

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80108218.1

(51) Int. Cl.³: **G 03 C 1/30**

(22) Anmeldetag: 27.12.80

(30) Priorität: 08.01.80 DE 3000407

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.07.81 Patentblatt 81/28

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB LI

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

(72) Erfinder: Himmelmann, Wolfgang, Dr.
Im Ziegelfeld 7
D-5090 Leverkusen 3(DE)

(72) Erfinder: Bergthaller, Peter, Dr.
Wolfskaul 1
D-5000 Köln 80(DE)

(72) Erfinder: Sobel, Johannes, Dr.
Willi-Baumeister-Str. 9
D-5090 Leverkusen(DE)

(54) Verfahren zur Härtung photographischer Gelatineschichten.

(57) Gelatine enthaltende Schichten eines photographischen Materials werden durch Zusatz einer Verbindung gehärtet, die 2 bis 6 Sulfonylethylsulfat-Gruppen in Form ihrer Salze enthält, und deren Wirkung durch Einstellen eines pH-Wertes im Bereich von 6,5 bis 11 ausgelöst wird.

EP 0 031 959 A1

AGFA-GEVAERT
AKTIENGESELLSCHAFT
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Gs/Th/c

Verfahren zur Härtung photographischer Gelatineschichten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Härtung photographischer Gelatine bzw. photographischer Schichten, die solche Gelatine enthalten.

Als Härtungsmittel für Proteine und im besonderen für
5 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
10 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 leicht-
15 spaltbaren, heterocyclischen 3-gliedrigen Ringen wie Ethylenoxid und Ethylenimin, mehrfunktionelle Methansulfonsäureester und Bis- α -chloracylamidverbindungen.

In neuerer Zeit wurden hochmolekulare Härtungsmittel,
20 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 Verfärbungen 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, Abspaltung 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 Amino-
5 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
10 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 größ-
15 ter 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 zwei oder mehreren Acrylsäureamidogruppen im Molekül, N,N',N"-Tris-
20 acryloylhydrotriazin oder Methylenbisacrylamid.

Die Härtung der Verbindungen nach einiger Zeit ist zwar gut, jedoch sind die Verbindungen in Wasser
25 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

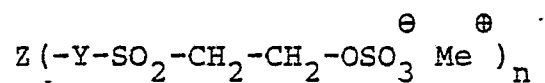
wasserlöslich und machen besondere Maßnahmen erforderlich, um ihre Anwendung in photographischen Gelatineschichten zu ermöglichen, oder sie beeinflussen das Trocknungsverhalten der Schichten in nachteiliger
5 Weise. Besonders nachteilig hat sich erwiesen, daß diese Verbindungen die Viskosität der Gießlösung so erhöhen, daß der Beguss erheblich gestört wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Härungsverfahren für photographische, gelatinehaltige Schichten
10 zu entwickeln, durch das sich Störungen während des Gießprozesses verhindern lassen, die durch Viskositäts erhöhungen der Gießlösungen durch vorzeitiges Vernetzen der Gelatine verursacht werden, und durch das weder die photographischen Eigenschaften insbesondere
15 farbphotographischer Materialien nachteilig beeinflußt werden noch bei der späteren Verarbeitung der Materialien in photographischen Bädern Schwierigkeiten entstehen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Härtung
20 eines aus einem Schichtträger und mindestens einer darauf angebrachten gelatinehaltigen Schicht bestehenden, photographischen Materials mit einer mit den Aminogruppen der Gelatine reagierenden Verbindung als Vernetzer, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Begußmasse
25 der gelatinehaltigen Schicht(en) oder der (den) auf dem Schichtträger angebrachten, gelatinehaltigen Schicht(en) als Vernetzer eine Verbindung einverleibt wird, die 2 bis 6 Sulfonylethylsulfat-Gruppen in Form

ihrer Salze enthält und daß die Wirksamkeit der Verbindung als Vernetzer durch Einstellung eines pH-Wertes von 6,5 bis 9 in der Begußmasse oder von 6,5 bis 11 während des Herstellungsprozesses in der gelatinehaltigen Schicht ausgelöst wird.

Die erfindungsgemäß als Vernetzer verwendeten Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel



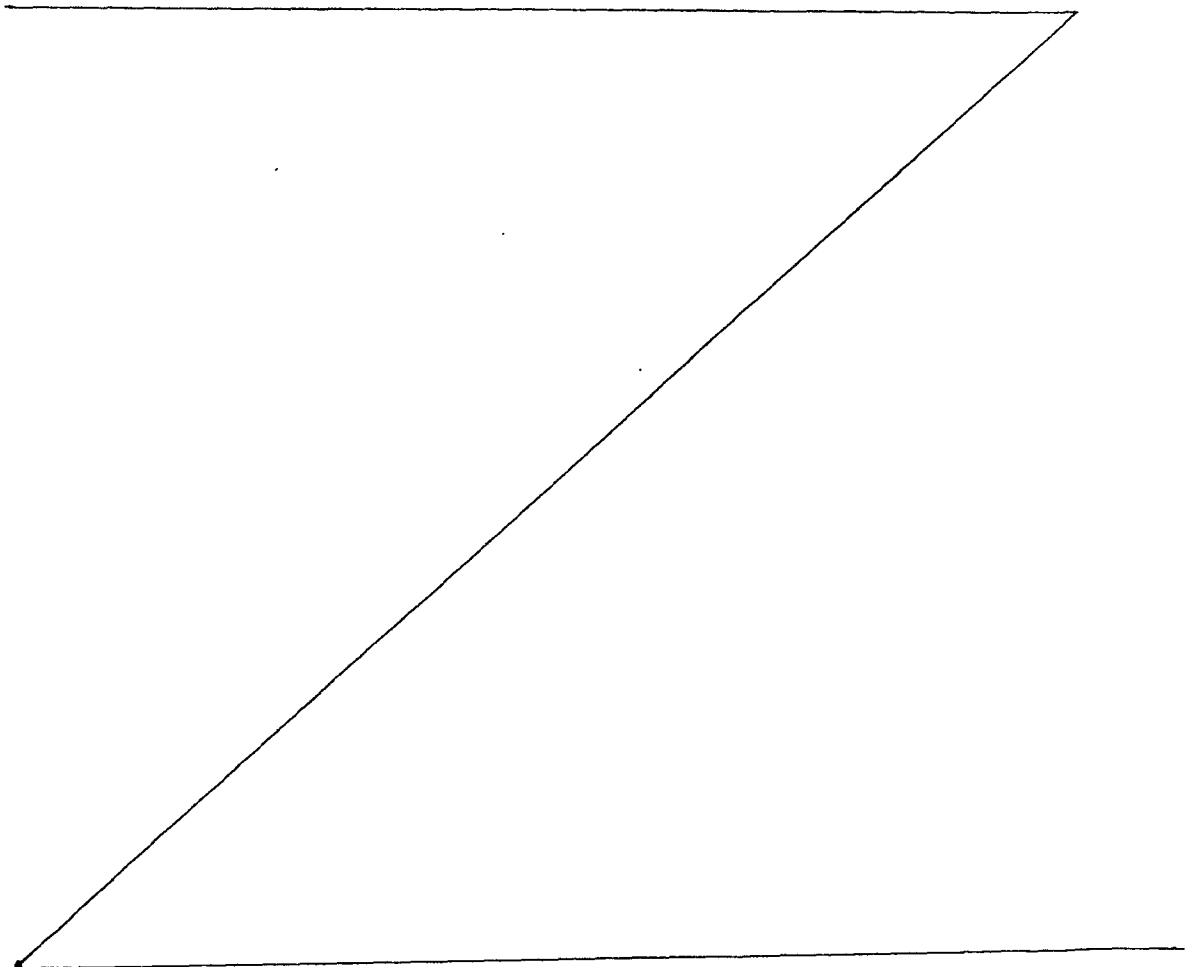
worin bedeuten

- 10 Z = ein 2 bis n-wertiger aliphatischer, gesättigter oder olefinisch ungesättigter geradkettiger oder verzweigter, gegebenenfalls substituierter, Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen der Oxygruppen enthalten kann,
- 15 ein 2 bis n-wertiger, gegebenenfalls substituierter 6-gliedriger cycloaliphatischer, aromatischer oder heterocyclischer Rest, wie z.B. ein von Cyclohexan, Benzol, Piperazin oder Hexahydrotriazin abgeleiteter Rest, oder die Gruppe $\text{NaSO}_3-\text{O}-\underset{\text{H}}{\text{C}}=$,
- 20 Y = eine einfache Bindung, eine verzweigte oder unverzweigte Alkylengruppe, die Oxy-, Carbonyl- und Iminogruppen enthalten kann, mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,


n = eine ganze Zahl von 1 bis 6.

