

⑬



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

**0 029 127
A1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: 80106380.1

⑤① Int. Cl.³: **G 03 C 1/30**

⑳ Anmeldetag: 20.10.80

③① Priorität: 30.10.79 DE 2943807

⑦① Anmelder: **AGFA-GEVAERT** Aktiengesellschaft,
Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 27.05.81
Patentblatt 81/21

⑦② Erfinder: **Bergthaller, Peter Dr.**, Wolfskaul 1,
D-5000 Köln 80 (DE)
Erfinder: **Himmelmann, Wolfgang, Dr.**, Im Ziegelfeld 7,
D-5090 Leverkusen 3 (DE)
Erfinder: **Sobel, Johannes, Dr.**,
Willi-Baumeister-Strasse 9, D-5090 Leverkusen 1 (DE)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB LI**

⑤④ **Verfahren zur Härtung eines photographischen Materials und lichtempfindliches Material.**

⑤⑦ Für die Härtung eines Proteins als Bindemittel enthaltenden photographischen Materials wird eine mindestens zwei freie Vinylsulfonylgruppen im Molekül enthaltende Verbindung verwendet, die ein Bisulfit-Additionsprodukt einer bis zu 6 Vinylsulfonylgruppen enthaltenden Verbindung darstellt.

EP 0 029 127 A1

AGFA-GEVAERT
AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Patentabteilung

Gs/bc/c

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

Verfahren zur Härtung eines photographischen Materials

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Härtung eines photographischer Materials bzw. photographischer Schichten, die als Bindemittel Proteine und insbesondere Gelatine enthalten, sowie ein nach dem Verfahren gehärtetes lichtempfindliches photographisches Silberhalogenidmaterial.

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, Dialdehyde und Mucochlorsäure, 1,2- und 1,4-Diketone wie Cyclohexandion-1,2 und Chinone sowie Chloride von 2-basischen organischen Säuren, die Anhydride von Tetracarbonsäuren, Verbindungen mit mehreren reaktionsfähigen Vinylgruppen wie Vinylsulfone, Acrylamide, Verbindungen mit mindestens zwei leichtspaltbaren, heterocyclischen 3-gliedrigen Ringen wie Ethylenoxid und Ethylenimin, mehrfunktionelle Methansulfonsäureester und Bis- -chloracylamidverbindungen.

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.

5 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
10 nachteilig, daß sie nicht verwendet werden können. Andere wiederum verursachen Verfärbungen oder eine Änderung des pH-Wertes während der Härtungsreaktion. Darüber hinaus ist es für die Härtung photographischer
15 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.
20

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.

25 Es ist weiter bekannt, Trichlortriazin, Hydroxydichlortriazin und Dichloraminotriazine als Härtungsmittel zu verwenden. Nachteilig sind hierbei der verhältnismäßig hohe Dampfdruck, Ausfällung 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 Diamino-alkyl- oder Diaminoarylsulfonsäure oder Carbonsäure 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 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 weiter Verbindungen mit zwei oder mehreren Acrylsäureamidogruppen im Molekül, N,N',N"-Trisacryloylhydrotriazin oder Methylenbisacrylamid vorgeschlagen worden.

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 in zunehmendem Maße gebrauchten Schnellverarbeitung photographischer, insbesondere farbphotographischer Materialien, die gesteigerte Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften und das Quellverhalten der Materialien stellt. 5 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 10 aber entweder neue Schwierigkeiten verursacht oder sich einfach als ungeeignet erwiesen.

Dazu zählen die zahlreichen bekannten Vinylsulfongruppen enthaltenden Härtungsmittel, von denen Divinylsulfon (DE-DS 872 153) zu den am längsten bekannten gehört. Einer Anwendung des Divinylsulfons steht seine Toxizität entgegen. 15

Weiter sind durch die DE-PS 1 100 942 aromatische Vinylsulfonverbindungen und durch die DE-OS 1 147 733 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-vinylsulfonylalkylverbindungen als Härtungsmittel. 20

Die bekannten Vinylsulfonverbindungen haben sich als Härtungsmittel in mehrfacher Hinsicht als nachteilhaft erwiesen. Sie sind entweder nicht hinreichend 25

5 wasserlöslich und machen besondere Maßnahmen erforderlich, um ihre Anwendung in photographischen Gelatineschichten zu ermöglichen, oder sie beeinflussen das Trocknungsverhalten der Schichten in nachteiliger Weise. Andere dieser Verbindungen erhöhen die Viskosität der Gießzusammensetzungen so, daß die Verarbeitung der Gießzusammensetzungen zu Schichten gestört wird.

10 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.

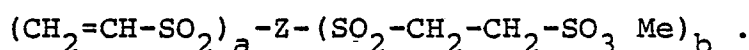
15 Aus der DE-OS 2 635 518 ist es bekannt, Gelatine, zur Härtung mit einem Produkt reagieren zu lassen, das durch Umsetzung einer mindestens drei Vinylsulfonylgruppen enthaltenden Verbindung und einer Verbindung, die mindestens eine wasserlösliche Gruppe und mindestens eine mit der Vinylsulfongruppe reagierende Gruppe enthält,
20 hergestellt wurde.

25 Nachteilig an diesen Gelatine härtenden Produkten ist, daß bei deren Bildung die Entstehung hochmolekularer Nebenprodukte nicht zu vermeiden ist. Die in nicht-kontrollierbarer Weise entstehenden Nebenprodukte sind nicht mehr oder kaum noch fähig innerhalb eines photographischen Schichtverbandes zu diffundieren. Sie verbleiben in der Schicht, in der sie zunächst eingebracht worden sind, und bewirken dort eine Überhärtung, die von der Menge der gebildeten Nebenprodukte abhängig und damit
30 nicht steuerbar ist.

Aufgabe der Erfindung ist es nun, ein photographisches Aufzeichnungsmaterial bereit zu stellen, das ein Härtungsmittel mit verbesserten Eigenschaften enthält.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zu Härtung
 5 eines photographischen Materials mit einer Vinylsulfonylgruppen enthaltenden Verbindung des Vernetzer, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein mindestens zwei freie Vinyl-Sulfonylgruppen im Molekül enthaltendes Bisulfit-Additionsprodukt einer Verbindung, die bis zu 6 Vinyl-
 10 sulfonylgruppen enthält, einverleibt wird.

