

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 257 515 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **13.05.92**

(51) Int. Cl.⁵: **G03C 1/30**, G03C 1/76

(21) Anmeldenummer: **87111926.9**

(22) Anmeldetag: **18.08.87**

(54) **Verfahren zur Härtung proteinartige Bindemittel enthaltender Schichten.**

(30) Priorität: **29.08.86 DE 3629388**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.03.88 Patentblatt 88/09

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
13.05.92 Patentblatt 92/20

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

(56) Entgegenhaltungen:
GB-A- 2 101 758

(73) Patentinhaber: **Agfa-Gevaert AG**

W-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: **Reif, Heinz, Dr.**
Andreas-Gryphius-Strasse 11
W-5000 Köln 80(DE)
Erfinder: **Lalvani, Prem, Dipl.-Ing.**
In den Dehlen 15
W-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Buschmann, Hans, Dr.**
Heinrichstrasse 69
W-5000 Köln 50(DE)

EP 0 257 515 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Härtung proteinartige Bindemittel enthaltender Schichten durch Verwendung eines Soforthärtungsmittels, insbesondere carboxylgruppen-aktivierenden Härtungsmittels.

Proteinartige Bindemittel enthaltende Schichten werden auf den verschiedensten Gebieten der Technik verwendet, z.B. als Schutzüberzüge von Gegenständen oder als Bindemittelschichten, die reaktive Stoffe dispergiert enthalten wie etwa in Materialien für analytisch oder diagnostische Zwecke oder in fotografischen Aufzeichnungsmaterialien. Für den praktischen Gebrauch müssen solche Schichten gehärtet sein. Eine Vielzahl von Härtungsmitteln sind für diesen Zweck bekannt geworden. Die Härtungsmittel reagieren in der Regel mit freien Amino-, Imino- oder Hydroxylgruppen des proteinartigen Bindemittels unter Vernetzung desselben.

Die Verwendung langsam reagierenden Härtungsmittel ist insofern nachteilig als beispielsweise in fotografischen Aufzeichnungsmaterialien wichtige Parameter der gegossenen Schichten sich mit zunehmender Lagerungszeit verändern. Insbesondere können sensitometrische Daten wie Empfindlichkeit, Gradation und Maximaldichte langsam driften und die endgültigen Eigenschaften der Schicht oder des Schichtverbandes werden oft erst nach einer beträchtlichen Lagerungsdauer erreicht. Dies macht bei der Produktion einen erhöhten Prüfaufwand erforderlich. Es ist daher sehr erwünscht schnell wirkende Härtungsmittel zu verwenden, weil mit ihnen die endgültigen Eigenschaften innerhalb kurzer Zeit nach dem Beguß erreicht sind, so daß die erforderlichen Lagerungs- bzw. Wartezeiten abgekürzt werden können und der Prüfaufwand reduziert werden kann. Sehr brauchbare schnellwirkende Härtungsmittel, im folgenden auch Soforthärter genannt, sind in DE-A-22 25 230, DE-A-23 17 677 und DE-A-24 39 551 beschrieben.

Unter Soforthärtern werden Verbindungen verstanden, die geeignete Bindemittel so vernetzen, daß unmittelbar nach Beguß bzw. spätestens nach 24 Stunden, vorzugsweise nach 8 Stunden die Härtung soweit abgeschlossen ist, daß keine weitere durch die Vernetzungsreaktion bedingte Änderung der Sensitometrie und der Quellung des Schichtverbandes auftritt. Unter Quellung wird die Differenz von Naßschichtdicke und Trockenschichtdicke bei der wäßrigen Verarbeitung des Films verstanden (Photogr. Sci. Eng. 8 (1964), 275; Photogr. Sci. Eng. 16 (1972), 449).

Bei diesen mit Gelatine sehr schnell reagierenden Soforthärtungsmitteln handelt es sich z.B. um Carbamoylpyridiniumsalze, die vermutlich mit freien Carboxylgruppen des proteinartigen Bindemittels zu reagieren vermögen, so daß letztere mit freien Aminogruppen unter Ausbildung von Peptidbindungen und Vernetzung des Bindemittels reagieren können. Wegen dieser schnellen Wirkung dürfen die erwähnten Soforthärter gelatinehaltigen Gießlösungen im allgemeinen erst kurz vor dem Beguß zugesetzt werden, da anderenfalls durch vorzeitige Reaktion die Gieß Eigenschaften insbesondere die Viskosität der Gießlösungen rasch und nachhaltig verändert würden. Im allgemeinen wird der Soforthärter der obersten Schicht (Schutzschicht) zugesetzt (z.B. DE-A-3 307 506, Beispiel 2). Durch Diffusion gelangt er in die anderen zu härtenden gelatinehaltigen Schichten und vernetzt darin die Gelatine so schnell, daß bereits nach erfolgter Trocknung die Härtung nahezu abgeschlossen ist und die für die physikalischen und fotografischen Eigenschaften charakteristischen Parameter ihre endgültigen Werte erreicht haben.

Mit der Verwendung von Soforthärtern sind jedoch auch Nachteile verbunden, die darauf beruhen, daß der Soforthärter, der in der betreffenden Gießlösung in beträchtlichem Überschuß vorliegt, bereits vor dem Vergießen mit der Gelatine reagiert, wodurch ein Teil der Gelatinemoleküle intrakatenar vernetzt wird, wodurch die Gelatine ihre Gelierfähigkeit verliert, so daß sie selbst nach optimierter Trocknung im wesentlichen in der Solform vorliegt. Die Solform erhöht in bekannter Weise die Brüchigkeit und reduziert die Naßkratzfestigkeit. Außerdem neigt eine solche Schutzschicht, in der wesentliche Teile der Gelatine in der Solform vorliegen, besonders unter Tropenbedingungen zum Kleben, was beispielsweise in modernen Motorkameras zum Funktionsausfall durch Stocken des Filmtransports führen kann.

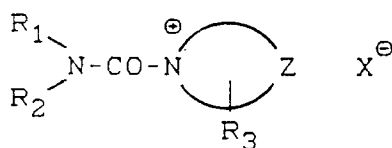
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Härtung proteinartige Bindemittel enthaltender Schichten unter Verwendung von Soforthärtern anzugeben.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Härtung proteinartiger Bindemittel enthaltender Schichten, wobei auf die zu härtenden Schichten ein Soforthärter, insbesondere ein carboxylgruppen-aktivierendes Soforthärtungsmittel aufgetragen wird, dadurch gekennzeichnet, daß auf die zu härtenden Schichten eine untere Schicht, die den Soforthärter enthält, und mindestens eine weitere Schicht, die proteinartiges Bindemittel, aber im wesentlichen keinen Soforthärter enthält, gleichzeitig oder nacheinander aufgetragen werden.

Nach vorliegender Erfindung wird somit die Härtung der Bindemittelschichten durch Übersichten mit einem mindestens zweischichtigen Härtungssystem bewirkt, wobei das Soforthärtungsmittel beim Beguß im wesentlichen in der unteren Teilschicht enthalten ist, während die anderen Teilschichten praktisch kein Soforthärtungsmittel enthalten. Auf diese Weise wird erreicht, daß die zu härtenden Schichten einschließlich

derjenigen Teilschichten des Härtungsbegusses, die kein Soforthärtungsmittel enthielten, rasch gehärtet werden, ohne daß hierbei in merklichem Ausmaß intrakatenare Vernetzung des Bindemittels eintritt. Die intrakatenare Vernetzung läßt sich im Normalfall nicht vollständig vermeiden, wenn die das Soforthärtungsmittel enthaltende Teilschicht auch härtbare Bindemittel enthält, so daß eine Reaktion zwischen Bindemittel und Soforthärtungsmittel bereits vor dem Beguß eintritt. Tatsächlich kann in der das Soforthärtungsmittel enthaltenden Schicht im Regelfall nicht völlig auf Bindemittel verzichtet werden, wenn ein gleichmäßiger Antrag des Soforthärtungsmittels sichergestellt werden soll. Ein Vorteil wird jedoch schon dann erreicht, wenn die meist unvermeidbare intrakatenare Vernetzung nur in einer Teilschicht des Härtungsbegusses auftritt.

Geeignete Beispiele für Sofort-Härtungsmittel sind Verbindungen der folgenden allgemeinen Formeln:
(a)

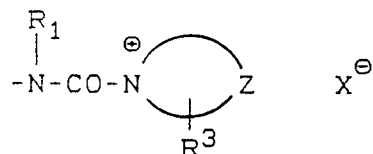


worin

R_1

R_2

Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet, die gleiche Bedeutung wie R_1 hat oder Alkylen; Arylen, Aralkylen oder Alkaralkylen bedeutet, wobei die zweite Bindung mit einer Gruppe der Formel



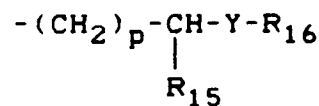
R_1 und R_2

verknüpft ist, oder

zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholininges erforderlichen Atome bedeuten, wobei der Ring z.B. durch C_1 - C_3 -Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

R_3

für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy, $-NR_4-COR_5$, $-(CH_2)_m-NR_8R_9$, $-(CH_2)_n-CONR_{13}R_{14}$ oder



oder ein Brückenglied oder eine direkte Bindung an eine Polymerkette steht, wobei

R_4 , R_6 , R_7 , R_9 , R_{14} , R_{15} , R_{17} , R_{18} , und R_{19}

Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl,

R_5

Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder NR_6R_7 ,

R_8

$-COR_{10}$

R_{10}

$NR_{11}R_{12}$

R_{11}

C_1 - C_4 -Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R_{12}

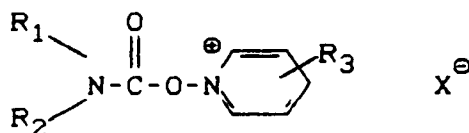
Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R_{13}

Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

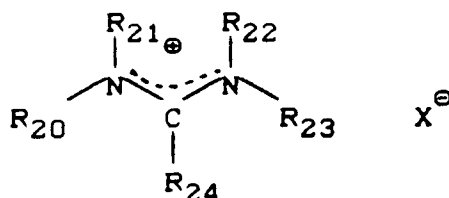
R_{16} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, COR_{18} oder $CONHR_{19}$,
 m eine Zahl 1 bis 3
 n eine Zahl 0 bis 3
 p eine Zahl 2 bis 3 und
 Y O oder NR_{17} bedeuten oder
 R_{13} und R_{14} gemeinsam die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome dargestellt, wobei der Ring z.B. durch C_1 - C_3 -Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,
 Z die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen aromatischen heterocyclischen Ringes, gegebenenfalls mit anelliertem Benzolring, erforderlichen C-Atome und
 X^{\ominus} ein Anion bedeuten, das entfällt, wenn bereits eine anionische Gruppe mit dem übrigen Molekül verknüpft ist;

(b)



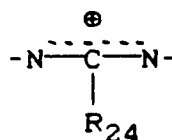
worin

R_1 , R_2 , R_3 und X^{\ominus} die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzen;
 (c)



worin

R_{20} , R_{21} , R_{22} , R_{23} C_1 - C_{20} -Alkyl, C_6 - C_{20} -Aralkyl, C_5 - C_{20} -Aryl, jeweils unsubstituiert oder durch Halogen, Sulfo, C_1 - C_{20} -Alkoxy, N,N-Di- C_1 - C_4 -alkyl-substituiertes Carbamoyl und, im Falle von Aralkyl und Aryl durch C_1 - C_{20} -Alkyl substituiert,
 R_{24} eine durch ein nucleophiles Agens abspaltbare Gruppe bedeuten und
 X^{\ominus} die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzt, wobei
 2 oder 4 der Substituenten R_{20} , R_{21} , R_{22} und R_{23} zusammen mit einem Stickstoffatom oder der Gruppe