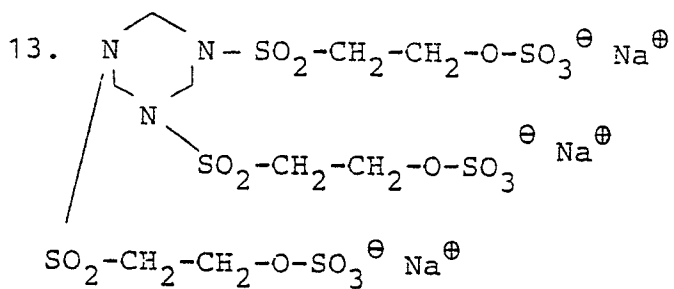
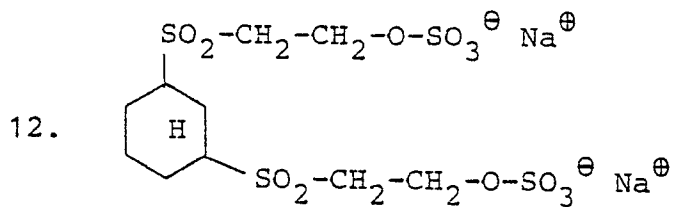
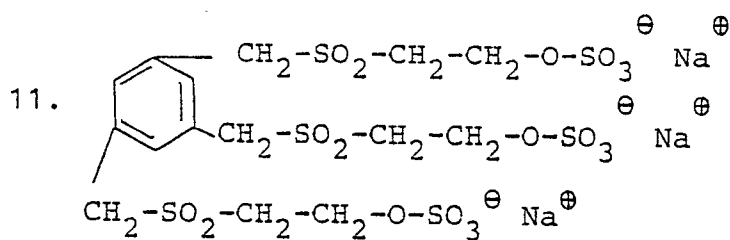
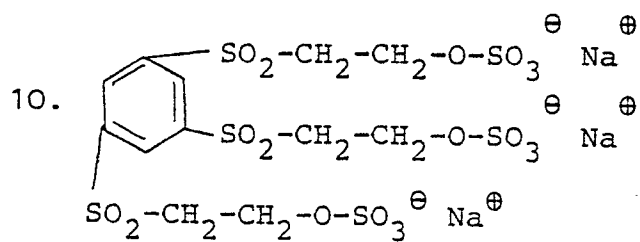
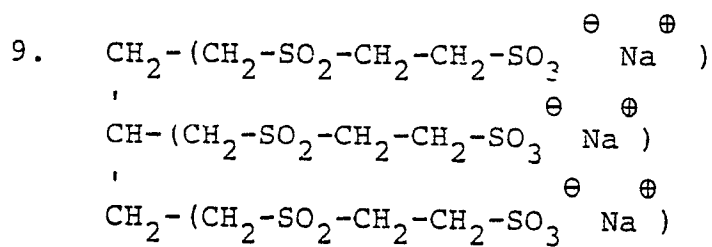
Für die Einstellung des pH-Wertes eignen sich ganz allgemein Salze von flüchtigen anorganischen oder organischen Säuren, insbesondere, z.B. Kohlensäure, Essigsäure, Propionsäure mit nichtflüchtigen Kationen
5 von Erdalkali- Alkalimetallen oder Zinkionen.

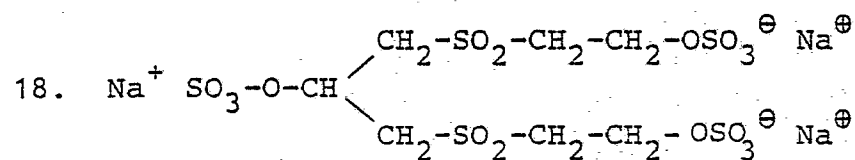
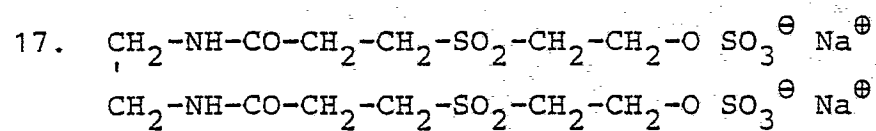
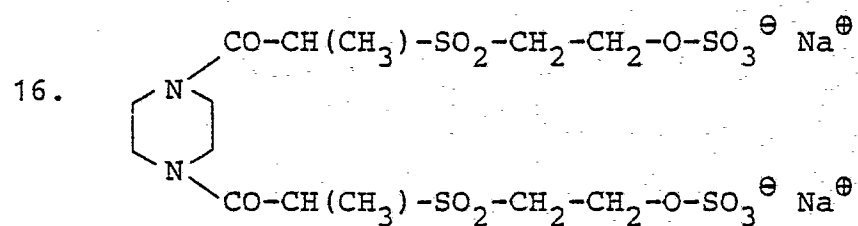
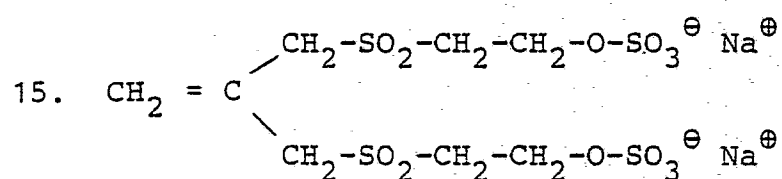
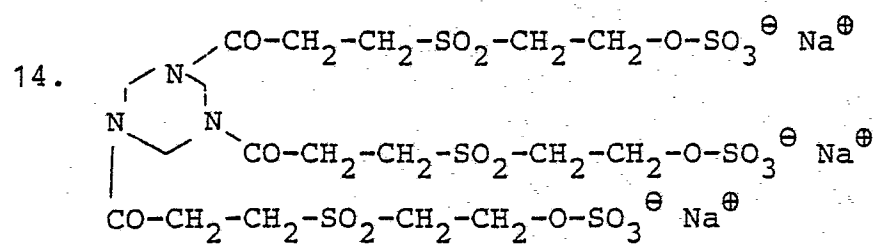
Der pH-Wert kann auch mit Hilfe von Puffergemischen eingestellt werden. Als geeignete Gemische seien genannt primäres Kaliumphosphat/sekundäres Natriumphosphat womit pH-Stufen bis zu 8 erhalten werden können,
10 Salzsäure/Natriumborat dessen Wirkung bis pH 9 reicht, weiter Natriumborat/Natronlauge oder Glykokoll/Natronlauge, wirksam bis pH 11 bzw. 13.



Als Beispiele für vernetzende Verbindungen, die für das Verfahren der Erfindung geeignet sind, seien genannt:

1. $\text{C}(\text{CH}_2\text{-SO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-SO}_3^{\ominus} \text{Na}^{\oplus})_4$
2. $\text{C}(\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-SO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OSO}_3^{\ominus} \text{Na}^{\oplus})_4$
3. $\text{C}_2\text{H}_5\text{-C}(\text{CH}_2\text{-SO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OSO}_3^{\ominus} \text{Na}^{\oplus})_3$
4. $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_2\text{-SO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-SO}_3^{\ominus} \text{Na}^{\oplus})_3$
5. $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-C}(\text{CH}_2\text{-SO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-SO}_3^{\ominus} \text{Na}^{\oplus})_3$
6. $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-SO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-SO}_3^{\ominus} \text{K}^{\oplus} \\ | \\ \text{CH}_2\text{-SO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-SO}_3^{\ominus} \text{K}^{\oplus} \end{array}$
7. $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-SO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-SO}_3^{\ominus} \text{K}^{\oplus} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{CH}_2\text{-SO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-SO}_3^{\ominus} \text{K}^{\oplus} \end{array}$
8.  $\text{-C}(\text{CH}_2\text{-SO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-SO}_3^{\ominus} \text{Na}^{\oplus})_3$

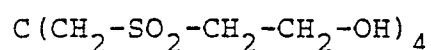




Das Herstellungsverfahren der vernetzenden Verbindungen wird im folgenden anhand der Herstellung der Verbindungen 1, 4, 18, 15, 17 erläutert. Alle anderen Verbindungen lassen sich dementsprechend herstellen.