Die erfindungsgemäß verwendeten Vernetzer (Härtungsmittel) entsprechen der allgemeinen Formel



In dieser Formel bedeutet:

15 Z einen x-wertigen, gegebenenfalls substituierten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, einen x-wertigen, gegebenenfalls substituierten, Cycloalkanrest, wie z.B. einen Cyclohexan- oder hexahydrotriazinrest, oder einen x-wertigen, gegebenenfalls substituierten aromatischen Rest, wie z.B.
 20 einen von Benzol oder Naphthalin abgeleiteten Rest,

x eine ganze Zahl von 3 bis 6,

a = x - b

b = 1 oder 2 und

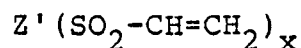
25 Me ein Alkali- oder Ammoniumion.

Gegenstand der Erfindung ist weiter ein nach diesem Verfahren gehärtetes lichtempfindliches photographisches Silberhalogenidmaterial.

Die Härtungsmittel (Vernetzer) der Erfindung enthalten mindestens 2 Vinylsulfonylgruppen und mindestens eine Sulfonethansulfonsäuregruppe im Molekül. Sie sind wasserlöslich und stellen hervorragende Vernetzungsmittel für
5 gelatinehaltige Schichten dar.

Die Verbindungen werden durch Umsetzung der Tris- und Polyvinylsulfone mit einem Mol Alkalibisulfit, oder, im Fall von Polyvinylsulfonen, mit 2 und mehr Molen Alkalibisulfit erhalten. Die Reaktion ist in Liebigs Annalen
10 601, 81 (1956) im Zusammenhang mit Monovinylsulfonen beschrieben, läßt sich aber ohne weiteres auf die obigen Verbindungen anwenden.

Geeignete Ausgangsverbindungen für die Herstellung der erfindungsgemäßen Härtungs- oder Vernetzungsmittel sind
15 Verbindungen der Formel

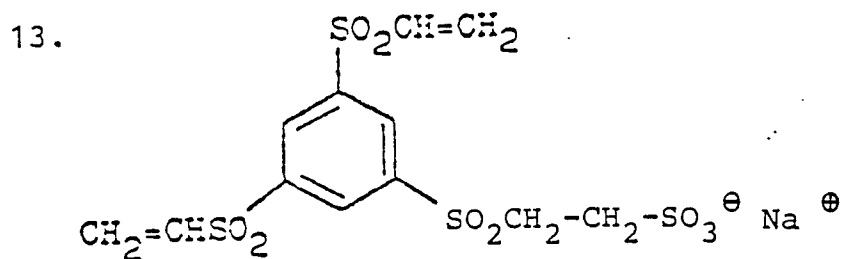
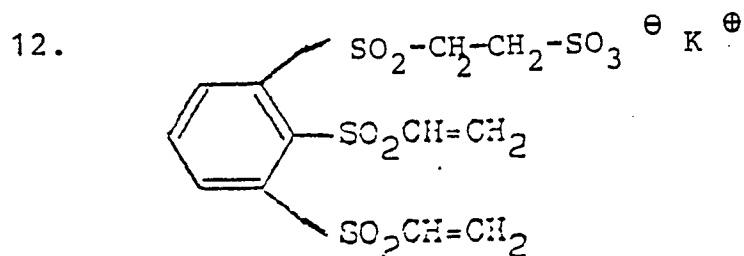
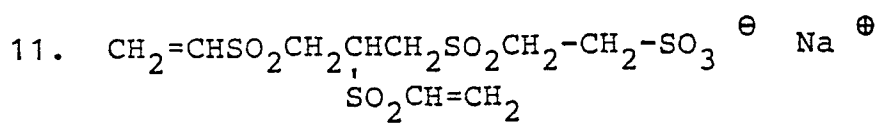


in der Z' einen x-wertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, der substituiert sein kann, einen x-wertigen, gegebenenfalls substituierten Cycloalkanrest oder einen,
20 x-wertigen aromatischen Rest, der substituiert sein kann, bedeutet und

x für eine ganze Zahl von 3 bis 6 steht.

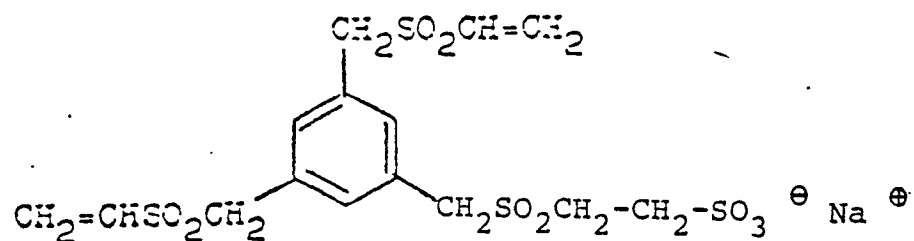
Als Beispiele für Härtungsmittel gemäß der Erfindung seien folgende Verbindungen genannt:

1. $\begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3 \end{array} \ominus \text{Na}^{\oplus}$
2. $\begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{OCH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3 \end{array} \ominus \text{Na}^{\oplus}$
- 5 3. $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3 \end{array} \ominus \text{Na}^{\oplus}$
4. $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{OCH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3 \end{array} \ominus \text{Na}^{\oplus}$
- 10 5. $\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}(\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3 \end{array} \ominus \text{Na}^{\oplus}$
6. $\begin{array}{c} (\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}_2)_2\text{CHCH}(\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2) \\ | \\ \text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3 \end{array} \ominus \text{Na}^{\oplus}$
7. $\begin{array}{c} (\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}_2)_3\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3 \end{array} \ominus \text{Na}^{\oplus}$
- 15 8. $(\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}_2)_3\text{CCH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3 \ominus \text{Na}^{\oplus}$
9. $\begin{array}{c} (\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}_2)_2\text{CCH}_2\text{Br} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3 \end{array} \ominus \text{Na}^{\oplus}$
10. $\begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3 \end{array} \ominus \text{K}^{\oplus}$