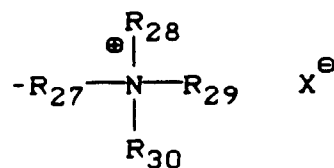
gegebenenfalls unter Einschluß weiterer Heteroatome wie O oder N auch zu einem oder zwei gesättigten, 5 - 7-gliedrigen Ringen vereint sein können;

(d) $R_{25}-N=C=N-R_{26}$

worin

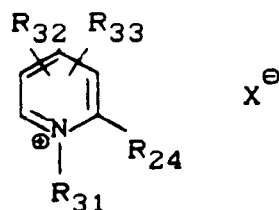
R_{25} C_1 - C_{10} -Alkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, C_3 - C_{10} -Alkoxyalkyl oder C_7 - C_{15} -Aralkyl bedeu-

R_{26} tet,
die Bedeutung von R_{25} besitzt oder für einen Rest der Formel



steht, wobei
 R_{27} C_2 - C_4 -Alkylen und
 R_{28} , R_{29} und R_{30} C_1 - C_6 -Alkyl bedeuten, wobei einer der Reste R_{28} , R_{29} und R_{30} durch eine Carbamoylgruppe oder eine Sulfogruppe substituiert sein kann und zwei der Reste R_{28} , R_{29} und R_{30} zusammen mit dem Stickstoffatom zu einem gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ring, beispielsweise einen Pyrrolidin-, Piperazin- oder Morpholinring verknüpft sein können, wobei der Ring z.B. durch C_1 - C_3 -Alkyl oder Halogen substituiert sein kann, und
 X^{\ominus} die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzt;

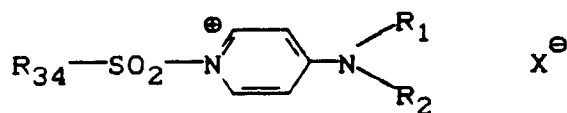
(e)



worin
 X^{\ominus} die für Formel (a) angegebene Bedeutung hat,
 R_{24} die für Formel (c) angegebene Bedeutung besitzt,
 R_{31} C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl oder C_7 - C_{15} -Aralkyl, jeweils unsubstituiert oder durch Carbamoyl, Sulfamoyl oder Sulfo substituiert,
 R_{32} und R_{33} Wasserstoff, Halogen, Acylamino, Nitro, Carbamoyl, Ureido, Alkoxy, Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Aralkyl oder gemeinsam die restlichen Glieder eines mit dem Pyridinium-ring kondensierten Ringes, insbesondere eines Benzorings, bedeuten,

wobei

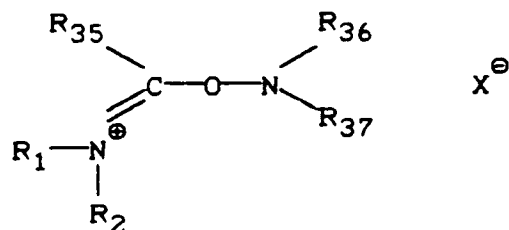
R_{24} und R_{31} miteinander verknüpft sein können, wenn R_{24} eine Sulfonyloxygruppe ist;
 (f)



worin

R_1 , R_2 und X^{\ominus} die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzen und
 R_{34} C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{14} -Aryl oder C_7 - C_{15} -Aralkyl bedeutet;

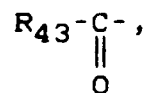
(g)



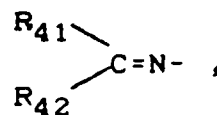
worin

 R_1 , R_2 und X^\ominus R_{35} R_{36} und R_{37}

die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzen,
 Wasserstoff, Alkyl, Aralkyl, Aryl, Alkenyl, $\text{R}_{38}\text{O}-$,
 $\text{R}_{39}\text{R}_{40}\text{N}$, $\text{R}_{41}\text{R}_{42}\text{C}=\text{N}-$ oder $\text{R}_{38}\text{S}-$,
 Alkyl, Aralkyl, Aryl, Alkenyl,

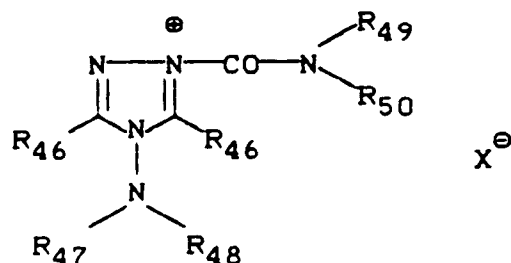
 $\text{R}_{44}-\text{SO}_2$ oder

$\text{R}_{45}-\text{N}=\text{N}-$ oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom die
 restlichen Glieder eines heterocyclischen Ringes oder
 die Gruppierung

 R_{38} , R_{39} , R_{40} , R_{41} , R_{42} , R_{43} , R_{44} und R_{45}

Alkyl, Aralkyl, Alkenyl, R_{41} und R_{42} darüberhinaus
 Wasserstoff, R_{39} und R_{40} bzw. R_{41} und R_{42} darüber-
 hinaus die restlichen Glieder eines 5-oder 6-gliedrigen,
 gesättigten carbocyclischen oder heterocyclischen Rin-
 ges bedeuten.

(h)



worin

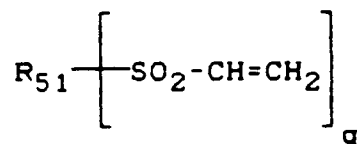
 R_{46} Wasserstoff, Alkyl oder Aryl R_{47} Acyl, Carbalkoxy, Carbamoyl oder Aryloxycarbonyl; R_{48} Wasserstoff oder R_{47}

R_{49} und R_{50} Alkyl, Aryl, Aralkyl oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom die restlichen Glieder
 eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines

Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes bedeuten, wobei der Ring z.B. durch C₁-C₃-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann, und die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzt;

(i) X^\ominus

5

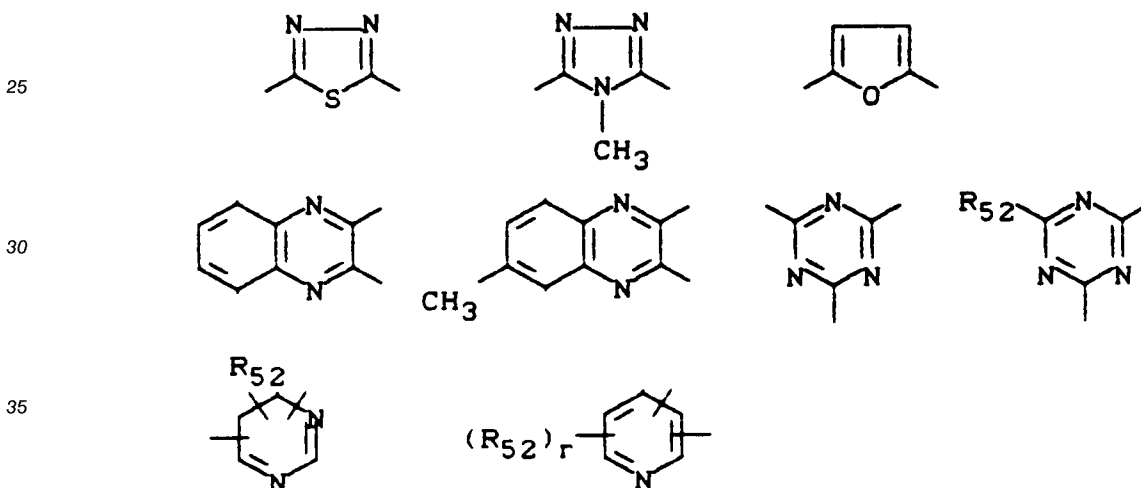


10

worin

15 R₅₁ einen gegebenenfalls substituierten heteroaromatischen Ring, der mindestens q Ring-C-
Atome und mindestens ein Ring-O-, Ring-S- oder Ring-N-Atom enthält, und
q eine ganze Zahl ≥ 2 bedeuten.

Der durch R₅₁ dargestellte heteroaromatische Ring ist beispielsweise ein Triazol-, Thiadiazol-, Oxadiazol-, Pyridin-, Pyrrol-, Chinoxalin-, Thiophen-, Furan-, Pyrimidin- oder Triazinring. Er kann außer den mindestens zwei Vinylsulfonylgruppen gegebenenfalls weitere Substituenten sowie gegebenenfalls ankondensierte Benzolringe enthalten, die ihrerseits ebenfalls substituiert sein können. Beispiele von heteroaromatischen Ringen (R₅₁) sind im folgenden aufgeführt.



40 worin

r eine Zahl 0 bis 3 und

R₅₂ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Phenyl bedeutet.

Als Soforthärtungsmittel eignen sich schließlich die in den japanischen Offenlegungsschriften 38 540/75, 93 470/77, 43 353/81 und 113 929/83 sowie in der US-PS 3 321 313 beschriebenen Verbindungen.

45 Alkyl, sofern nicht anders definiert, ist insbesondere gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxy, Sulfo, C₁-C₂₀-Alkoxy substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl.

Aryl, sofern nicht anders definiert, ist insbesondere gegebenenfalls durch Halogen, Sulfo, C₁-C₂₀-Alkoxy oder C₁-C₂₀-Alkyl substituiertes C₆-C₁₄-Aryl. Aralkyl, sofern nicht anders definiert, ist insbesondere durch Halogen, C₁-C₂-Alkoxy, Sulfo oder C₁-C₂-Alkyl substituiertes C₇-C₂₀-Aralkyl. Alkoxy, sofern nicht anders definiert, ist besondere C₁-C₂₀-Alkoxy.

X^o ist vorzugsweise ein Halogenidion wie Cl^o, Br^o oder BF₄^o, NO₃^o, (SO₄^{2o})_{1/2}, ClO₄^o, CH₃OSO₃^o, PF₆^o, CF₃SO₃^o.

Alkenyl ist insbesondere C₂-C₂₀-Alkenyl. Alkylen ist insbesondere C₂-C₂₀-Alkylen; Arylen insbesondere Phenylen, Aralkylen insbesondere Benzylen und Alkaralkylen insbesondere Xylylen.

55 Geeignete N-haltige Ringsysteme, die für Z stehen können, sind auf der vorigen Seite dargestellt.
Bevorzugt ist der Pyridinring.

R_{36} und R_{37} bilden zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, insbesondere einen durch 2 in o- und o'-Stellung gebundene Oxogruppen Pyrrolidin- oder Piperidinring, der benzo-, cyclohexeno- oder [2.2.1]-bicyclohexenokondensiert sein kann.

5 Acyl ist insbesondere C_1 - C_{10} -Alkylcarbonyl oder Benzoyl; Carbalkoxy ist insbesondere C_1 - C_{10} -Alkoxycarbonyl; Carbamoyl ist insbesondere Mono- oder Di- C_1 - C_4 -Alkylaminocarbonyl; Carbaroxy ist insbesondere Phenoxycarbonyl.

Durch nucleophile Agentien abspaltbare Gruppen R_{24} sind beispielsweise Halogenatome, C_1 - C_{15} -Alkylsulfonyloxygruppen, C_7 - C_{15} -Aralkylsulfonyloxygruppen, C_6 - C_{15} -Arylsulfonyloxygruppen und 1-Pyridinylreste.