5 Herstellung der Verbindung 1

10,1 g Tetrakis-hydroxyethylsulfonylmethyl-methan

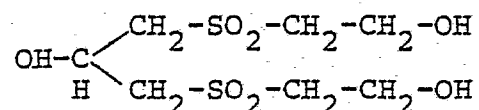


werden in 50 ml abs. Dioxan gerührt. Unter Kühlung bei 10°C wird 18,6 g Chlorsulfonsäure zugetropft. Die
10 Mischung wird bei Raumtemperatur weitergerührt. Nach kurzer Zeit entsteht eine klare Lösung. Nach 3 tägigem Stehen bei Raumtemperatur fällt ein farbloses Reaktions-
produkt aus. Man saugt es ab und wäscht es 2 bis 3 mal mit wenig kaltem Dioxan nach. Man trocknet die Substanz
15 über Phosphorpentoxid. Ausbeute: 17 g.

Die Verbindung wird konzentriert in Eiswasser gelöst und durch Zugabe von wäßriger Natriumbicarbonatlösung stellt man den pH-Wert 5 ein. Die wäßrige Lösung wird
im Vakuum zur Trockene eingedampft. Das Produkt wird
20 mit Aceton verrieben und abgesaugt. Ausbeute: 22 g.
Die Verbindung enthält nach NMR-Messung keine Vinyl-sulfongruppen.

Herstellung der Verbindung 18

27,6 g der Verbindung

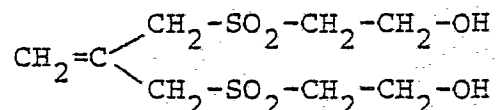


- hergestellt nach DE-OS 2 742 308, werden in 200 ml Dioxan
 5 dispergiert. Zur Mischung tropft man langsam unter Außen-
 kühlung bei 10°C 46,6 g Chlorsulfonsäure zu. Die Mischung
 wird dann bei Raumtemperatur stehen gelassen und mit
 absolutem Ether gefällt. Der hochviskose Sirup wird
 einige Male mit Ether gewaschen. Man löst den Rückstand
 10 in absolutem Aceton, filtriert und dampft die Lösung
 im Vakuum ein. Ausbeute: 53 g.

- Der Rückstand wird in Eiswasser gelöst und die Mischung
 mit Natriumbicarbonat Lösung auf pH 5 gestellt. Der un-
 lösliche Anteil wird mit Ether ausgeschüttelt und die
 15 wäßrige Lösung mit Bleicherde geklärt. Ausbeute 46 g
 (als 16 %ige Lösung)

Herstellung der Verbindung 15

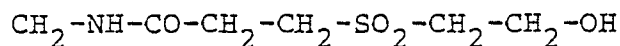
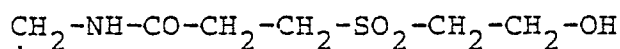
27,2 g der Verbindung



werden in 200 ml absolutem Dioxan aufgeschlämmt. Zur Mischung tropft man unter leichter Kühlung bei 10°C 35 g Chlorsulfonsäure langsam zu. Die Mischung bleibt bei Raumtemperatur 24 Stunden stehen. Dünnschichtchromato-
5 graphisch ist kein Ausgangsprodukt mehr feststellbar. Man filtriert die Lösung und dampft das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird mit Ether einige Male verrieben. Man löst den Rückstand mit Eiswasser und stellt den pH-Wert sofort mit Natriumbicarbonatlösung
10 auf 5 ein. Ausbeute: 41 g (als 12 %ige Lösung).

Herstellung der Verbindung 17

38,8 g der Verbindung



15 werden in 200 ml absolutem Dioxan dispergiert. Die Mischung wird unter Feuchtigkeitsausschluß und unter gutem Rühren tropfenweise mit 35 g Chlorsulfonsäure versetzt und 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Verbindung setzt sich als wachsartige Substanz ab. Sie wird mehr-
20 fach mit absolutem Ether verrieben, dann in Eiswasser gelöst und mit Natriumbicarbonatlösung sofort auf pH 5 gestellt. Ausbeute: 45 g (als 20 %ige Lösung).

Die für die Umsetzung notwendigen Hydroxiethylsulfon-Verbindungen können in bekannter Weise, wie in Ullmann
25 Bd. 14, S. 620, in Houben-Weyl, Bd. IX, S. 247, oder in der DT-PS 965 902 beschrieben, z.B. über die ent-

sprechenden Halogenalkane durch Umsetzung mit Hydroxi-alkylmercaptanen und Oxidation der entstandenen Sulfide zu den Hydroxiethylsulfonen mit H_2O_2 hergestellt werden.

Die gemäß der Erfindung verwendeten Vernetzer können
5 der Gießlösung zugesetzt werden entweder einige Zeit
vor dem Beguß oder unmittelbar vor dem Beguß durch
Dosierungseinrichtungen. Die Verbindungen können auch
einer Übergußlösung zugesetzt werden, die nach Her-
stellung des fertigen photographischen Materials als
10 Härtungsüberguß aufgebracht wird. Der fertiggestellte
Schichtaufbau kann auch durch eine Lösung der Vernetzer
gezogen werden und erhält dadurch die notwendige Menge
an Vernetzer zugeführt. Schließlich lassen sich bei
Mehrschichtenaufbauten, z.B. bei Colorfilmen und Color-
15 papier, die Vernetzer der Erfindung über die Zwischen-
schichten in den Gesamtaufbau einbringen.

Die Vernetzer werden für das Verfahren der Erfindung
im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 15 Gew.-%
und vorzugsweise von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf
20 das Trockengewicht der Gelatine in der Beschichtungs-
lösung, angewandt. Der Zeitpunkt der Zugabe zu der
Beschichtungslösung ist nicht kritisch, Silberhaloge-
nidemulsionen wird man dem Härter aber zweckmäßiger-
weise nach der chemischen Reifung zusetzen.

25 Von den zur Einstellung des pH-Wertes verwendeten Mittel
werden jeweils maximal in Bezug auf die Anzahl der

Sulfatgruppen des Vernetzers molare Mengen eingesetzt.

- Die an erster Stelle genannten Salze flüchtiger Säuren mit nichtflüchtigen Kationen können zusammen mit dem Vernetzer oder getrennt den Begußmassen oder Schichten einverleibt werden. Die Puffergemische dagegen können nicht mit dem Vernetzer zusammen angewandt werden. Diese werden der den Vernetzer enthaltenden Begußmassen erst kurz vor dem Gießen der Schichten oder während des Gießes zugesetzt. Auch dann, wenn der Vernetzer mittels eines Überschichtungsbades in einem fertiggestellten Schichtverband eingearbeitet werden soll, ist es zweckmäßig, das Puffergemisch erst dann einzubaden, wenn die Diffusion des Vernetzers in den Schichtverband und seine gleichmäßige Verbindung in den zu härtenden Schichten des Verbandes abgeschlossen ist. Es ist natürlich auch möglich, das Puffergemisch der Begußmasse einzuverleiben und danach den Vernetzer in einer der beschriebenen Weisen in die Begußmasse oder die Schicht einzubringen.
- Die Vernetzungsreaktion wird dann, wenn die Einststeuerung eines pH-Wertes von 6,5 bis 11 nicht in erfindungsgemäßer Weise vorgenommen wird, noch nachträglich in Gang gebracht werden, wenn das den Vernetzer enthaltende photographische Material mit alkalischen Entwicklerbädern in Kontakt kommt. Da aber das photographische Material in diesem Falle von seiner Herstellung an bis zu seiner Verarbeitung in einem bezüglich der Härtung nicht erwünschten labilen Zustand verbleibt, hat dieser Vorgang technisch keine Bedeutung.