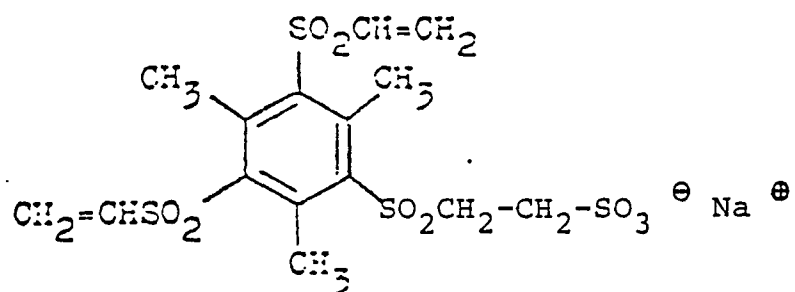


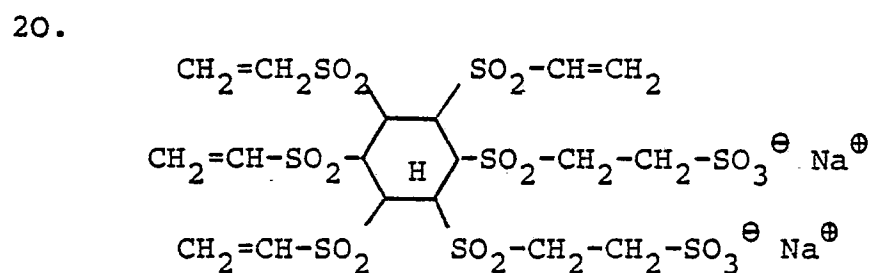
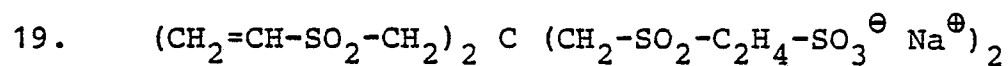
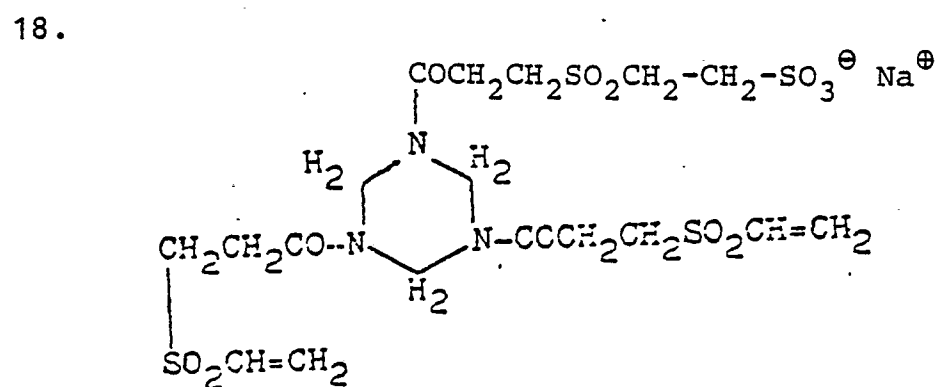
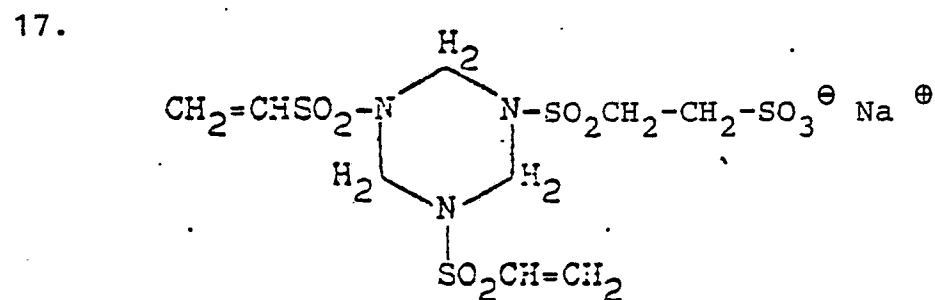
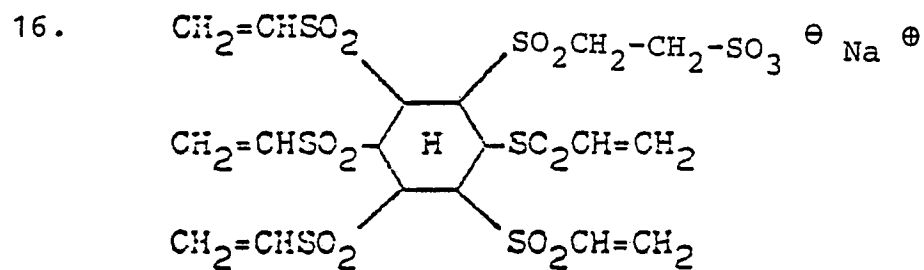
14.

