80 % rel. LF		
	Schicht- schmelz- punkt	Quell- faktor	Naßkratz- festigkeit	Schicht- schmelz- punkt	Quell- faktor	Naßkratz- festigkeit	Schicht- schmelz- punkt	Quell- faktor	Naßkratz- festigkeit
Verb. C/20									
1 g	100°C	5,1	350	100°C	4,2	450	100°C	3,8	500
2 g	100°C	4,5	350	100°C	3,8	650	100°C	3,5	600
5 g	100°C	3,4	350	100°C	2,9	700	100°C	2,3	900
Verb. C/8									
1 g	100°C	4,7	250	100°C	3,9	300	100°C	3,8	350
2 g	100°C	4,1	550	100°C	3,4	550	100°C	3,5	600
5 g	100°C	3,3	400	100°C	2,9	600	100°C	2,4	800
Verb. C/10									
1 g	100°C	5,8	200	100°C	4,3	250	100°C	3,8	450
2 g	100°C	5,0	400	100°C	-	-	100°C	-	-
5 g	100°C	3,7	500	100°C	2,9	850	100°C	2,4	900
Verb. C/19									
1 g	35°C	-	-	100°C	4,2	150	100°C	3,6	450
2 g	35°C	-	-	100°C	4,0	350	100°C	3,2	600
3 g	80°C	-	-	100°C	3,8	400	100°C	2,6	450
Vergleich (ohne Härtung)	36°C	-	-	36°C	-	-	38°C	-	-

Wie die Tabelle 3 zeigt, nimmt mit zunehmender Menge an Härtungsmittel die Vernetzung zu, jedoch wird keine Überhärtung erhalten (dies würde beispielsweise Quellfaktoren < 2 oder Naßkratzfestigkeiten > 1000 bedeuten). Die Nachhärtung nimmt überdies mit zunehmender Härtungsmittelmenge ab.

Der Schichtschmelzpunkt 100°C wird bei einigen der erfindungsgemäßen Verbindungen bereits nach 1-tägigem Stehen unter Luftabschluß bei 22°C erhalten, ein Zeichen für eine verhältnismäßig schnelle und gleichmäßige Vernetzung. Alle photographischen Eigenschaften bleiben erhalten. Schleier und Empfindlichkeit werden nicht verändert. Die Haftung auf der Unterlage ist gut.



Beispiel 4

Das Beispiel zeigt die Unterschiede in der Reaktionsweise der erfindungsgemäßen Verbindungen gegenüber der bekannten Härtungsmittel. Die zu prüfenden Härtungsmittel wurden jeweils in einer photographischen Schwarzweiss-Emulsion eingesetzt. Die Emulsion hatte die Zusammensetzung

25 g Silber (88 % Ag Br, 12 % Ag Cl)
80 g Gelatine
auf 1 kg Emulsion.

Als Vergleichsverbindungen (VV) dienten die bekannten Härtungsmittel:

VV1 $C(CH_2-SO_2-CH=CH_2)_4$ entsprechend DE-OS
2 545 722

VV2 Umsetzungsprodukt aus 1 Mol $C(CH_2-SO_2-CH=CH_2)_4$
und 1 Mol Taurin, hergestellt entsprechend
DE-OS 2 635 518

als erfindungsgemäßes Härtungsmittel wurde die Verbindung C/1 verwendet. Jeweils 2 Gew.-% Härtungsmittel bezogen auf Gelatine wurden den Gießlösungen zugesetzt. Die Gießlösungen wurden auf einen mit einer Haftschrift versehenen Cellulosetriacetatträger gegossen und getrocknet (Schichtdicke 10μ).

Die Härtungseigenschaften wurden nach verschiedenen Lagerzeiten unter verschiedenen Klimabedingungen gemessen. Die Ergebnisse enthält die folgende Tabelle 4.

Tabelle 4

Härtungs- mittel	Lagerbedingung 1		Lagerbedingung 2		Lagerbedingung 3		Abnahme der Maxi- maldichte nach Ent- wicklung
	Quellfaktor	Naßkratz- festigkeit (p)	Quellfaktor	Naßkratz- festigkeit (p)	Quellfaktor	Naßkratz- festigkeit (p)	
VV1	4,8	200	3,5	750	2,5	100	15 %
VV2	3,8	300	3,5	750	2,5	> 1000	15 %
C/1	3,7	500	4,0	500	3,1	550	2 %

Lagerbedingung 1: 36 Stunden bei 22°C unter Feuchtigkeitsausschluß
(Kurzzeitlagerung)

Lagerbedingung 2: 36 Stunden bei 57°C und 34 % rel. LF.

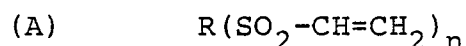
Lagerbedingung 3: 7 Tage bei 36°C und 80 % rel. Luftfeuchtigkeit.
(Stellvertretend für Langzeitlagerung).