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 Emul-
20 sionsschichten 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 indifferent gegenüber photographisch wirksamen Substanzen, wie wasserlösliche und emulgierte wasser-

unlösliche Farbkomponenten, Stabilisatoren, Sensibilisatoren und dergleichen. Sie üben ferner keinen nachteiligen Einfluß auf die lichtempfindliche Silberhalogenidemulsion aus.

- 5 Als lichtempfindliche Bestandteile können die Emulsions-
schichten beliebige bekannte Silberhalogenide, wie
Silberchlorid, Silberjodid, Silberbromid, Silberjod-
bromid, Silberchlorbromid, Silberchlorjodbromid und
dergleichen, enthalten. Die Emulsionen können durch
10 Edelmetallverbindungen chemisch sensibilisiert werden,
z.B. durch Verbindungen von Ruthenium, Rhodium, Palla-
dium, Iridium, Platin, Gold und dergleichen, wie
Ammoniumchlorpalladat, Kaliumchloroplatinat, Kalium-
chloropalladat, oder Kaliumchloroaurat. Sie können
15 ferner spezielle Sensibilisierungsmittel wie Schwefel-
verbindungen, Zinn(II)salze, Polyamine oder Polyalkylen-
oxidverbindungen enthalten. Weiterhin können die Emul-
sionen mit Cyaninfarbstoffen, Merocyaninfarbstoffen
und Mischcyaninfarbstoffen optisch sensibilisiert wer-
20 den.

- Die Emulsionen können schließlich die verschiedensten
Kuppler, z.B. farblose Kuppler, farbige Kuppler, Sta-
bilisatoren, wie Quecksilberverbindungen, Triazolverbin-
dungen, Azaindenverbindungen, Benzothiazoliumverbin-
25 dungen oder Zinkverbindungen, Netzmittel, wie Dihydroxy-
alkane, die Filmbildungseigenschaften verbessernde
Mittel, z.B. die bei der Emulsionspolymerisation von
Alkylacrylat- oder Alkylmethacrylat/Acrylsäure- oder
Methacrylsäure erhaltenen, in Wasser

dispergierten, teilchenförmigen Hochpolymeren, Styrol/
Maleinsäure-Mischpolymere oder Styrol/Maleinsäurean-
hydridhalbalkylester-Mischpolymere, Beschichtungshilfs-
mittel, wie Polyethylenglykollaurylether, sowie die
5 verschiedensten sonstigen photographischen Zusätze, ent-
halten.

Bemerkenswert ist, daß die Vernetzer der Erfindung,
wenn sie in farbphotographischen Materialien angewendet
werden, die Kuppler, wie z.B. Purpurkuppler vom 5-
10 Pyrazolontyp, Blaugrünkuppler vom Naphthol- oder Phenol-
Typ und Gelbkuppler vom geschlossenen Ketomethylen-
Typ, sogenannte 2-wertige und 4-wertige Kuppler, die
von den obengenannten Kupplern abgeleitet sind, und
sogenannte maskierende Kuppler mit einer Arylazo-
15 gruppe an der aktiven Stelle enthalten, keine Farb-
veränderungen in den photographischen Materialien auf-
treten.

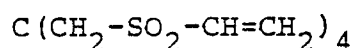
Die Vernetzer der Erfindung zeichnen sich den be-
kannten Härtern vom Vinylsulfonfyl-Typ gegenüber besonders
20 dadurch aus, daß sie in keinem Falle die Viskosität der
Gießlösungen durch vorzeitige Vernetzung in Lösung er-
höhen. Dieses nachteilige Verhalten findet man bei
bekannten Vinylsulfonat-Härtern, besonders bei Ver-
bindungen mit mehr als 2 reaktiven Vinylsulfonfyl-Gruppen.
25 Die Gießlösungen sind nur kurze Zeit haltbar und es ist
ein erheblicher technischer Aufwand erforderlich, um
die sich daraus ergebenden Schwierigkeiten zu überwinden.

Beispiel 1

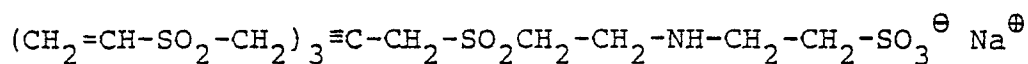
Es wurde die Zunahme der Viskosität 10 %iger wäßriger Gelatinelösungen in Abhängigkeit von Zeit und pH-Wert unter der Wirkung von zwei nicht erfindungsgemäßen
 5 Härtungsmitteln und einer erfindungsgemäßen Verbindung verglichen. Zu 10 %igen wäßrigen Gelatinelösungen wurden jeweils 1 Gew-% Härtungsmittel, bezogen auf Gelatine, gegeben.

10 Für den Vergleich wurden folgende Verbindungen verwendet:

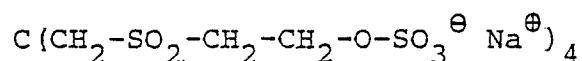
VV1



VV 2



15 erfindungsgemäße Verbindung 1



Die Viskositäten bei 40°C wurden stündlich gemessen. Die Mischungen wurden bei 40°C längere Zeit (ca. 5 Stunden) digeriert. Das Verhalten der Proben wurde bei den pH-
 20 Werten 6, 6,5, 7 und 7,5 untersucht. Die pH-Werte wurden mittels eines Puffergemisches aus primärem Kaliumphosphat und sekundärem Natriumphosphat (6, 6,5) und Natriumcarbonat (7, 7,5) eingestellt.

Die Ergebnisse sind in Figur 1 dargestellt. Die gestrichelt gezeichneten Kurven 1 bis 4 gelten für die erfindungsgemäße Verbindung 1 und für die pH-Werte 6 (Kurve 1), 6,5 (Kurve 2), 7 (Kurve 3) und 7,5 (Kurve 4).

5 Die ausgezogenen Kurven 5 (pH 6) und 6 (pH 6,5) gelten für die Vergleichsverbindung VV1, die Kurven 7 und 8 für die Vergleichsverbindung VV2. Die Vergleichsverbindung VV1 vernetzt die Gelatine entsprechend Kurve 6 bei einem pH von 6,5 nach 4 Stunden. Vergleichsverbindung VV2
10 bewirkt bei pH 6 eine Vernetzung in ebenfalls etwa 4 Stunden (Kurve 7) und bei pH 6,5 (Kurve 8) schon nach 2 Stunden.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß bei den nichterfindungsgemäßen Verbindungen innerhalb von wenigen Stunden
15 ein starker Viskositätsanstieg erfolgt, während die erfindungsgemäße Verbindung bei beiden pH-Werten keine Erhöhung der Viskosität zeigt. 10 %ige Gelatine-Gießlösungen können also mit den Vergleichsverbindungen VV1 und VV2 nicht digeriert werden, und man erhält während
20 des Begußes Unregelmäßigkeiten auf der begossenen Unterlage, die auf die Erhöhung der Viskosität zurückzuführen sind.

Beispiel 2

25 Zu 100 ml einer gießförmigen photographischen Silberbromid-Gelatine-Emulsion, die 10 Gew.-% Gelatine enthielt, wurden bei pH 6,2 jeweils 1 g und 5 g der erfindungsgemäßen Verbindungen, bezogen auf 100 g Gelatine, in Form einer wäßrigen bicarbonatalkalischen Lösung zugeben (jeweils 1,2 und 5g Natriumbicarbonat). Die

Mischung wurde gut gerührt und mit einer üblichen Gießmaschine auf eine präparierte Celluloseetriacetatunterlage gegossen und getrocknet.