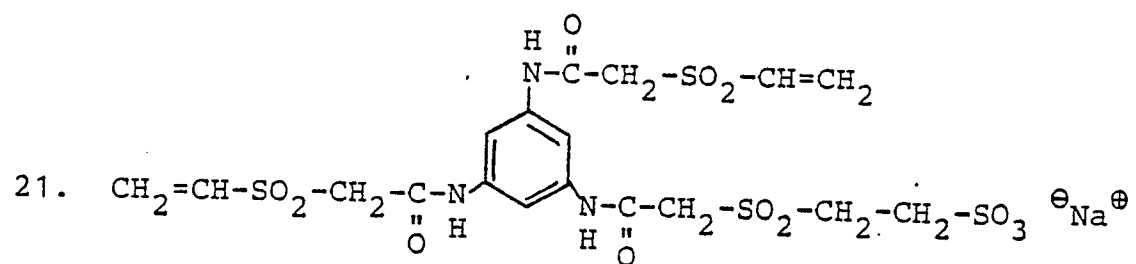
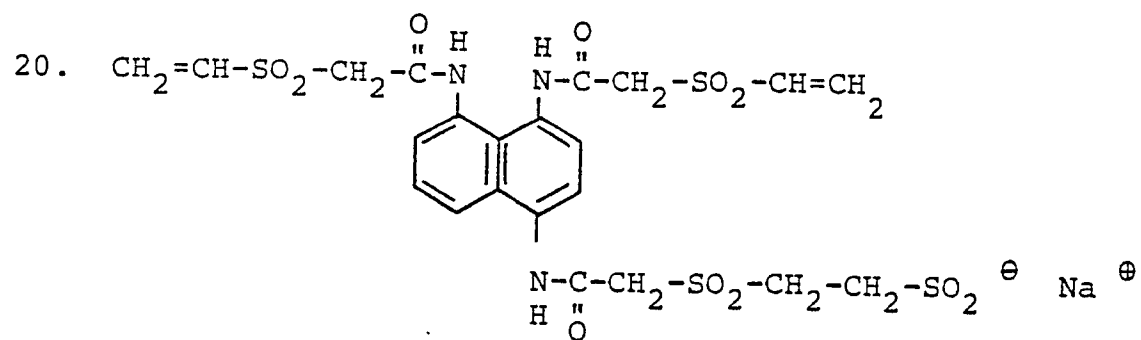
5



15.





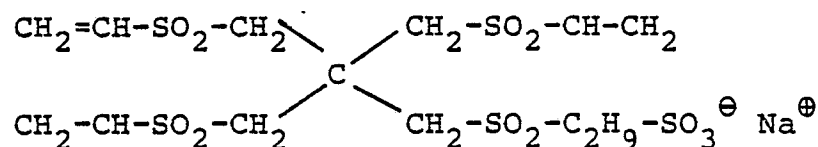


Das Molverhältnis zwischen den Vinylsulfonverbindungen und Bisulfit kann in Abhängigkeit von der Angabe der Vinylsulfonylgruppen der Ausgangsverbindung, der Vinylsulfonverbindung, variieren. Wichtig ist nur, daß
 5 mindestens 2 Vinylsulfongruppen im Umsetzungsprodukt in ihrer ursprünglichen Form erhalten bleiben, weil nur so eine Vernetzungsreaktion mit den restlichen Gruppen der Gelatine möglich ist.

Das Herstellungsverfahren der erfindungsgemäßen Härtungsmittel wird im folgenden anhand der Herstellung der Verbindungen 2, 3 und 19 erläutert. Alle anderen Verbindungen lassen sich in ähnlicher Weise herstellen.
 10

Verbindung 2

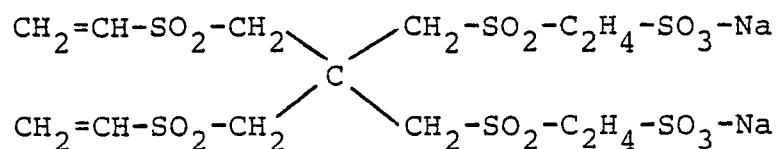
Anlagerung von NaHSO_3 an die Verbindung $\text{C}(\text{CH}_2\text{-SO}_2\text{-CH=CH}_2)_4$
 15 im Molverhältnis 1:1 führt zu Verbindung



Zu einer Lösung von 10,8 g (0,025 Mol) der Verbindung $\text{C}(\text{CH}_2\text{-SO}_2\text{-CH=CH}_2)_4$ in 300 ml Methylglykol tropft man bei 40°C die Lösung von 0,025 Mol (=2,6 g) NaHSO_3 (40-
 20 %ige wässrige Lösung). Man läßt 12 Stunden bei Raumtemperatur stehen, dampft im Wasserstrahlvakuum ein und nimmt in 200 ml Aceton-Wasser 2:1 auf.

Verbindung 19

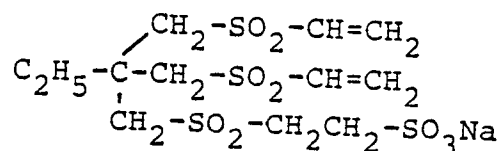
Anlagerung von NaHSO_3 an die Verbindung $\text{C}(\text{CH}_2\text{-SO}_2\text{-CH=CH}_2)_4$ im Molverhältnis 2:1 führt zur Verbindung



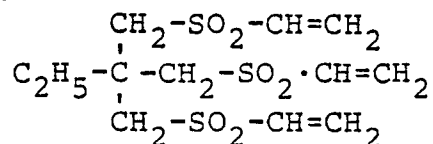
- 5 Es wird wie vorher beschrieben gearbeitet, jedoch mit dem Unterschied, daß 0,05 Mol NaHSO_3 zugegeben werden. Das Produkt wird in 200 ml Aceton-Wasser 1:1 aufgenommen.

Verbindung 3

10



Zur Lösung von 17,8 g (0,05 Mol) der Verbindung



- in 300 ml Methylglykol tropft man bei 40°C 5,2 g (0,05 Mol) NaHSO_3 in Form einer 40 %igen wässrigen
15 Lösung (13 g). Man hält 12 Stunden bei Raumtemperatur,

engt bei einer Temperatur unter 40°C im Wasserstrahlvakuum ein und nimmt mit Wasser Aceton 2:1 (350 ml) auf.

Die erfindungsgemäßen Härtungsmittel können der Gießlösung entweder einige Zeit vor dem Beguß oder unmittelbar vor dem Beguß durch Dosierungseinrichtungen zugesetzt werden. Die Verbindungen können auch einer Über-
5 schichtungslösung zugesetzt werden, die nach Herstellung des fertigen Materials als Härtungsüberguß angewendet wird. Der fertige Schichtaufbau kann auch durch eine
10 Lösung mit den erfindungsgemäßen Verbindungen gezogen werden und erhält dadurch die notwendige Menge Härtungsmittel zugeführt. Sämtliche bekannten Härtungsmittel können dabei für eine Vorhärtung des Materials eingesetzt werden. Schließlich lassen sich bei Mehr-
15 schichtenaufbauten, z.B. bei Colorfilmen und Colorpapieren, die erfindungsgemäßen Härtungsmittel durch Zusatz lediglich zu den Zwischenschichten in den Gesamtschichtaufbau einbringen. Dieses System hat deshalb Vorteile, weil die Gießlösungen für Zwischenschichten im allgemeinen weniger
20 Gelatine enthalten und deshalb keine durch Viskositätsänderungen bedingter Probleme entstehen können.