10 Nachfolgend sind bevorzugt Härter aufgeführt:

15

20

25

30

35

40

45

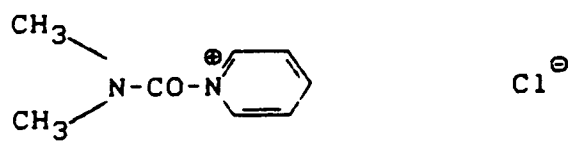
50

55

Verbindungen der Formel (a)

5

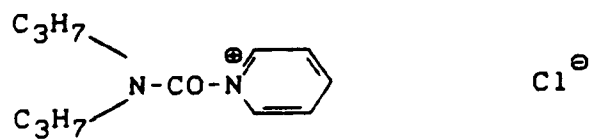
1



Syrup, stark hygroskopisch

10

2



Syrup, stark hygroskopisch

20

25

30

35

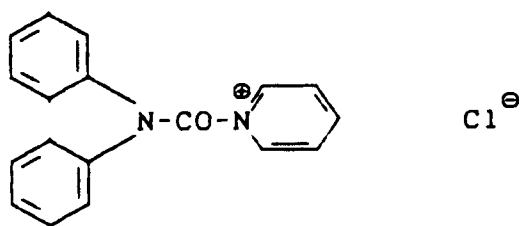
40

45

50

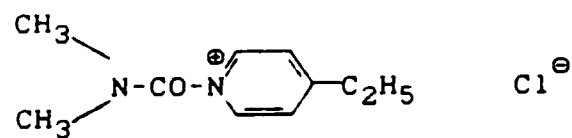
55

3



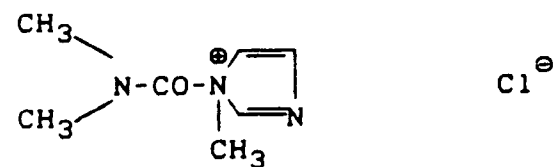
Fp. 112° C

4



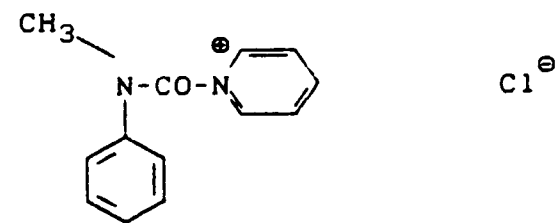
Fp. 103° C

5



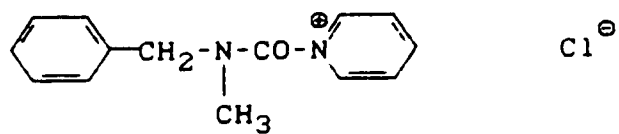
Fp. 87-89° C

6



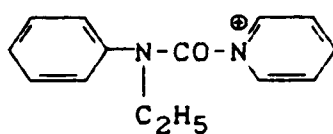
Fp. 108-110° C

7



Syrup, hygroskopisch

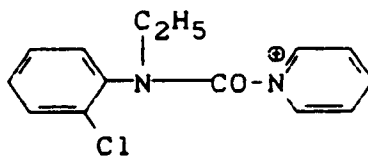
8



Cl^{\ominus}

Fp. 105-107° C

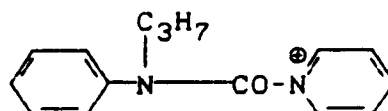
9



Cl^{\ominus}

Syrup

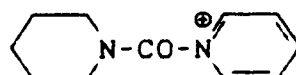
10



Br^{\ominus}

Fp. 103-105° C

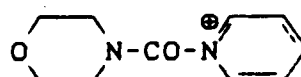
11



Cl^{\ominus}

Fp. 75-77° C

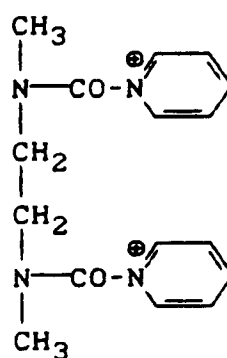
12



Cl^{\ominus}

Fp. 110-112° C

13

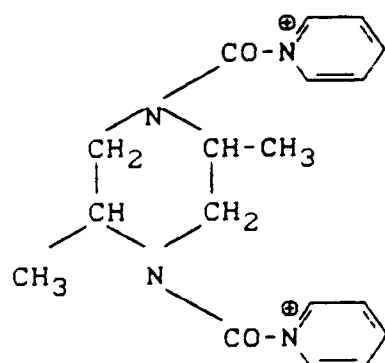


Cl^{\ominus}

Cl^{\ominus}

Fp. 95-96° C

14

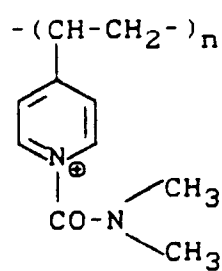


Cl^{\ominus}

Cl^{\ominus}

Fp. 106°C

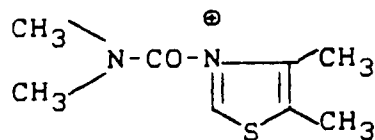
15



Cl^{\ominus}

Molgewicht über 10 000

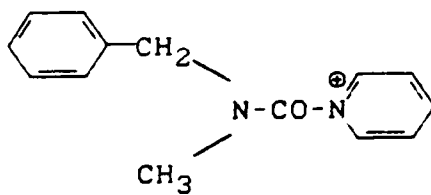
16



Cl^{\ominus}

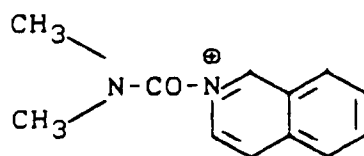
Fp. $66-68^{\circ}\text{C}$

17



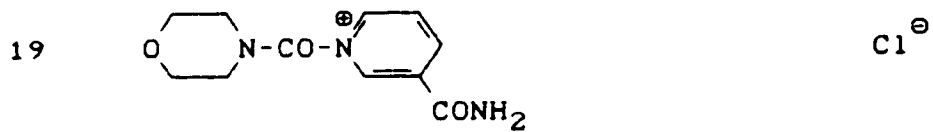
Cl^{\ominus}

18

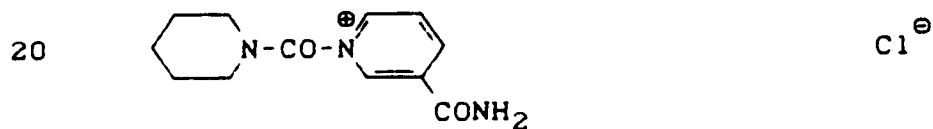


Cl^{\ominus}

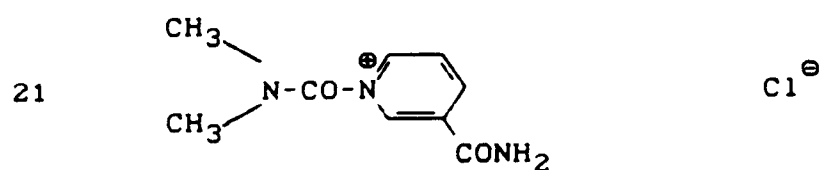
Öl



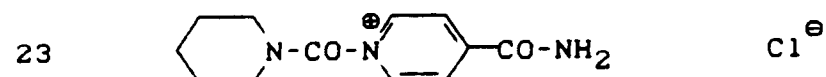
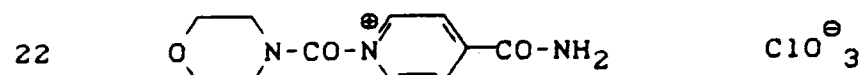
Fp. $103-105^{\circ}\text{C}$



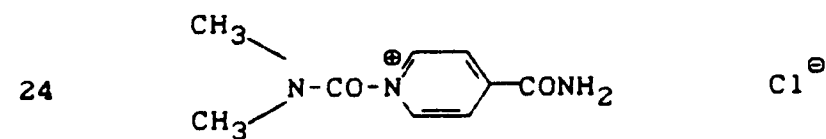
Ö1



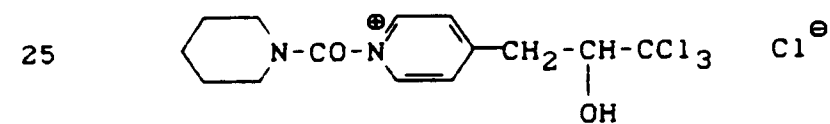
Fp. 109°C



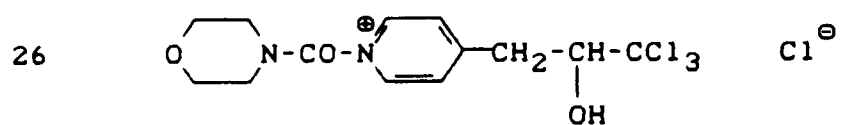
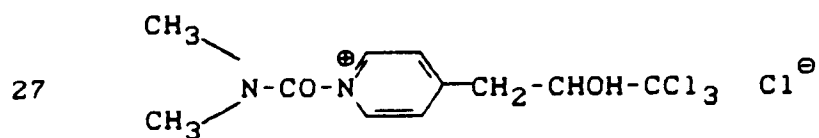
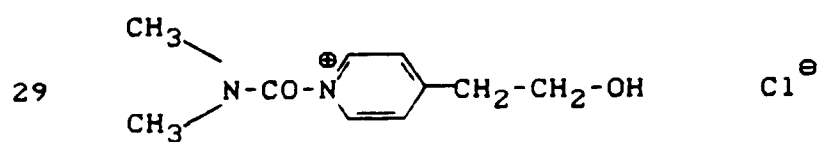
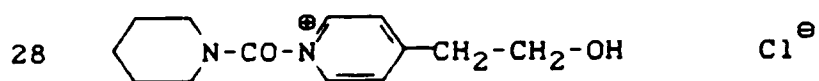
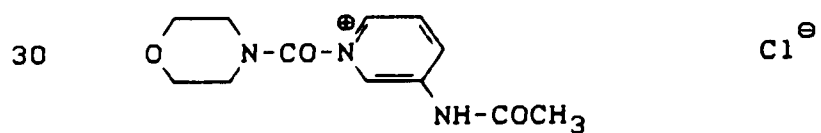
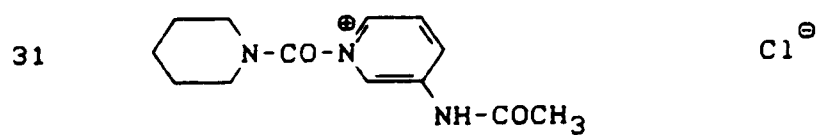
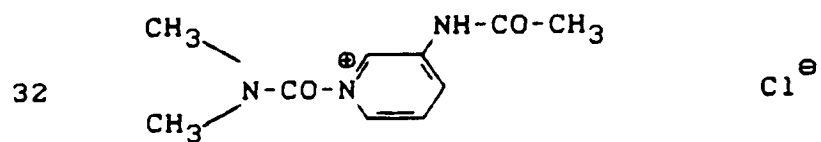
Ö1