5 Das Material wurde unter verschiedenen Klimabedingungen gelagert und anschließend auf Vernetzung durch Bestimmung des Schichtschmelzpunktes, der Naßkratzfestigkeit und des Quellfaktors geprüft. Eine gute Vernetzung gibt sich durch einen hohen Schichtschmelzpunkt, eine hohe Naßkratzfestigkeit und einen niedrigen Quellfaktor zu
10 erkennen.

Die Ergebnisse sind in der weiter unten folgenden Tabelle zusammengestellt. Für die einzelnen Bestimmungen wurden die nachstehend beschriebenen Methoden benutzt.

15 Die Vernetzung des photographischen Materials 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
20 von der Unterlage abläuft (Schlierenbildung), wird als Schmelzpunkt bzw. Abschmelzpunkt bezeichnet. Nach diesem Meßverfahren zeigen ungehärtete Proteinschichten in keinem Falle eine Schmelzpunkterhöhung. Der Abschmelzpunkt liegt unter diesen Bedingungen bei 30 bis 35°C.
25

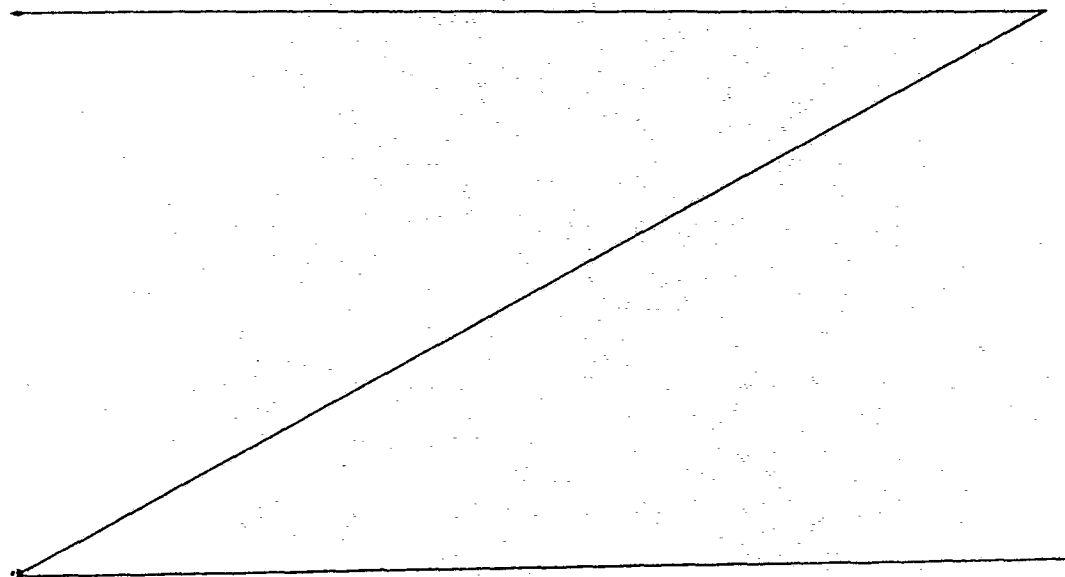
Zur Bestimmung der Wasseraufnahme wird der Prüfling in einem herkömmlichen Farbentwicklungsprozeß als

5 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 m^2 umgerechnet die Wasseraufnahme pro m^2 .

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

$$10 \quad \frac{\text{Schichtgewicht naß}}{\text{Schichtgewicht trocken}} = \text{Quelfaktor}$$

15 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.



Härter	Lagerung 36 h, 57°C, 34 % rel. Feuchte			Lagerung 7 Tage 36°C, 80 % rel. Feuchte		
	Schicht- schmelz- punkt	Quell- faktor	Naßkratz- festigkeit (p)	Schicht- schmelz- punkt	Quell- faktor	Naßkratz- festigkeit (p)
Verbindung 1						
1 g	100°C	4,8	100	100°C	3,3	400
2 g	100°C	4,0	250	100°C	2,5	550
5 g	100°C	3,0	350	100°C	2,1	800
Verbindung 15						
1 g	100°C	4,6	100	100°C	3,5	400
2 g	100°C	3,6	250	100°C	2,8	650
5 g	100°C	3,2	400	100°C	2,7	750
Verbindung 18						
5 g	100°C	5,1	100	100°C	3,5	350
Verbindung 17						
2 g	100°C	5,2	250	100°C	3,8	350
5 g	100°C	3,5	400	100°C	3,2	500
Verbindung 16						
2 g	100°C	4,2	250	100°C	3,1	650
5 g	100°C	3,9	350	100°C	2,8	750
Vergleich (ohne Härter)	38°C	>7	<150	38°C	>7	<150

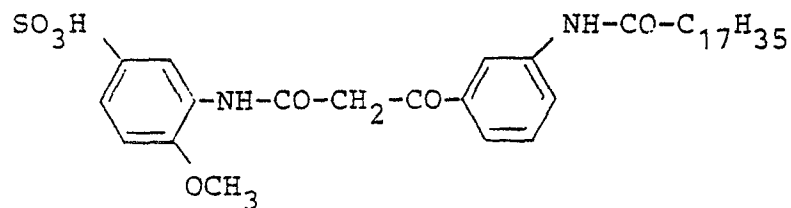
Aus der Tabelle 1 ist zu ersehen, daß man kochfeste (Schmelzpunkt $>100^{\circ}\text{C}$) Schichten bereits bei Zusatz von 3-5 g Härter pro 100 g Gelatine erhält. Nach Lagerung bei 36°C und 80 % rel. Luftfeuchtigkeit nimmt die
5 Härtung in gemäßigter Form zu und man erhält keine Überhärtung. Die Gießlösungen können 1 Stunde ohne Viskositätserhöhungen stehen gelassen werden, ein Zeichen für die gewünschte geringe Vernetzung der Gelatine in der Lösung. Die Schichten zeigten gegenüber
10 der ungehärteten Schicht nach der Entwicklung und Fixierung keine gravierenden Unterschiede. Empfindlichkeit, Schleierwerte und die γ -Werte veränderten sich nicht. Die Härtungsmittel verhielten sich gegenüber der Halogensilberemulsion auch nach längerer
15 Lagerung der Schichten inert.

Beispiel 3

Ein Farbaufsichtsmaterial wurde hergestellt, indem auf eine mit Polyethylen kaschierte und mit einer Haftschrift versehene Papierunterlage nacheinander
20 folgende Schichten aufgetragen wurden, wobei die Emulsionsschichten die üblichen Zusätze an Netzmittel, Stabilisatoren usw. aber kein Härtungsmittel enthielten.

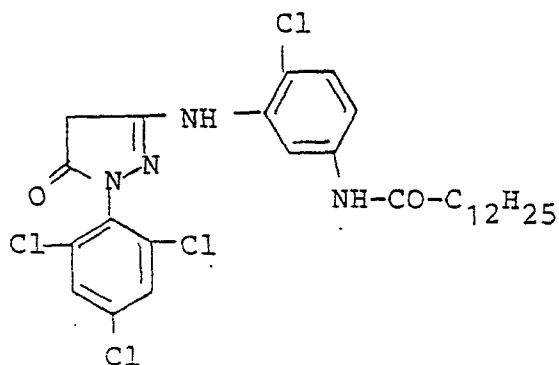
1. Als Unterguß eine 4μ dicke blauempfindliche Silberbromidemulsionsschicht, die pro kg Emulsion
25 25,4 g Silber (88 % AgBr, 12 % AgCl), 80 g Gelatine und 34 g der Gelbkomponente