Die erfindungsgemäßen Härtungsmittel werden im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 15 Gew.-% und vorzugsweise von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das
25 Trockengewicht der Gelatine in der Beschichtungslösung, angewandt. Der Zeitpunkt der Zugabe zu der Beschichtungslösung ist nicht kritisch, Silberhalogenidemulsionen wird man dem Härter aber zweckmäßigerweise nach der chemischen Reifung zusetzen.

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

Als lichtempfindliche Emulsionsschichten, für die das erfindungsgemäße Härungsverfahren vorzüglich geeignet ist, seien beispielsweise solche Schichten genannt,
10 denen nicht sensibilisierte Emulsionen, Röntgenemulsionen und andere spektral sensibilisierte Emulsionen zugrunde liegen. Weiter bewährt sich das Härungsverfahren der Erfindung zur Härtung der für die verschiedenen photographischen Schwarz-Weiß- und Farbverfahren,
15 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.

25 Die Wirkung der in erfindungsgemäßer Weise angewandten Verbindungen wird durch die üblichen photographischen Zusätze nicht beeinträchtigt. Ebenso sind die Härtungsmittel idifferent gegenüber photographisch wirksamen Substanzen, wie z.B. wasserlöslichen und emulgierten wasser-

unlöslichen Farbkomponenten, Stabilisatoren, Sensibilisatoren. Sie üben ferner keinen nachteiligen Einfluß auf die lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionen aus.

5 Als lichtempfindliche Bestandteile können die Emulsions-
schichten bekannte Silberhalogenide, wie Silberchlorid,
Silberjodid, Silberbromid, Silberjodbromid, Silberchlor-
bromid oder Silberchlorjodbromid enthalten. Die Emul-
sionen können durch Edelmetallverbindungen chemisch sen-
sibilisiert werden, z.B. durch Verbindungen von Ruthenium,
10 Rhodium, Palladium, Iridium, Platin, Gold und dergleichen,
wie Ammoniumchloropalladat, Kaliumchloroplatinat, Kalium-
chloropalladit, oder Kaliumchloroaurat. Sie können
ferner spezielle Sensibilisierungsmittel von z.B. Schwefel-
verbindungen, Zinn(II)salze, Polyamine oder Polyalkylen-
15 oxidverbindungen enthalten. Weiterhin können die Emul-
sionen mit dem hierfür üblichen Farbstoffen, von z.B. mit
Cyaninfarbstoffen, Merocyaninfarbstoffen und Mischcyanin-
farbstoffen optisch sensibilisiert werden.

20 Die Emulsionen können schließlich alle bekannten Kuppler,
z.B. farblose Kuppler oder farbige Kuppler, Stabilisa-
toren, wie Quecksilberverbindungen, Triazolverbindungen,
Azaindenverbindungen, Benzothiazoliumverbindungen oder
Zinkverbindungen, Netzmittel, wie Dihydroxyalkane, die
Filmbildungseigenschaften verbessernde Mittel, z.B. die
25 bei der Emulsionspolymerisation von Alkylacrylat- oder
Alkylmethacrylat/Acrylsäure- oder Methacrylsäuremisch-
polymeren erhaltenen, in Wasser dispergierbaren, teil-

chenförmigen Hochpolymeren, Styrol/ Maleinsäure-Mischpolymere oder Styrol/Maleinsäureanhydrid-halbkylester-Mischpolymere, Beschichtungshilfsmittel, wie Polyethylenglykol-laurylether, sowie andere übliche photographische Hilfsmittel, enthalten.

Bemerkenswert ist, daß die Härtungsmittel der Erfindung, wenn sie in farbphotographischen Materialien angewendet werden, die Kuppler, wie z.B. Purpurkuppler vom 5-Pyrazolontyp, Blaugrünkuppler vom Naphthol- oder Phenol-Typ und Gelbkuppler vom offenkettigen Ketomethylen-Typ, sogenannte 2-Äquivalent- und 4-Äquivalenten Kuppler, die von den obengenannten Kupplern abgeleitet sind, und sogenannte maskierende Kuppler mit einer Arylazo-gruppe an der aktiven Stelle enthalten, keine Farbveränderungen in den photographischen Materialien auftreten.

Die Härtungsmittel der Erfindung zeichnen sich den bekannten Härtern vom Vinylsulfonyl-Typ gegenüber dadurch aus, daß sie weder eine unmittelbar einsetzende Härtung noch eine sogenannte Überhärtung der mit ihnen behandelten photographischen Schichten bewirken, was einerseits für das Herstellungsverfahren und andererseits für die Lagerung photographischer Materialien einen Vorteil darstellt.

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

- 5 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 Proteinschichten
10 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
15 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
20 Probestreifens in destilliertem Wasser bei 22°C gravimetrisch gemessen. Sie wird durch den Quellfaktor charakterisiert:

Schichtgewicht naß = Quellfaktor.

Schichtgewicht trocken

- 25 Zur Bestimmung der Naßkratzfestigkeit wird eine Metallspitze definierter Größe über die nasse Schicht

5 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.