Fp. 115°C

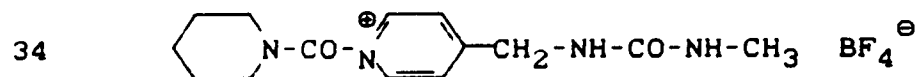


Fp. 154°C

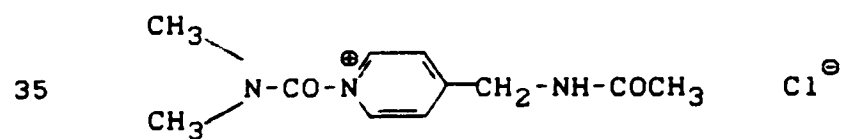
Fp. 140°C Fp. 115°C Fp. 140°C Fp. $118-120^{\circ}\text{C}$ Fp. 90°C Fp. 210°C



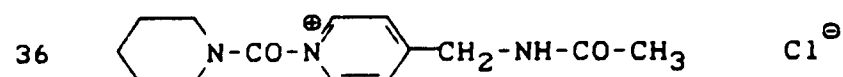
Ö1



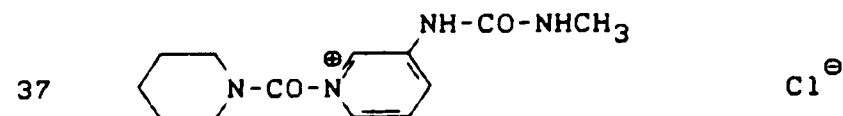
Ö1



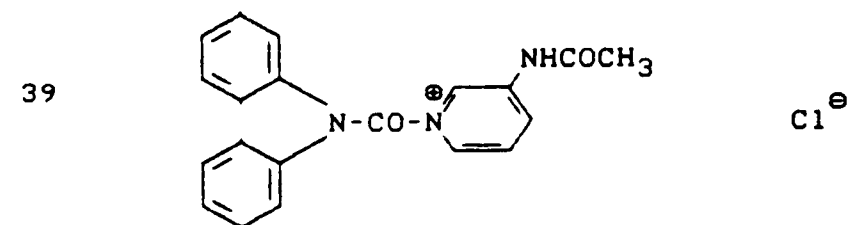
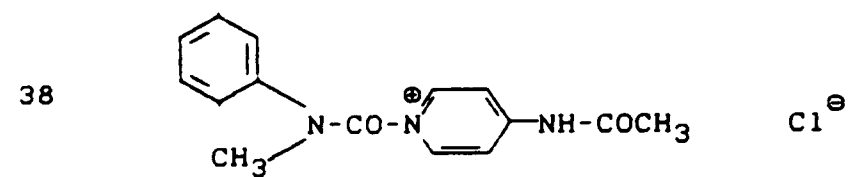
Ö1

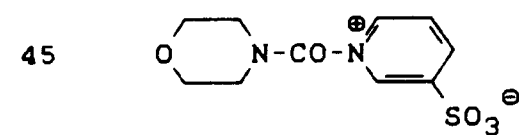
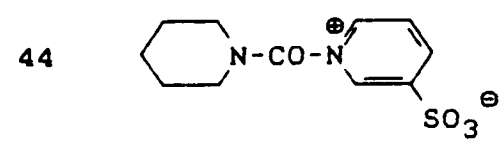
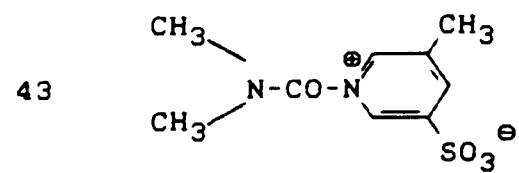
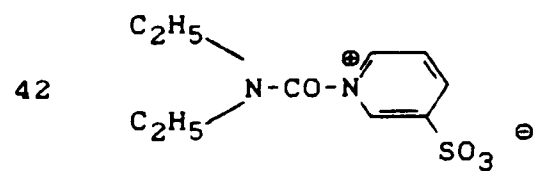
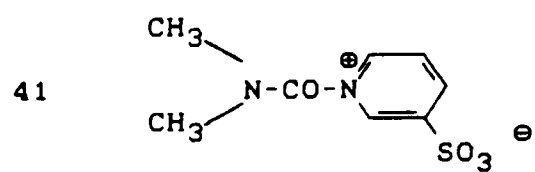
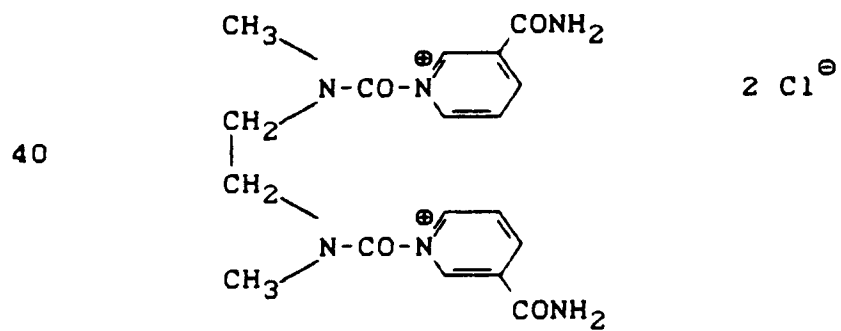


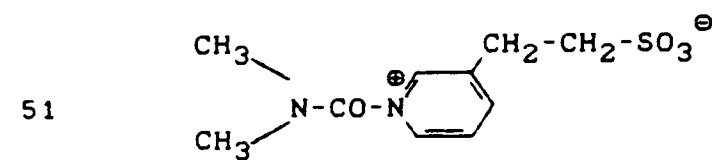
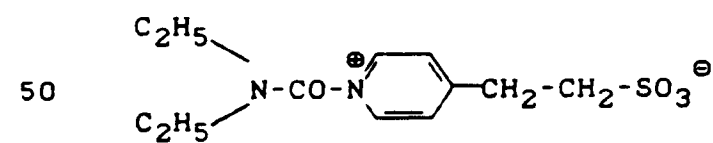
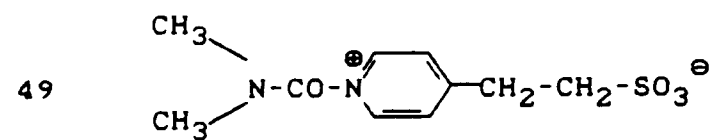
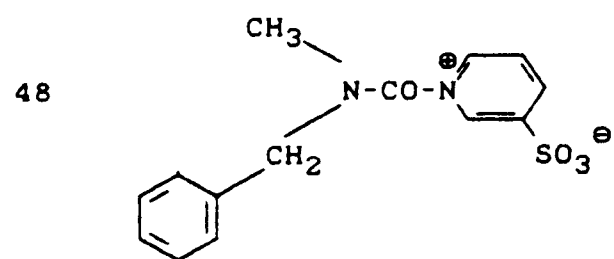
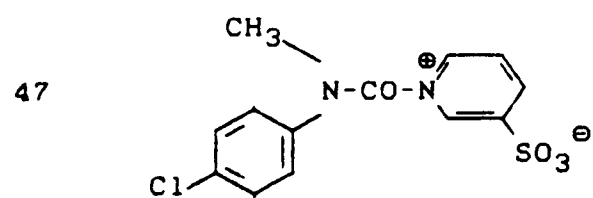
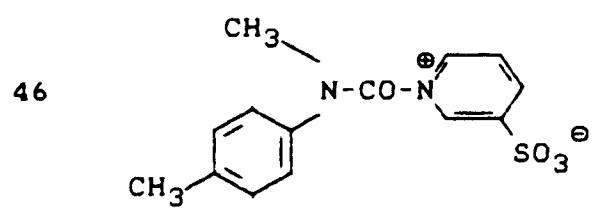
Ö1