- 25 -



enthält,

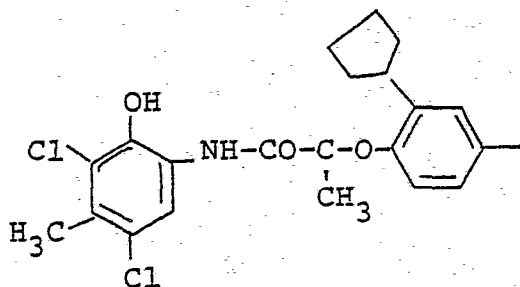
2. als Zwischenschicht eine 1 μ dicke Gelatineschicht,
3. als Mittelguß eine 4 μ dicke grünempfindliche Silberchloridbromidemulsionsschicht, die pro kg Emulsion 22,6 Silber (77 % AgCl, 23 % AgBr), 80 g Gelatine und 13 g der Purpurkomponente



enthält,

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

- 26 -

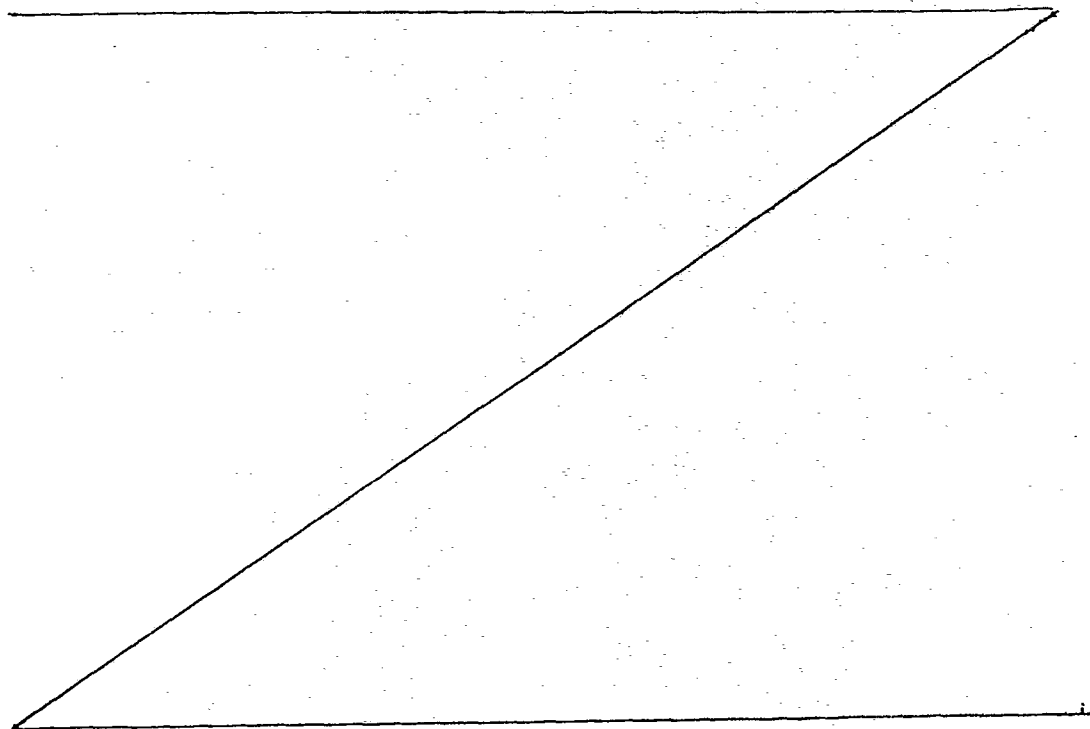


enthält,

6. eine 1 μ dicke Schutzschicht aus Gelatine.

5 Auf das getrocknete Schichtpaket wurden wäßrige Lösungen
 von 1/200 Mol pro 100 ml der Verbindung 1, die jeweils pro
 100 ml Lösung 1/50 Mol Natriumbicarbonat, Natriumformiat,
 Natriumacetat und Natriumpropionat enthielten, gegossen
 und der Schichtverband danach getrocknet. Die Schichten
 wurden auf Vernetzung nach 1,2 und 3 Tagen Lagerung bei
 10 22°C unter Feuchtigkeitsausschluß und nach Klimalagerung
 untersucht.

Die Ergebnisse zeigt die folgende Tabelle.



AG 1679

Härter Auftrag	Zusatz	Schmelzpunkt nach Lagerung der Schichten bei 22°C (Feuchtigkeitsausschluß)				Nachlagerung bei 57°C, 34 % rel. Luft- feuchtigkeit (36 Stunden)	
		1 Tag	2 Tage	3 Tage	GF	NKF (38°C)	Schmelz- punkt (38°C)
1/200 Mol Verb. 1/100 ml	ohne Zusatz	40°C	40°C	40°C	-	-	2,7 350
	1/50 Mol NaHCO ₃ /100 ml	100°C	100°C	100°C	2,6	350	2,3 400
	1/50 Mol Na-acetat/ 100 ml	40°C	100°C	100°C	4,1	200	2,6 300
	1/50 Mol Na-Formiat	39°C	50°C	100°C	4,1	150	2,6 350
	1/50 Mol Na-propionat	40°C	40°C	100°C	4,0	200	2,4 350
GF =	Quellfaktor in Wasser bei 22°C						
NKF =	Naßkratzfestigkeit in einem handelsüblichen Colorentwickler bei 38°C						

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß der gesamte Schichtverband durch das eindiffundierende Härtungssystem gehärtet wird. Im Gegensatz zur Vergleichsprobe, bei der keine puffernde Substanz zugesetzt wurde, beginnt die
5 Härtung bei Zusatz von Natriumbicarbonat, Natriumformiat, Natriumacetat oder Natriumpropionat eher und erreicht schneller einen bestimmten Härtungsendpunkt. Es zeigt sich, daß die Härtung höher ist, wenn man das Härtungssystem durch Überguß, d.h. nach der Herstellung des
10 Schichtpaketes, einbringt.

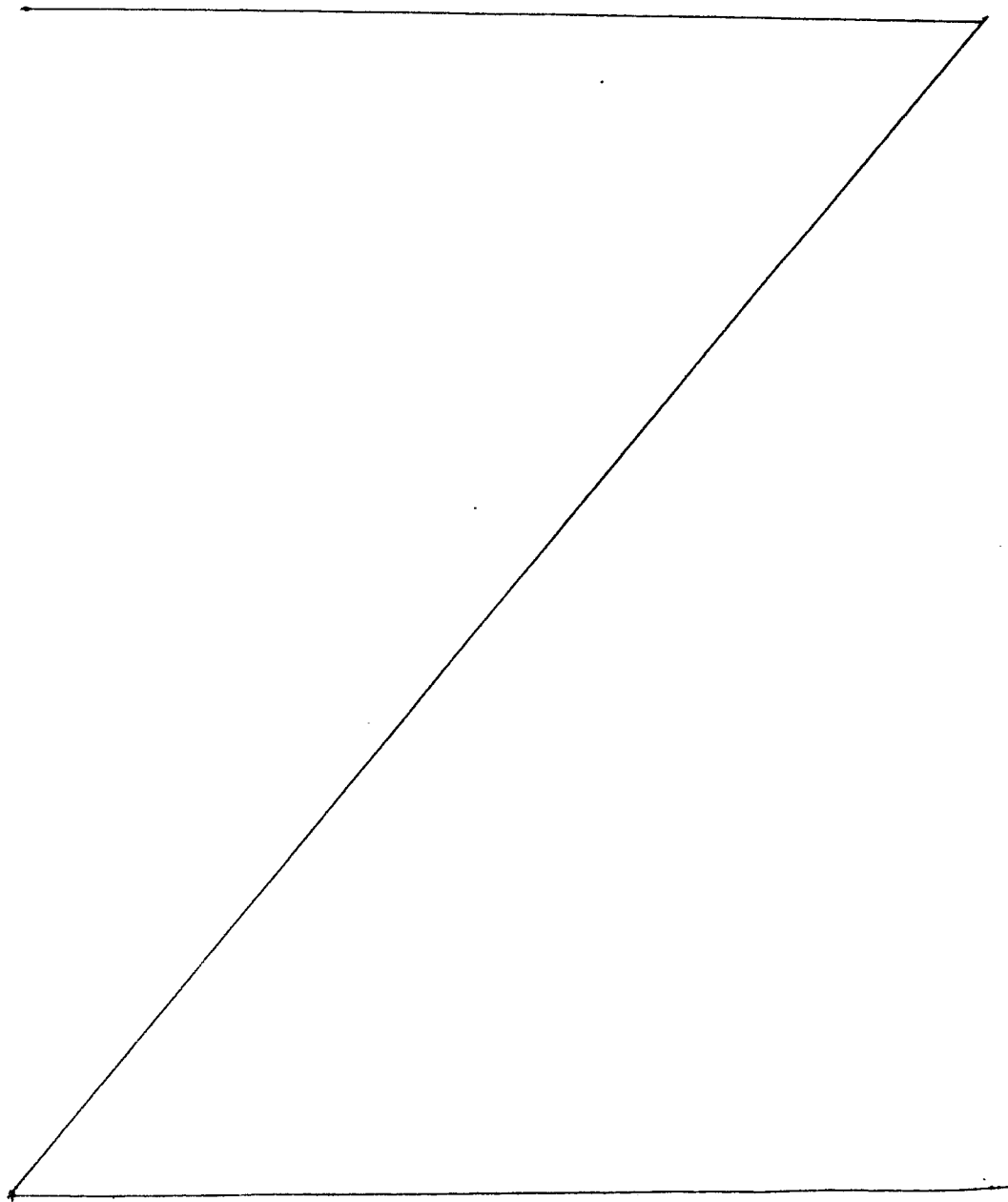
Nach der farbphotographischen Verarbeitung in den üblichen Verarbeitungsbädern wurden Schichten mit vergleichbaren photographischen Werten, wie Empfindlichkeit, Schleier, Gradation erhalten. Das Härtungssystem der Erfindung
15 verhält sich in dieser Anwendungsform gegenüber der Emulsion und den Farbkupplern inert.