Beispiel 1

- 5 Zu 100 ml einer gießfertigen photographischen Silberbromid-Gelatine-Emulsion, die 10 Gew.-% Gelatine enthält, werden bei pH 6,2 jeweils 1 und 2 g der erfindungsgemäßen Verbindungen, bezogen auf 100 g Gelatine, in Form einer wäßrigen Lösung zugegeben. Die Mischung wird gut gerührt und sofort mit einer üblichen Gießmaschine auf eine präparierte Cellulosetriacetatunterlage gegossen und getrocknet.
- 10 Das Material wird unter verschiedenen Klimabedingungen gelagert und anschließend wird die Vernetzung durch Bestimmung des Schichtschmelzpunktes, der Naßkratzfestigkeit und des Quellfaktors geprüft. Eine gute Vernetzung gibt sich durch einen hohen Schichtschmelzpunkt, eine
- 15 hohe Naßkratzfestigkeit und einen niedrigen Quellfaktor zu erkennen.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1

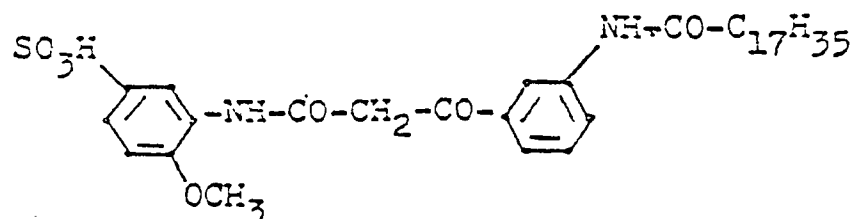
Härter	Lagerung 36 h 57°C 34 % rel. Feuchte		Lagerung 7 Tage 36°C 80 % rel. Feuchte		Naßkratz- festigkeit (p)
	Schicht- schmelz- punkt	Quell- faktor	Schicht- schmelz- punkt	Quell- faktor	Naßkratz- festigkeit (p)
Verbindung 2					
1 g	100°C	4,8	100°C	3,1	650
2 g	100°C	4,0	100°C	2,7	800
Verbindung 3					
1 g	100°C	6,5	100°C	5,3	200
2 g	100°C	5,7	100°C	4,1	450
Verbindung 19					
1 g	100°C	5,1	100°C	3,8	450
2 g	100°C	4,1	100°C	3,1	600
Verbindung 17					
1 g	100°C	5,7	100°C	3,6	500
2 g	100°C	5,3	100°C	2,9	800
Verbindung 12					
1 g	100°C	5,5	100°C	4,4	350
2 g	100°C	5,1	100°C	3,5	550
Vergleich	38°C	>7	38°C	>7	< 150

Die Tabelle 1 zeigt, daß man kochfeste Schichten (Schmelzpunkt 100°C) bereits bei Zusatz von 1 bis 2 g Härter pro 100 g Gelatine erhält. Nach Lagerung bei 36°C und 80 % rel. Luftfeuchtigkeit nimmt die Härtung in gemäßiger Form zu und man erhält keine Überhärtung. Die Gießlösungen können 1 Stunde ohne Viskositätserhöhungen stehen gelassen werden, ein Zeichen für die vorteilhafte geringe Vernetzung der Gelatine in der Lösung. Die Schichten zeigten gegenüber der ungehärteten Schicht nach der Entwicklung und Fixierung keine nachteiligen Eigenschaften. Empfindlichkeit, Schleierwerte und -Werte veränderten sich nicht. Die Härtungsmittel verhielten sich gegenüber der Halogensilberemulsion auch nach längerer Lagerung der Schichten inert.

Beispiel 2

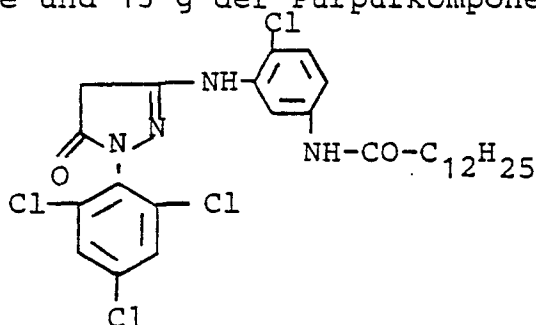
Ein Farbaufsichtsmaterial wird hergestellt, indem man auf eine mit Polyethylen kaschierte und mit einer Haftschrift versehene Papierunterlage nacheinander folgende Schichten aufträgt, wobei die Emulsionsschichten die üblichen Zusätze an Netzmittel, Stabilisatoren usw. enthalten:

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



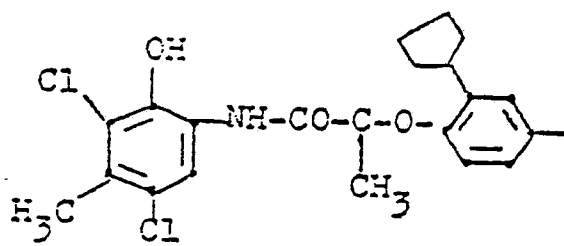
enthält,

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.

5 Zu jeder Gießlösung wurden, bezogen auf Gelatine, 3,5 g
Härtungsmittel auf 100 g Gelatine zugesetzt und der
Schichtaufbau durchgeführt (Versuchsreihe 1). In ei-
ner 2. Versuchsreihe wurden die Härtungsmittel nur
in die Zwischenschichten gegeben und zwar in einer
solchen Menge, daß in dem genannten Schichtverband
10 wieder 3,5 g Härtungsmittel, bezogen auf 100 g Gelatine,
vorhanden war. Beide Reihen wurden unter gleichen Bedin-
gungen gelagert und auf Härtung bzw. Vernetzung un-
tersucht. Der pH-Wert der Gießlösung lag stets bei
pH 6,5.

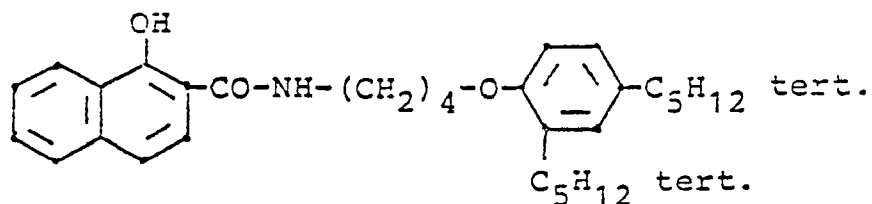
	Nachlagerung 36 h 57°C 34 & rel. Feuchte				Nachlagerung 7 Tage bei 36°C, 80 & rel. Feuchte			
	Schicht- schmelz- punkt	Quell- faktor	Naßkratz- festigkeit		Schicht- schmelz- punkt	Quell- faktor	Naßkratz- festigkeit	
Versuchs- reihe 1								
3,5 g Verb. 2	>100°C	4,2	600		>100°C	2,7	800	
3,5 g Verb. 3	>100°C	6,5	200		>100°C	3,5	600	
Versuchs- reihe 2								
3,5 g Verb. 2	>100°C	4,0	650		>100°C	2,5	850	
3,5 g Verb. 3	>100°C	5,8	300		>100°C	3,1	650	