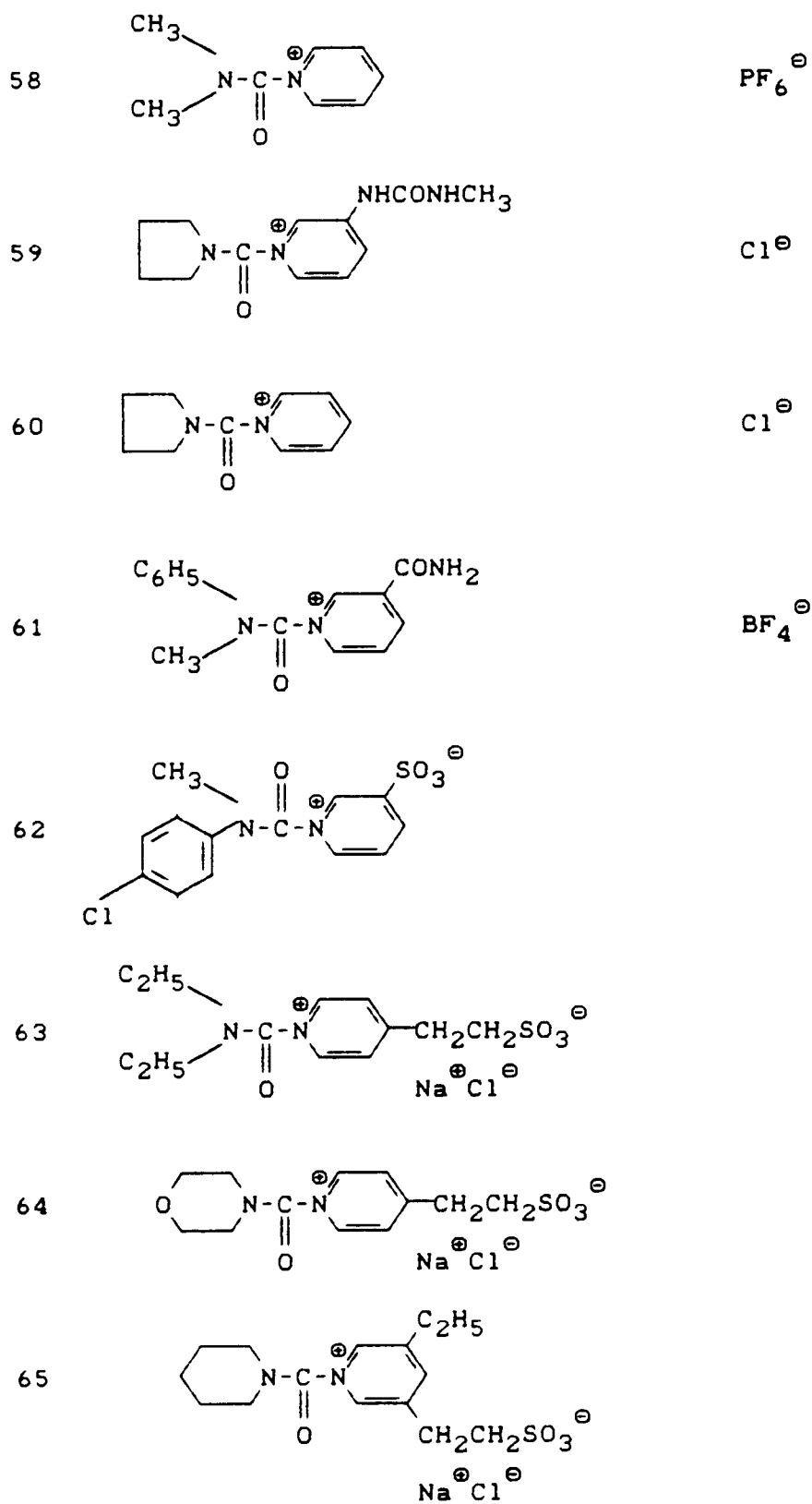
Fp. 60-65° C







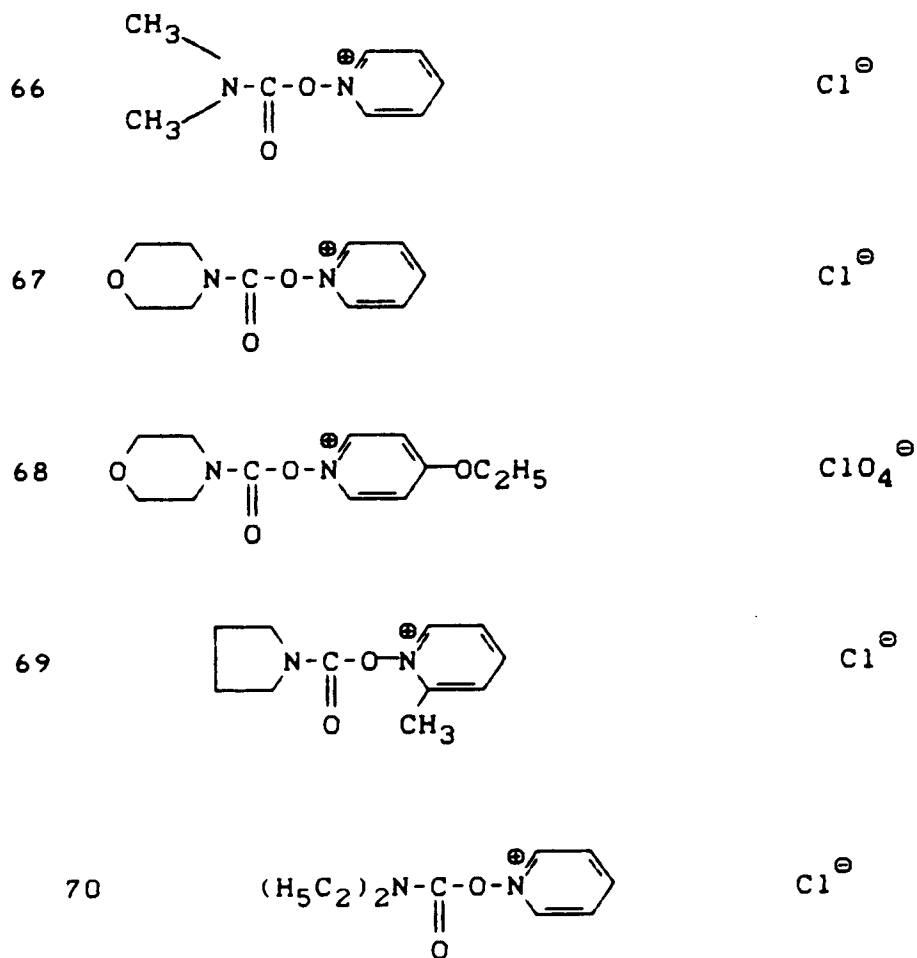




Die Verbindungen sind in einfacher und aus der Literatur bekannter Weise darstellbar. Aus den sekundären Aminen stellt man z.B. mit Phosgen die Carbaminsäurechloride her, die dann unter Lichtabschluß mit aromatischen, heterocyclischen stickstoffhaltigen Verbindungen umgesetzt werden. Die Herstellung der Verbindung 3 wird in den Chemischen Berichten 40, (1907), Seite 1831, beschrieben. Weiterer
 5 Angaben zur Synthese finden sich in DE-OS 2 225 230, DE-OS 2 317 677 und DE-OS 2 439 551.

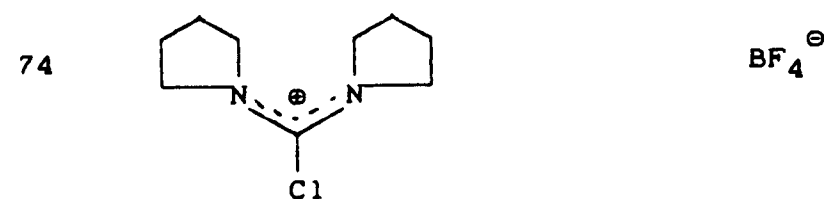
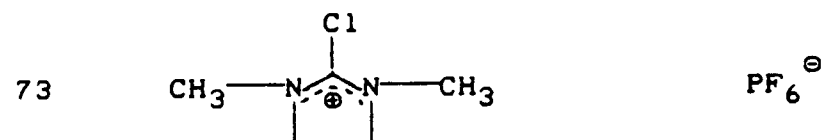
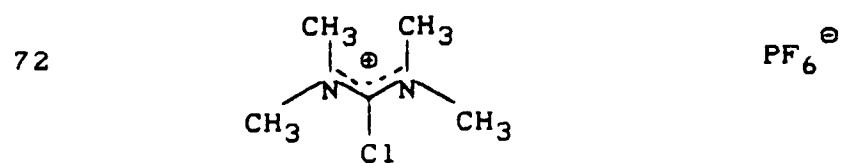
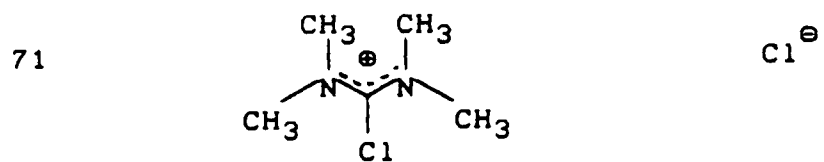
Verbindungen der Formel (b)

Verfahren zur Synthese dieser Verbindungen sind beispielsweise in der DE-A 2 408 814 beschrieben:

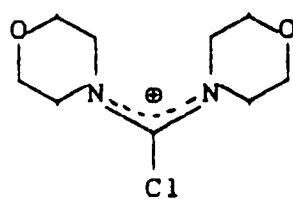


Verbindungen der Formel (c)

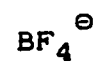
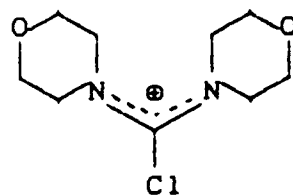
Methoden zur Synthese dieser Verbindungen werden genauer beschrieben in Chemistry Letters (The Chemical Society of Japan), Seite 1891-1894 (1982). Weitere Angaben zur Synthese finden sich auch in der
 5 EP-A-162 308.



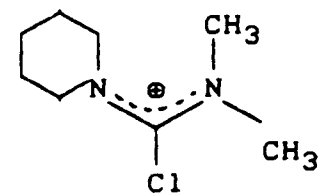
75



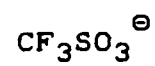
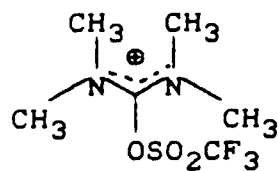
76



77

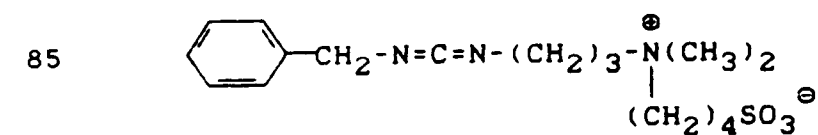
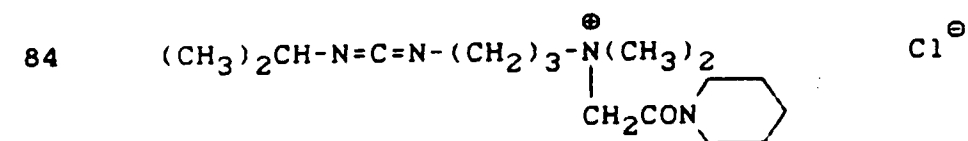
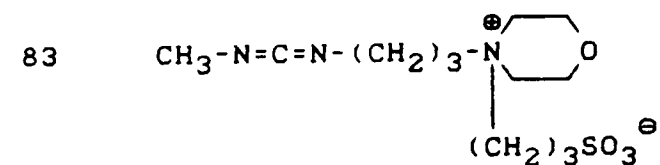
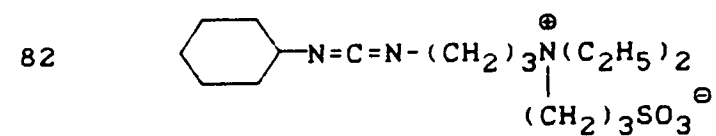
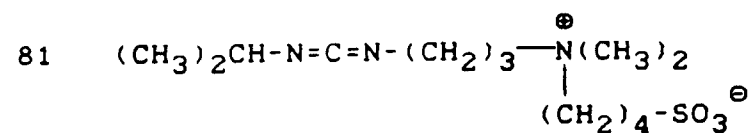
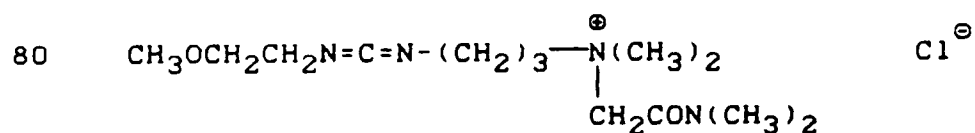
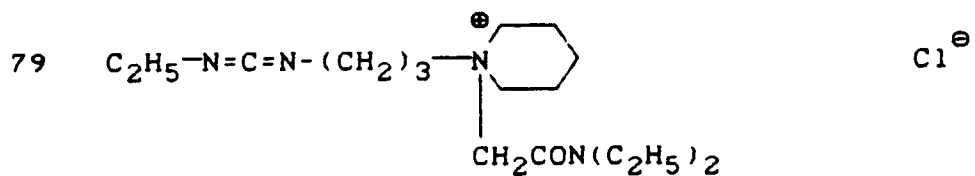


78



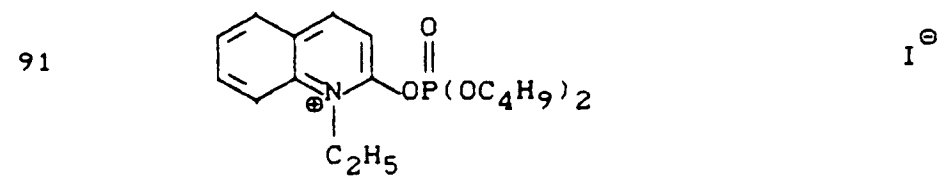
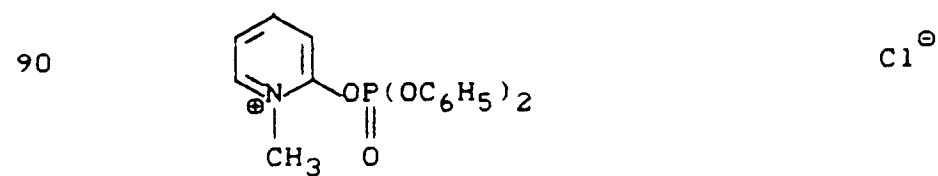
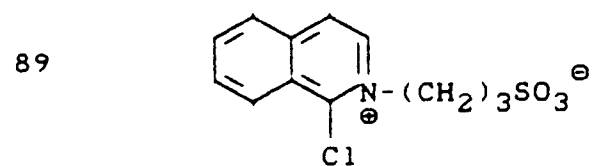
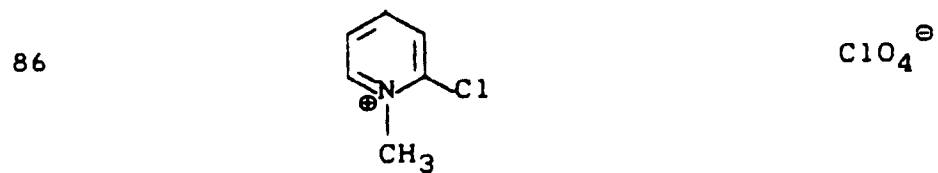
Verbindungen der Formel (d)

Methoden zur Synthese dieser Verbindungen werden genauer beschrieben in den JP-OS'en 126 125/76 und 48 311/77.