Aus der Tabelle ersieht man, daß die Vergleichsproben VV1 und VV2 bei der Langzeitlagerung stark nachhärten. Die Quellfaktoren sind zunächst verhältnismäßig hoch und nehmen nach Langzeitlagerung deutlich ab. Dadurch werden die Maximaldichten der entwickelten Filmproben erniedrigt (verlangsamte Durchentwicklung oder verringerte Silberdeckkraft). Wenn man Materialien anstrebt, die nach Langzeitlagerung gute Durchentwickelbarkeit und mittlere Härtung aufweisen, ist es erforderlich, weniger Härtungsmittel einzusetzen. Man muß dann aber den Nachteil in Kauf nehmen, bei kürzeren Lagerzeiten stark quellende, also für den Gebrauch zu weiche, photographische Schichten zur Verfügung zu haben.

Die zum Vergleich herangezogenen erfindungsgemäße Verbindung C/1 härtet das Material verhältnismäßig schnell zu einem mittleren Härtegrad durch und zeigt dann bei Langzeitlagerung eine nur unerhebliche Nachhärtung. Insgesamt erhält man mit den Härtern der Erfindung also eine ausgeglichene, von der Lagerung weitgehend unabhängige, Härtung des photographischen Materials.

Patentansprüche

1. Lichtempfindliches photographisches Silberhalogenidmaterial bestehend aus einem Schichtträger und mindestens einer darauf angebrachten Gelatinehaltigen Schicht, die mit einer Vinylsulfonylgruppen enthaltenden Verbindung gehärtet ist, dadurch gekennzeichnet, daß die härtende Verbindung das mindestens zwei freie Vinylsulfonylgruppen im Molekül enthaltende Umsetzungsprodukt zweier Verbindungen ist, die folgenden allgemeinen Formeln entsprechen:



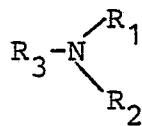
worin bedeuten:

R einen n-wertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, der substituiert sein kann, einen n-wertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest, der substituiert sein kann, einen n-wertigen Cycloalkylrest, der substituiert sein kann, oder einen n-wertigen heterocyclischen Rest, der substituiert sein kann, und

n eine ganze Zahl von 3 bis 6,

und

(B)



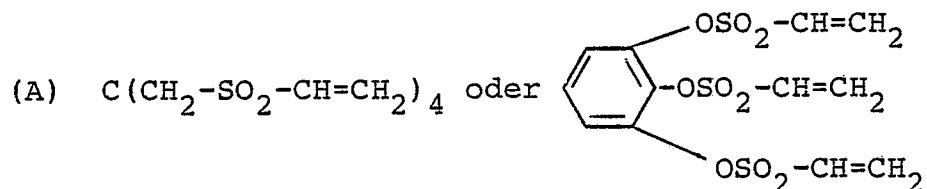
worin bedeuten:

R_1 und R_2 gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkylgruppe,

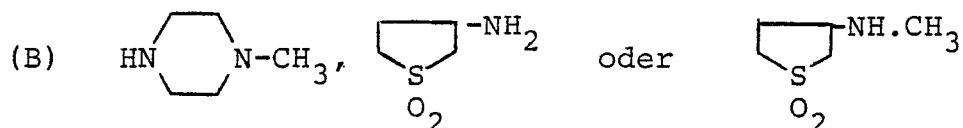
R_3 eine Alkylgruppe, eine Aminoalkylgruppe, einen cycloaliphatischen Rest, der substituiert sein kann, einen aromatischen Rest, der substituiert sein kann, oder einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, der direkt oder über eine Kohlenstoff enthaltende Gruppe an das Stickstoffatom der Verbindung (B) gebunden sein kann, oder

R_2 und R_3 zusammen bedeuten die zur Vervollständigung eines heterocyclischen Ringsystems erforderlichen Atome, wobei der Ring außer dem Stickstoffatom ein Sauerstoffatom oder ein weiteres Stickstoffatom enthalten kann.

2. Lichtempfindliches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mit einem Umsetzungsprodukt einer der Verbindungen

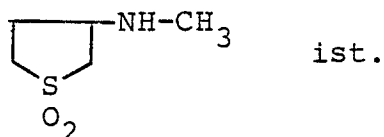


mit einer der Verbindungen

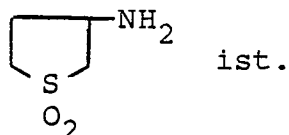


gehärtet ist.

3. Lichtempfindliches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die härtende Verbindung das Umsetzungsprodukt aus 1 Mol der Verbindung $C(CH_2SO_2CH=CH_2)_4$ und 0,75 Mol der Verbindung



4. Lichtempfindliches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die härtende Verbindung das Umsetzungsprodukt aus 1 Mol der Verbindung $C(CH_2SO_2CH=CH_2)_4$ und 0,5 Mol der Verbindung



5. Lichtempfindliches Material nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 bis 10 Gew.-% der härtenden Verbindung, bezogen auf das Trockengewicht der Gelatine enthält.
6. Lichtempfindliches Material nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es ein farphotographisches Mehrschichtenmaterial ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0027988
Nummer der Anmeldung
EP 80106379.3

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	GB - A - 1 526 233 (KONISHIROKU PHOTO) + Seite 4, Formeln 24, 25 + -----	1	G 03 C 1/30 G 03 F 7/06
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			G 03 C G 03 F
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			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	26-01-1981		SALTEN