Aus den ungefähr gleichen Werten für die Vernetzung der Schichten der Versuchsreihen 1 und 2 ergibt sich, daß das Härtungsmittel sehr gut diffundiert und selbst in den Schichten eine gute Härtungswirkung aufweist, 5 in die es erst eindiffundieren muß. Es zeigt sich sogar die Tendenz, daß die Gesamthärtung besser ist, wenn das Härtungsmittel nicht in alle Schichten dosiert wird, sondern nur in die Zwischenschichten. Nach der farbphotographischen Verarbeitung in den 10 üblichen Verarbeitungsbädern wurden Schichten mit vergleichbaren photographischen Werten, wie Empfindlichkeit, Schleier und Gradation erhalten. Beide Härtungsmittel verhalten sich in beiden Anwendungsformen gegenüber der farbphotographischen Emulsion und den 15 Farbkupplerverbindungen inert.

Beispiel 3

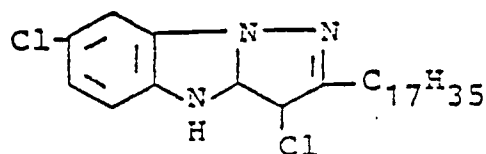
Auf einen mit einer Haftschrift versehenen Cellulose-triacetat-Schichtträger werden nacheinander folgende Schichten aufgetragen:

- 20 1. Eine Lichthofschutzschicht, die pro m^2 4 g Gelatine und 0,7 g kolloidales schwarzes Silber enthält,
2. eine 6μ dicke rotempfindliche Schicht, die pro m^2 35 mMol Silberhalogenid (95 % AgBr, 5 % AgJ),
25 4 mMol eines Blaugrünkupplers der Formel



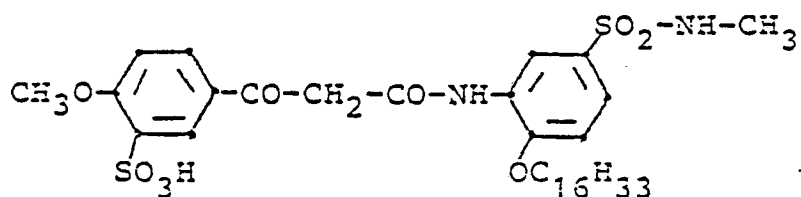
und 6 g Gelatine enthält,

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



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.

5 Die Schichten haben nach der Trocknung einen Schichtschmelzpunkt von 38°C und waren wegen der hohen Quellung und der starken Neigung Zur Runzelkornbildung auch in Bädern bei 20°C nicht verarbeitbar.

10 Auf Proben des Materials wurde nach der Trocknung jeweils ein Härtungsmittelguß aufgetragen:

Härtungsmittelübergußlösung I: 0,025 Mol Verbindung 3 auf 200 ccm wäßrige Lösung. Die Lösung enthielt außerdem 0,375 Gew.-% Saponin.

15

Härtungsmittelübergußlösung II: 0,025 Mol Verbindung 2 auf 200 ccm wäßrige Lösung. Die Lösung enthielt außerdem 0,375 Gew.-% Saponin.

20

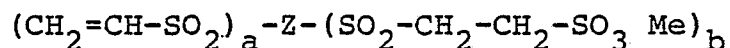
Nach der Trocknung und nach Lagerung des Aufbaus war der gesamte Schichtverband gehärtet. Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten:

	Lagerung 36 h, 57°C, 34 % rel. Feuchte			Lagerung 7 Tage, 36°C, 80 % rel. Feuchte		
	Schmelz- punkt	Quell- faktor	Naßkratz- festigkeit	Schmelz- punkt	Quell- faktor	Naßkratz- festigkeit
Härterüberguß I	100°C	4,4	200	100°C	2,8	300
Härterüberguß II	100°C	4,5	250	100°C	3,3	250

Die Meßwerte zeigen, daß das Härtungsmittel den gesamten Schichtverband durchwandert und gehärtet hat. Die photographischen Werte wie Empfindlichkeit und Schleier wurden nicht verändert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Härtung eines photographischen Materials mit einer Vinylsulfonylgruppen enthaltenden Verbindung als Vernetzer, dadurch gekennzeichnet, daß in
 5 mindestens zwei freie Vinylsulfonylgruppen im Molekül enthaltendes Bisulfit-Additionsprodukt einer Verbindung, die bis zu 6 Vinylsulfonylgruppen enthält, einverleibt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Vernetzer eine Verbindung der allgemeinen
 10 Formel



verwendet wird, worin bedeuten:

15 Z einem x-wertigen, gegebenenfalls substituierten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, einen x-wertigen, gegebenenfalls substituierten, Cycloalkanrest oder einen x-wertigen, gegebenenfalls substituierten, aromatischen Rest,

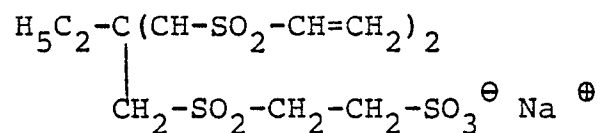
x eine ganze Zahl von 3 bis 6,

20 a = x - b

b = 1 oder 2 und

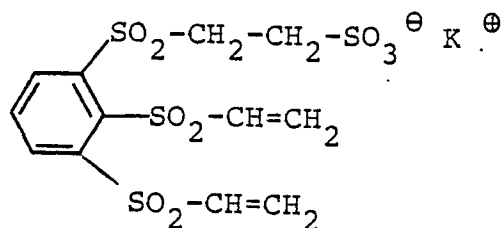
Me ein Alkali- oder Ammoniumion.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Vernetzer die Verbindung



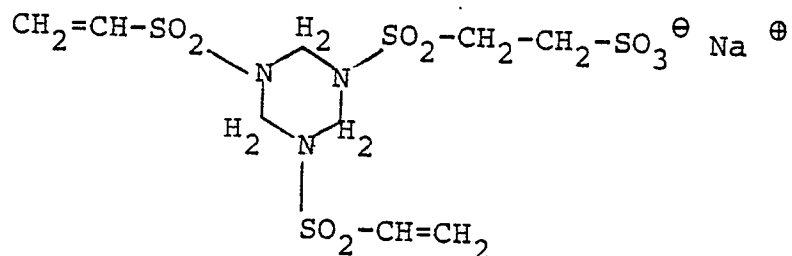
verwendt wird.