Verbindungen der Formel (a)

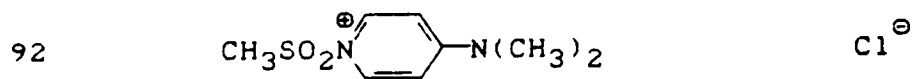
Methoden zur Synthese dieser Verbindungen werden genauer beschrieben in den JP-OS'en 44 140/82 und 46 538/82 und der JP-PS 50 669/83.



Verbindungen der Formel (f)

Methode zur Synthese dieser Verbindungen werden genauer beschrieben in der JP-OS 54 427/77.

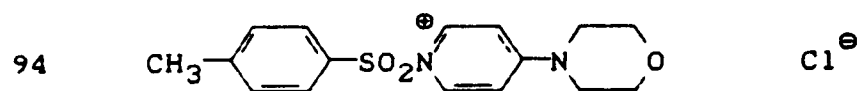
5



10



15



20

25

30

35

40

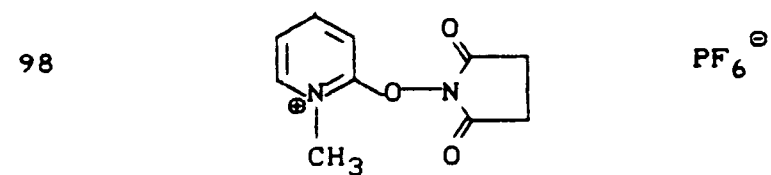
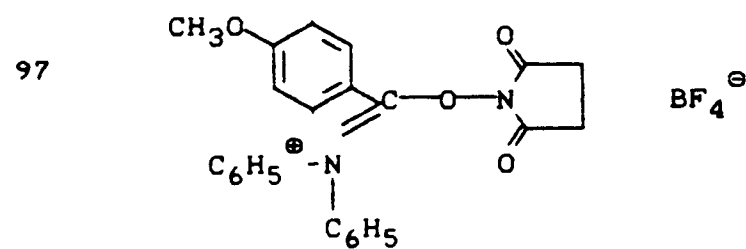
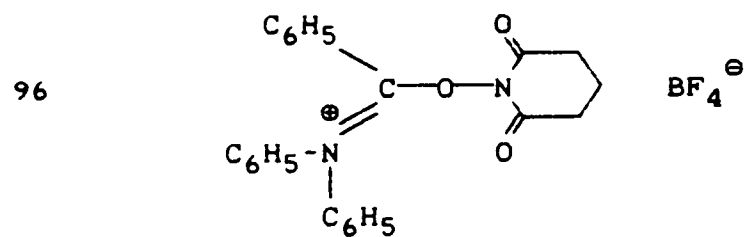
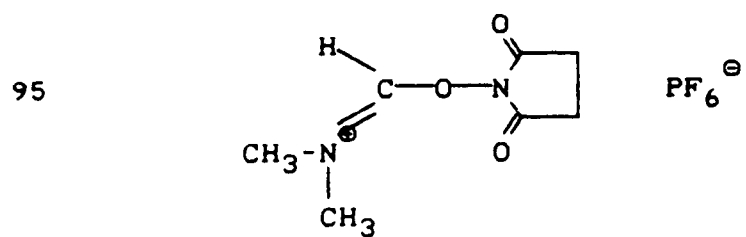
45

50

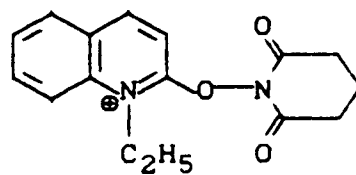
55

Verbindungen der Formel (g)

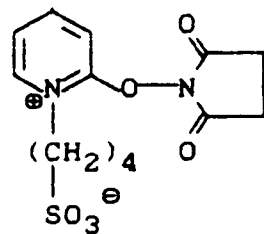
Die Synthese dieser Verbindungen ist in US-PS 4 612 280 beschrieben.



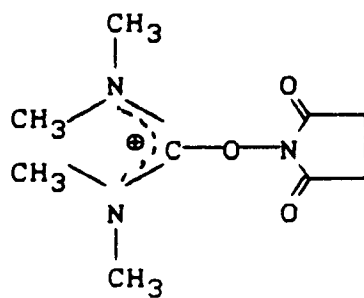
99



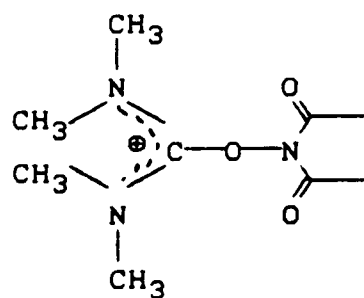
100



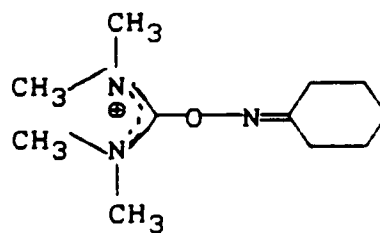
101



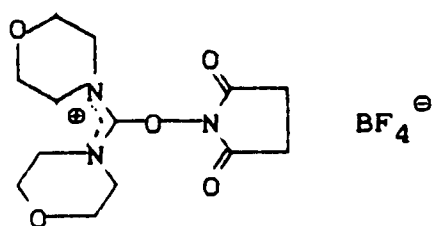
102



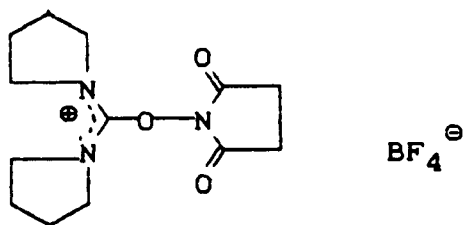
103



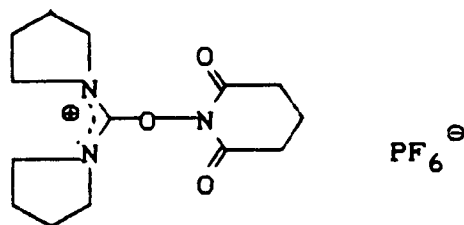
104



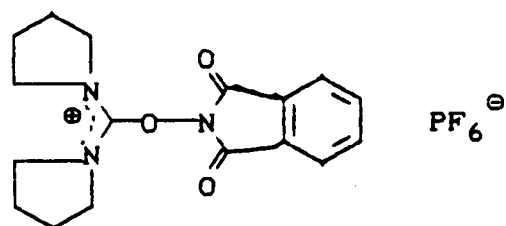
105



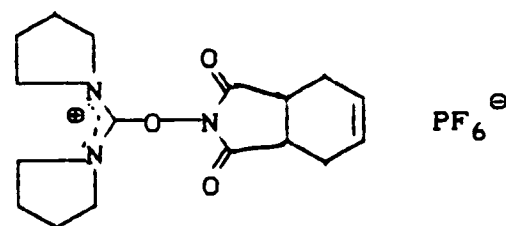
106



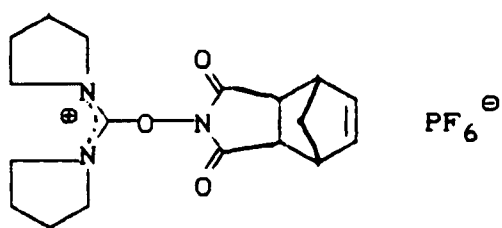
107



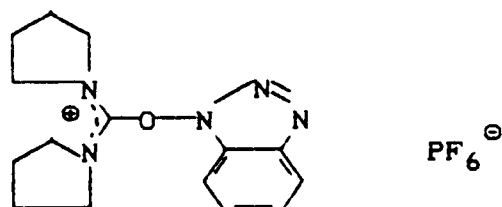
108



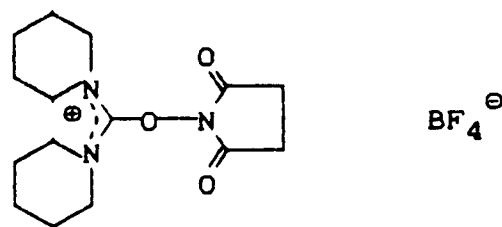
109



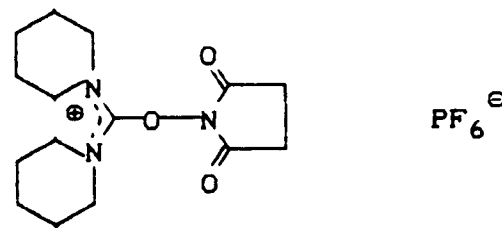
110



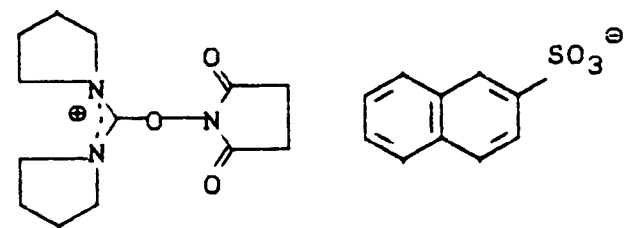
111



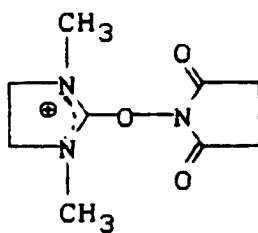
112



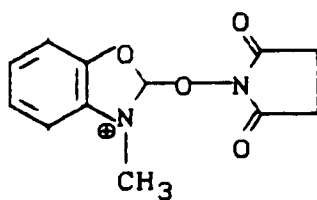
113



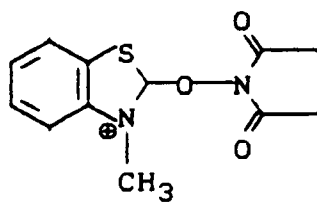
114



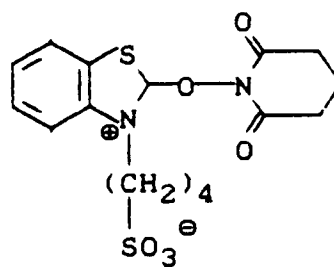
115



116



117



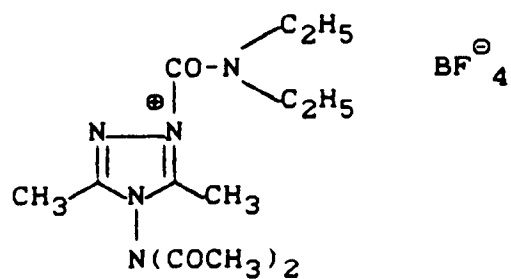
Verbindungen der Formeln (h)

Die Herstellung dieser Verbindungen ist in der DD 232 564 A 1 beschrieben.