Beispiel 4

Die Härtungswirkung wird auch in gelatinehaltigen photographischen Schwarz- Weiß- Materialien durch Zusatz von
20 puffernden Substanzen beschleunigt. Es wurde jeweils 5 g Verbindung 1 auf 100 g Gelatine eingesetzt. Zu den Gießlösungen wurde jeweils 4 Mol Natriumcarbonat pro Mol Härtungsmittel zugegeben. Als Vergleich diente eine Mischung ohne Zusatz der Puffersubstanz. Die Gießlösungen
25 enthielten 35 g Silberhalogenid. Die Härtungseigenschaften wurden nach Lagerung des Materials unter 4 verschiedenen Klimabedingungen geprüft.

Klimabedingung 1: 23°C, 30 % rel. Luftfeuchtigkeit
Klimabedingung 2: 23°C, 50 % rel. Luftfeuchtigkeit
Klimabedingung 3: 57°C, 34 % rel. Luftfeuchtigkeit
Klimabedingung 4: 36°C, 90 % rel. Luftfeuchtigkeit

- 5 Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.



Zusatz Puffer- substanz	Klimabedingung 1 Schichtschmelzpunkt nach			Klimabedingung 2 Schichtschmelzpunkt nach			Klimabedingung 3		Klimabedingung 4		
	1.Tag	2 Tagen	3 Tagen	GF	NKF	1.Tag	2 Tagen	3 Tagen	GF	NKF	GF

4 Mol pro Mol
Härter

Natriumhydro- gencarbonat	100°	100°	100°	3,6	200	100°	100°	100°	3,4	200	2,4	300	2,0	850
Natrium- acetat	38°	100°	100°	4,0	200	38°	100°	100°	3,6	250	2,4	300	2,0	1000
Natrium- formiat	38°	45°	100°	4,2	200	38°	100°	100°	3,6	250	2,5	300	2,0	1000
ohne Zusatz	37°	38°	42°	-	-	38°	38°	52°	-	-	2,8	250	2,1	800

GF = Quellfaktor in Wasser bei 20°C

NKF = Naßkratzfestigkeit bei 50°C im Entwicklerbad gemessen

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß sich der Schmelzpunkt bei Zusatz von Puffersubstanzen zur Schicht innerhalb weniger Tage auf über 100°C erhöht. Die so gehärteten photographischen Materialien sind daher schon
5 nach kurzer Lagerzeit für eine Verarbeitung bei 38-50°C geeignet. Die photographischen Eigenschaften wie Schleier, Empfindlichkeit und Gradation werden nicht verändert.

Bei Ziel 5

10 Auf polyethylenkaschierte Papierunterlagen, die mit einer Haftschrift versehen waren, wurden Proben einer photographischen Papieremulsion die 80 g Gelatine und 35 g Halogensilber pro Liter und jeweils 3 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Vernetzers enthielten, gegossen. Die
15 üblichen Gießhilfsmittel wie Netzmittel, Stabilisatoren und opt. Sensibilisatoren wurden den Emulsionsproben vorher zugesetzt. Die Schichtschmelzpunkte wurden direkt nach der Trocknung bestimmt.

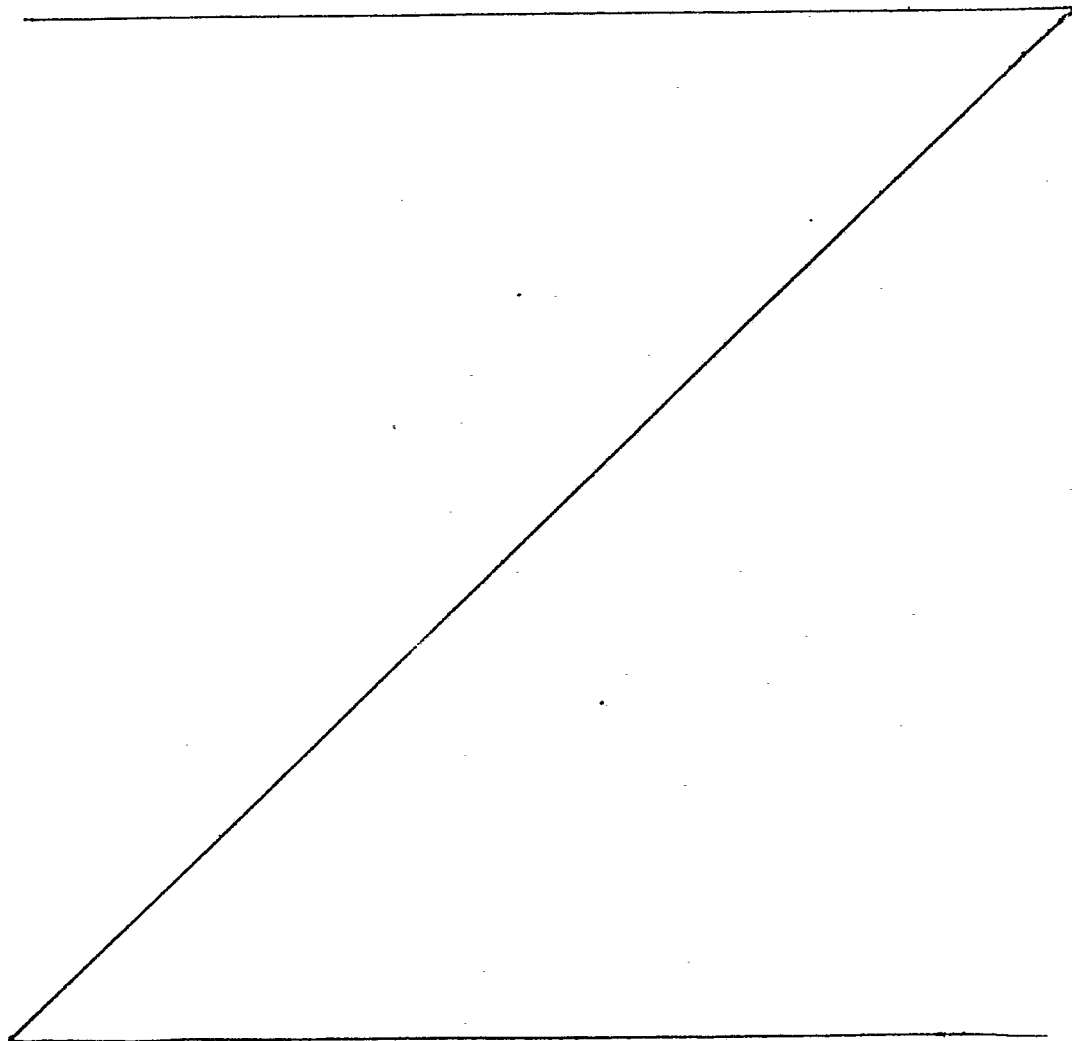
20 Nach einer Lagerzeit des photographischen Materials von 24 Stunden wurden die Schichtschmelzpunkte nach Durchlaufen eines 22°C warmen photographischen Entwicklerbades für Schwarzweiß-Materialien bestimmt.

Wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich, werden die Schmelzpunkte nach einer Entwicklungszeit von
1,5 Minuten von 35 auf weit über 100°C erhöht, ein
25 Beweis für die spontan ausgelöste Härtung durch den hohen pH-Wert der Entwicklerlösung. Das Beispiel demon-

striert die Unsicherheit eines nicht in erfindungsgemäßer Weise geführten Härungsverfahrens, die durch die Latenz der Wirksamkeit der Vernetzungsmittel bedingt ist.

Die Entwicklerlösung hatte die folgende Zusammensetzung:

5	6 g Metol
	3 g Hydrochinon
	30 g Natriumsulfit
	25 g wasserfreie Soda
	2 g Kaliumbromid
10	Wasser bis 1 l

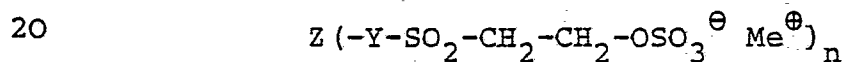


AG 1679

Härter	Schmelzpunkt nach Trocknung		Schmelzpunkt nach Entwicklerbad	
	nach Trocknung	1 1/2	3 Min	
Verb. 1	35°	100°	100°	
Verb. 3	35°	100°	100°	
Verb. 4	35°	100°	100°	
Verb. 15	35°	100°	100°	
Verb. 18	35°	100°	100°	

Patentansprüche

1. Verfahren zur Härtung eines aus einem Schichtträger und mindestens einer darauf angebrachten gelatinehaltigen Schicht bestehenden photographischen Materials mit einer mit den Aminogruppen der Gelatine reagierenden Verbindung als Vernetzer, dadurch gekennzeichnet, daß der Begußmasse der gelatinehaltigen Schicht(en) oder (den) auf dem Schichtträger angebrachten gelatinehaltigen Schicht(en) als Vernetzer eine Verbindung einverleibt wird, die 2 bis 6 Sulfonylethylsulfat-Gruppen in Form ihrer Salze enthält und daß die Wirksamkeit der Verbindung als Vernetzer durch Einstellung eines pH-Wertes von 6,5 bis 9 in der Begußmasse oder von 6,5 bis 11 während des Herstellungsprozesses in der gelatinehaltigen Schicht ausgelöst wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Vernetzer eine Verbindung folgende allgemeiner Formel verwendet wird



worin bedeuten:

Z = ein 2 bis n-wertiger aliphatischer, gesättigter oder olefinisch ungesättigter geradkettiger oder verzweigter, gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen der Oxygruppen ent-

halten kann, ein 2 bis n-wertiger, gegebenenfalls substituierter 6-gliedriger cycloaliphatischer, aromatischer oder heterocyclischer Rest, wie z.B. ein von Cyclohexan, Benzol, Piperazin oder Hexahydrotriazin abgeleiteter Rest, oder die Gruppe $\text{NaSO}_3\text{-O-C=}$,
H

Y = eine einfache Bindung, eine verzweigte oder unverzweigte Alkylengruppe, die Oxy-, Carbonyl- und Iminogruppen enthalten kann, mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

n = eine ganze Zahl von 1 bis 6.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß durch Zusatz von Natriumtricarbonat oder Natriumacetat zur Begußmasse ein pH-Wert von 6,5 bis 9 eingestellt wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die den Vernetzer enthaltende Schicht mit einer wäßrigen Pufferlösung für einen pH im Bereich von 6,5 bis 11 überschichtet wird.

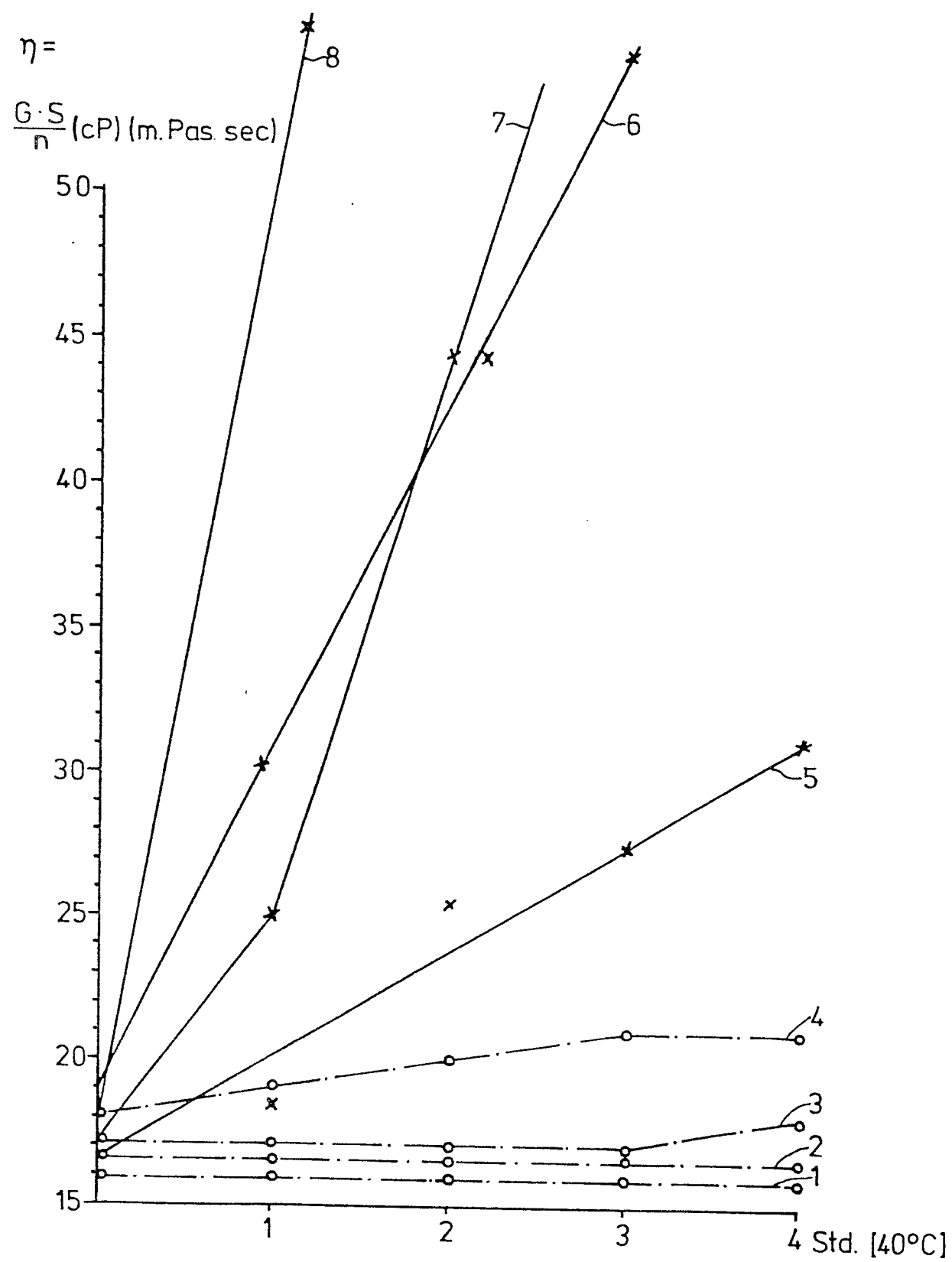


FIG. 1



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0031959

Nummer der Anmeldung

EP 80108218.1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	US - A - 4 007 163 (TEIJI HABU) + Spalte 2, Zeilen 53-68 + & DE-A1-2 514 245 -----	1	G 03 C 1/30
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			G 03 C C 09 H
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: mündliche 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	02-04-1981		SALTEN