- 5 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Vernetzer die Verbindung



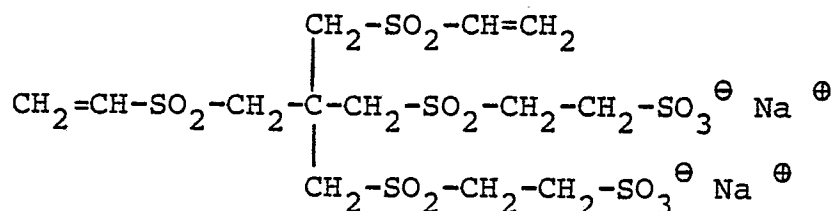
verwendet wird.

- 10 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Vernetzer die Verbindung



verwendet wird.

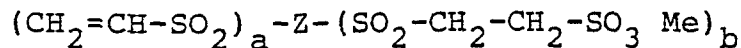
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Vernetzer die Verbindung



verwendet wird.

- 5 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Bisulfit-Additionsprodukt in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% bezogen auf das zu härtende Bindemittel des photographischen Materials einverleibt wird.
- 10 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein farbphotographisches Mehrschichtmaterial gehärtet wird.
- 15 9. 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 ein mindestens zwei freie Vinylsulfonylgruppen im Molekül enthaltendes Bisulfit-Additionsprodukt einer Verbindung ist, die bis zu 6 Vinylsulfonylgruppen enthält.
- 20

10. Lichtempfindliches Material nach Anspruch 9 , dadurch gekennzeichnet, daß die härtende Verbindung der allgemeinen Formel



5 entspricht, worin bedeuten:

10 Z einen x-wertigen, gegebenenfalls substituierten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, einen x-wertigen, gegebenenfalls substituierten, Cycloalkanrest oder einen x-wertigen, gegebenenfalls substituierten, aromatischen Rest,

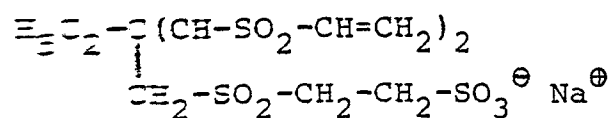
x einen ganze Zahl von 3 bis 6,

a x - b

b 1 oder 2 und

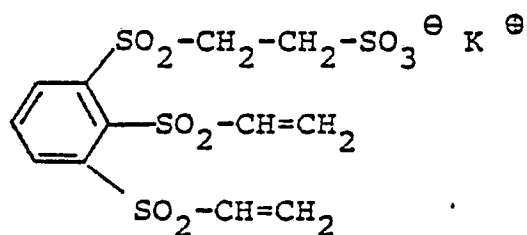
15 Me ein Alkali- oder Ammoniumion.

11. Lichtempfindliches Material nach den Ansprüchen 9 und 10, ~~dadurch~~ gekennzeichnet, daß es mit der Verbindung



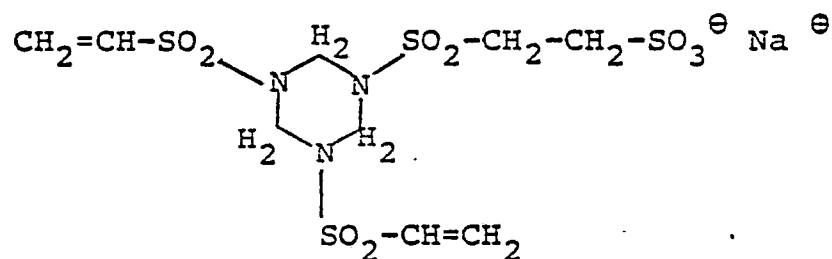
gehärtet ist.

12. Lichtempfindliches Material nach den Ansprüchen 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß es mit der Verbindung



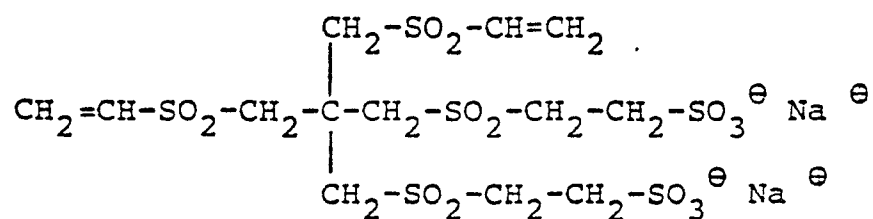
5 gehärtet ist.

13. Lichtempfindliches Material nach den Ansprüchen 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß es mit der Verbindung



10 gehärtet ist.

14. Lichtempfindliches Material nach den Ansprüchen 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß es mit der Verbindung



gehärtet ist.

- 5 15. Lichtempfindliches Material nach den Ansprüchen 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 bis 10 Gew.-% der härtenden Verbindung bezogen auf das Trockengewicht der Gelatine enthält.
16. Lichtempfindliches Material nach den Ansprüchen 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es ein farbphotographisches Mehrschichtenmaterial ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0029127

EP 80106380.1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>DE - A1 - 2 749 260 (FUJI)</u> + Patentanspruch 1 + --	1	G 03 C 1/30
D	<u>DE - A1 - 2 635 518 (KONISHIROKU)</u> + Patentansprüche + -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			G 03 C
			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 WIEN		Abschlußdatum der Recherche 23-01-1981	Prüfer SALTEN