5

10

118



15

20

25

30

35

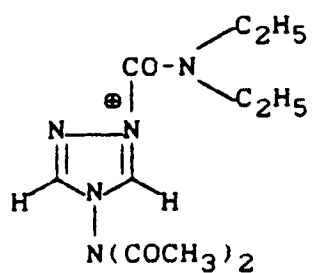
40

45

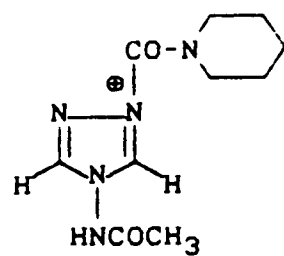
50

55

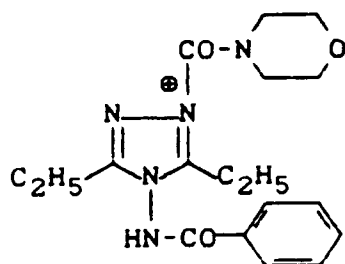
119

 Cl^\ominus

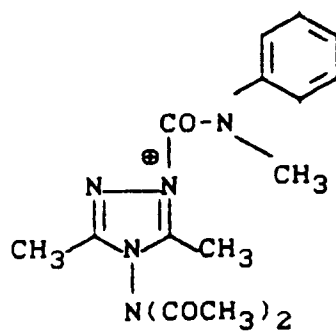
120

 ClO_4^\ominus

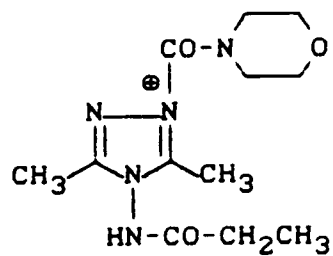
121

 BF_4^\ominus

122

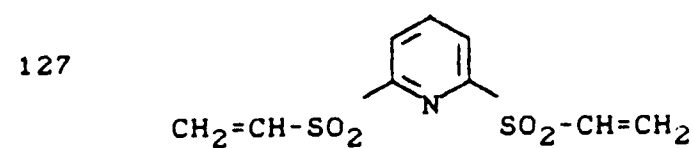
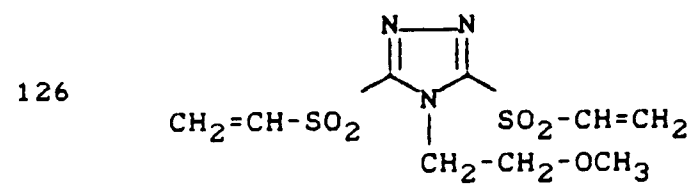
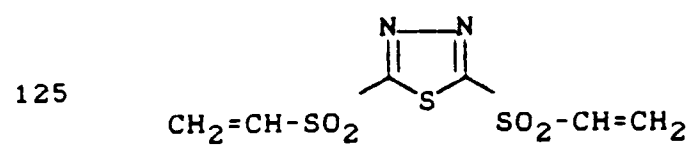
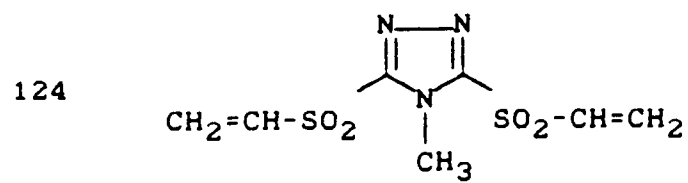
 BF_4^\ominus

123

 BF_4^\ominus

Verbindungen der Formel (i)

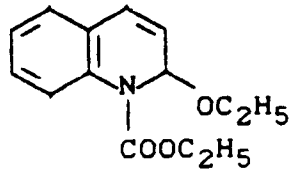
Methoden zur Herstellung dieser Verbindungen sind in DE-OS 35 23 360 beschrieben.



Weitere geeignete Soforthärtungsmittel entsprechen folgenden Formeln

5

128



10

15

20

25

30

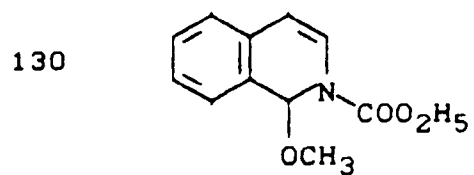
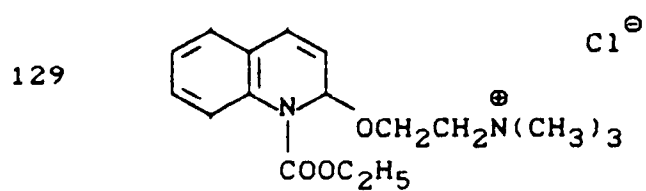
35

40

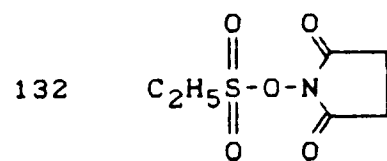
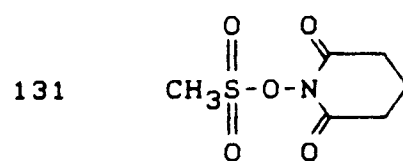
45

50

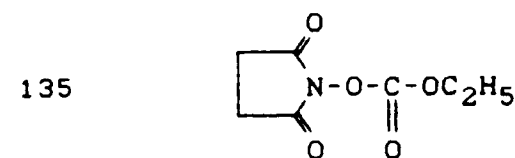
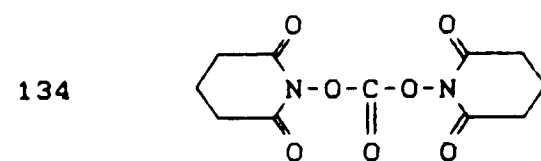
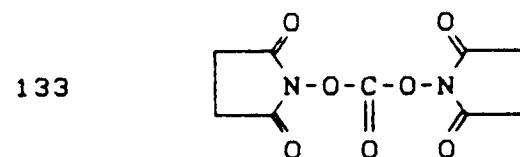
55



(JP-OS 38 540/75)

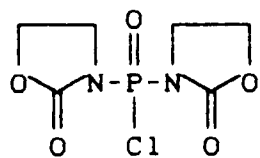


(JP-OS 93 470/77)

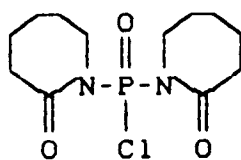


(JP-OS 43 353/81)

136

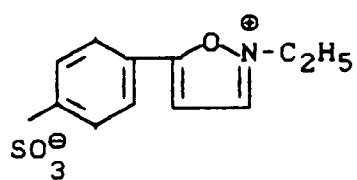


137

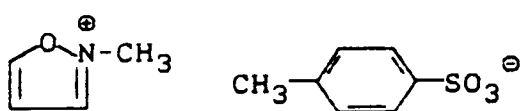


(JP 113 929/83)

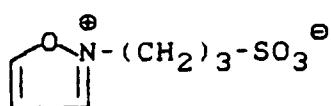
138



139

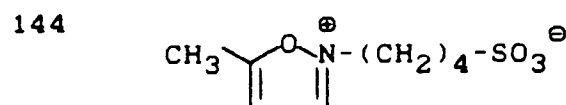
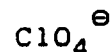
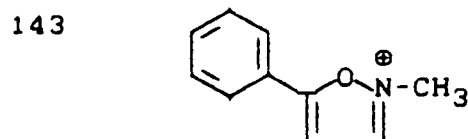
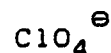
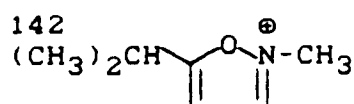


140



141





(US-PS 3 321 313)

Die Verbindungen (a) sind besonders bevorzugt.

Das verwendete zu härtende Bindemittel in den Schichten, die dem erfindungsgemäßen Härtungsverfahren unterworfen werden, ist ein proteinartiges Bindemittel, das freie Aminogruppen und freie Carboxylgruppen enthält. Gelatine ist ein bevorzugtes Beispiel. In fotografischen Aufzeichnungsmaterialien wird hauptsächlich Gelatine als Bindemittel für die lichtempfindlichen Substanzen, die farbgebenden Verbindungen und gegebenenfalls weitere Zusätze verwendet. Häufig weisen solche Aufzeichnungsmaterialien eine Vielzahl verschiedener Schichten auf. Die Härtung mittels Soforthärter wird meist in der Weise durchgeführt, daß das Soforthärtungsmittel im Überschuß als letzte Schicht auf die zu härtenden Schichten aufgetragen wird, wobei der Härtungsbeschichtungslösung weitere Substanzen, wie UV-Absorber, Antistatika, Mattierungsmittel und polymere organische Teilchen zugesetzt werden können.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird gleichzeitig mit dem Auftragen der Härtungsbeschichtungslösung oder im Anschluß daran mindestens eine weitere Bindemittelschicht aufgetragen, die kein Soforthärtungsmittel enthält, aber Zusätze enthalten kann, die üblicherweise der obersten Schutzschicht eines fotografischen Aufzeichnungsmaterials zugesetzt werden.

Das Auftragen des aus Soforthärtungsmittel enthaltenden Schichten und mindestens einer weiteren Bindemittelschicht bestehenden Härtungsbegusses kann gleichzeitig oder kurz nacheinander mittels Kaskaden- oder Vorhanggießen erfolgen. Die Gießtemperatur kann dabei in weiten Bereichen variiert werden, z. B. zwischen 45 und 5°C vorzugsweise zwischen 38 und 18°C. Bei Anwendung von wenig Bindemittel kann die Gießtemperatur unterhalb von 25°C liegen.

Die Aufteilung der Schichtzusätze erfolgt in der Weise, daß das Soforthärtungsmittel mit der unteren Teilschicht und die Hauptmenge des Bindemittels bevorzugt mit der oder den oberen Teilschichten aufgebracht werden. Die Gesamtschichtdicke des Härtungsbegusses liegt beispielsweise zwischen 0,2 und 2,5 µm. Weitere Zusätze wie UV-Absorber, Farbkorrekturfarbstoffe, Antistatika und anorganische oder organische feste Teilchen, die beispielsweise als Mattierungsmittel oder Abstandshalter verwendet werden, können der äußersten soforthärtungsmittelfreien Teilschicht des doppel- oder mehrschichtigen Härtungsbegusses zugesetzt werden; sie können aber auch je nach Funktion ganz oder teilweise in der unteren soforthärtungsmittelhaltigen Teilschicht des Härtungsbegusses enthalten sein. Geeignete UV-Absorber sind beispielsweise in US-A-3 253 921, DE-C-20 36 719 und EP-A-0 057 160 beschrieben.

Als anorganische feste Teilchen, die in eine der Teilschichten des erfindungsgemäßen mehrschichtigen Härtungsbegusses eingearbeitet werden können, eignet sich beispielsweise Siliziumdioxid, Magnesiumdioxid, Titandioxid und Calciumcarbonat. Solche Materialien werden vielfach verwendet um die äußersten Schichten von fotografischen Aufzeichnungsmaterialien zu mattieren und auf diese Weise ihre Klebrigkeit zu vermindern. Auch feste Teilchen organischer Natur, die alkalilöslich oder alkaliunlöslich sein können, eignen sich für diesen Zweck. Durch solche Teilchen, auch als Abstandshalter bezeichnet, wird in der Regel die Oberfläche aufgeraut, so daß hierdurch die Oberflächeneigenschaften, insbesondere die Haft- bzw. Gleiteigenschaften modifiziert werden können. Polymethylmethacrylat ist etwa ein Beispiel für alkaliunlösliche Abstandshalter. Alkalilösliche Abstandshalter sind beispielsweise in DE-A-34 24 893 beschrieben. Auch

teilchenförmige organische Polymere mit reaktiven Gruppen, insbesondere solchen reaktiven Gruppen, die mit dem Bindemittel reagieren, wie beispielsweise in DE-A-35 44 212 beschrieben, können als sogenannte Hartmacher einer oder mehreren Teilschichten des erfindungsgemäßen mehrschichtigen Härtingsbegusses zugefügt werden.

Der mehrschichtige Härtingsbeguß wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auf die zu härtenden Bindemittelschichten, insbesondere Gelatineschichten aufgegossen. Die Menge des in der einen Teilschicht enthaltenen Soforthärtungsmittels soll dabei so bemessen sein, daß sie für die Härtung der überschichteten Schichten einschließlich der kein Soforthärtungsmittel enthaltenden Teilschichten des Härtingsbegusses ausreicht. Um der Gießlösung für die Soforthärtungsmittelhaltige Teilschicht, die vergleichsweise wenig Bindemittel enthält, die erforderliche Gießviskosität zu verleihen, ist es zweckmäßig, ihr Verdickungsmittel wie Polystyrolsulfonsäure oder Hydroxyethylcellulose zuzusetzen.

Die zu härtenden Bindemittelschichten können Reagentien, insbesondere Farbreagentien für analytische und diagnostische Zwecke enthalten, mit denen beispielsweise bestimmte Stoffe in menschlichen oder tierischen Körperflüssigkeiten rasch nachgewiesen werden können.

Bei fotografischen, insbesondere farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien, auf die das Verfahren der vorliegenden Erfindung mit Vorteil angewendet werden kann, handelt es sich bevorzugt um mehrschichtige Materialien, die mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten oder Emulsionsschichteneinheiten mit unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit aufweisen. Als Emulsionsschichteneinheiten werden dabei Lamine von 2 oder mehr Silberhalogenidemulsionsschichten gleicher Spektralempfindlichkeit verstanden. Schichten gleicher Spektralempfindlichkeit müssen aber nicht notwendigerweise benachbart zueinander angeordnet sein, sondern können auch durch andere Schichten, insbesondere auch durch Schichten anderer Spektralempfindlichkeit voneinander getrennt sein. Das Bindemittel in diesen Schichten ist in der Regel ein proteinartiges Bindemittel mit freien Carboxylgruppen und freien Aminogruppen, bevorzugt Gelatine. Das Schichtbindemittel kann aber neben dem proteinartigen Bindemittel bis zu 50 Gew.-% nicht proteinartige Bindemittel wie Polyvinylalkohol, N-Vinylpyrrolidon, Polyacrylsäure und deren Derivate, insbesondere Mischpolymerisate, oder Cellulosederivate enthalten.

In farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien ist jeder der genannten lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten bzw. Emulsionsschichteneinheiten mindestens eine farbgebende Verbindung, in der Regel ein Farbkuppler, zugeordnet, die mit Farbwentwickleroxidaionsprodukt unter Bildung eines nichtdiffundierenden oder zeitlich oder örtlich beschränkt diffusionsfähigen Farbstoffes zu reagieren vermag. Zweckmäßigerweise sind die Farbkuppler nichtdiffundierend und in der lichtempfindlichen Schicht selbst oder in enger Nachbarschaft hierzu untergebracht. Die den zwei oder mehr Teilschichten einer Emulsionsschichteneinheit zugeordneten Farbkuppler brauchen nicht notwendigerweise identisch zu sein. Sie sollen lediglich bei der Farbentwicklung die gleiche Farbe ergeben, normalerweise eine Farbe, die komplementär ist zu der Farbe des Lichtes, gegen das die lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten empfindlich sind.

Den rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist folglich mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes zugeordnet, in der Regel ein Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp. Besonders hervorzuheben sind beispielsweise Blaugrünkuppler, wie sie beschrieben sind in US-A-2 474 293, US-A-2 367 531, US-A-2 895 826, US-A-3 772 002, EP-A-0 028 099, EP-A-0 112 514.

Den gründerempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist in der Regel mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes zugeordnet, wobei üblicherweise Farbkuppler vom Typ des 5-Pyrazolons oder des Indazolons Verwendung finden. Weiter kommen als Purpurkuppler auch Cyanacetylverbindungen, Oxazolone, und Pyrazoloazole in Frage. Besonders hervorzuheben sind beispielsweise Purpurkuppler, wie sie beschrieben sind in US-A-2 600 788, US-A-4 383 027, DE-A-1 547 803, DE-A-1 810 464, DE-A-24 08 665, DE-A-32 26 163.

Den blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten schließlich ist normalerweise mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes zugeordnet, in der Regel ein Farbkuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung. Besonders hervorzuheben sind beispielsweise Gelbkuppler, wie sie beschrieben sind in US-A-3 408 194, US-A-3 933 501, DE-A-23 29 587, DE-A-24 56 976.

Farbkuppler dieser Arten sind in großer Zahl bekannt und in einer Vielzahl von Patentschriften beschrieben. Beispielhaft sei hier ferner auf die Veröffentlichungen "Farbkuppler" von W. Pelz, "Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa, Leverkusen/München", Band III (1961) S. 111, und von K. Venkataraman in "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. 4., 341 bis 387, Academic Press (1971), verwiesen.

Bei den Farbkupplern kann es sich um 4-Äquivalentkuppler, aber auch um 2-Äquivalentkuppler handeln. Letztere leiten sich bekanntlich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab, daß sie in der Kupplungsstelle einen Substituenten enthalten, der bei der Kupplung abgespalten wird. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind sowohl solche zu rechnen, die praktisch farblos sind, als auch solche, die eine intensive Eigenfarbe aufweisen, die bei der Farbkupplung verschwindet bzw. durch die Farbe des erzeugten Bildfarbstoffes ersetzt wird (Maskenkuppler). Zu den 2-Äquivalentkupplern sind im Prinzip auch die bekannten Weißkuppler zu rechnen, die jedoch bei Reaktion mit Farbentwickleroxida-
 5 tionsprodukten im wesentlichen farblose Produkte ergeben. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind ferner solche Kuppler zu rechnen, die in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Rest enthalten, der bei Reaktion mit Farbentwickleroxida-
 10 tionsprodukten in Freiheit gesetzt wird und dabei entweder direkt oder nachdem aus dem primär abgespaltenen Rest eine oder mehrere weitere Gruppen abgespalten worden sind (z.B. DE-A-27 03 145, DE-A-28 55 697, DE-A-31 05 026, DE-A-33 19 428), eine bestimmte erwünschte fotografische Wirksamkeit entfaltet, z.B. als Entwicklungsinhibitor oder -accelerator. Beispiele für solche 2-Äquivalentkuppler sind die bekannten DIR-Kuppler wie auch DAR- bzw. FAR-Kuppler.

15 Geeignete DIR-Kuppler sind beispielsweise beschrieben in GB-A-953 454, DE-A-1 800 420, DE-A-20 15 867, DE-A-24 14 006, DE-A-28 42 063, DE-A-34 27 235.

Geeignete DAR- bzw. FAR-Kuppler sind beispielsweise beschrieben in DE-A-32 09 110, EP-A-0 089 834, EP-A-0 117 511, EP-A-0 118 087.

Da bei den DIR-, DAR- bzw. FAR-Kupplern hauptsächlich die Wirksamkeit des bei der Kupplung freigesetzten Restes erwünscht ist und es weniger auf die farbbildenden Eigenschaften dieser Kuppler ankommt, sind auch solche DIR-, DAR- bzw. FAR-Kuppler geeignet, die bei der Kupplung im wesentlichen farblose Produkte ergeben wie beispielsweise beschrieben in DE-A-1 547 640.

Der abspaltbare Rest kann auch ein Ballastrest sein, so daß bei der Reaktion mit Farbentwickleroxida-
 20 tionsprodukten Kupplungsprodukte z.B. Farbstoffe erhalten werden können, die diffusionsfähig sind oder
 25 zumindest eine schwache bzw. eingeschränkte Beweglichkeit aufweisen wie beispielsweise in US-A-4 420 556 beschrieben.

Hochmolekulare Farbkuppler sind beispielsweise beschrieben in DE-C-1 297 417, DE-A-24 07 569, DE-A-31 48 125, DE-A-32 17 200, DE-A-33 20 079, DE-A-33 24 932, DE-A-33 31 743, DE-A-33 40 376, EP-A-0 027 284, US-A-4 080 211. Die hochmolekularen Farbkuppler werden in der Regel durch Polymerisation von
 30 ethylenisch ungesättigten monomeren Farbkupplern hergestellt. Sie können aber auch durch Polyaddition oder Polykondensation erhalten werden.

Über die genannten Bestandteile hinaus können die Schichten des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu härtenden farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials weitere Zusätze enthalten, zum Beispiel Antioxidantien, farbstoffstabilisierende Mittel und Mittel zur Beeinflussung der mechanischen und elektrosta-
 35 tischen Eigenschaften. Um die nachteilige Einwirkung von UV-Licht auf die mit dem erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial hergestellten Farbbilder zu vermindern oder zu vermeiden, können auch die zu härtenden Schichten UV-Licht absorbierende Verbindungen enthalten.

Beispiel 1

40 Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für die Colornegativentwicklung wurde hergestellt, indem auf einen transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben. Alle Silberhalogenidemulsionen
 45 waren pro 100 g AgNO₃ mit 0,5 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden stabilisiert.

Schicht 1 (Antihaloschicht)

Schwarzes kolloidales Silbersol mit
 0,5 g Ag, 0,2 g Octylhydrochinon und 15 g Gelatine.

Schicht 2 (Zwischenschicht)

1,0 g Gelatine
 0,05 Octylhydrochinon

Schicht 3 (1. rotsensibilisierte Schicht)

rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion aus 3,5 g AgNO₃, mit
 1,7 g Gelatine und 0,7 g eines Gemisches verschiedener Kuppler zur Erzeugung eines
 55 blaugrünen Teilfarben bildes*)

Schicht 4 (2. rotsensibilisierte Schicht)

*) emulgiert mit Trikresylphosphat im Gewichtsverhältnis 1:1.

		rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion aus 2,0 g AgNO ₃ , mit
		2,0 g Gelatine und
		0,2 g eines Blaugrünkupplers*)
5	Schicht 5	(Zwischenschicht)
		0,7 g Gelatine und
		0,09 g 2,5-Diisooctylhydrochinon
	Schicht 6	(1. grünsensibilisierte Schicht)
		grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion aus 2,2 g AgNO ₃ , mit
		1,7 g Gelatine und
10		0,5 g eines Gemisches mehrerer Kuppler zur Erzeugung eines purpurnen
		Teilfarbenbildes*)
	Schicht 7	(2. grünsensibilisierte Schicht)
		grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion
		aus 1,5 g AgNO ₃ , mit
15		1,7 Gelatine und 0,2 g eines Purpurkupplers*)
	Schicht 8	(Zwischenschicht)
		0,5 g Gelatine und
		0,06 g 2,5-Diisooctylhydrochinon
	Schicht 9	(Gelbfilterschicht)
20		gelbes kolloidales Silbersol mit
		0,1 g Ag
		0,35 g Gelatine und
		0,2 g Verbindung WM-1
	Schicht 10	(1. blauempfindliche Schicht)
25		Silberbromidiodidemulsion
		aus 0,6 g AgNO ₃ , mit
		1,4 g Gelatine und 0,85 g eines Gemisches verschiedener Kuppler zur Erzeugung des
		gelben Teilfarbenbildes*)
	Schicht 11	(2. blauempfindliche Schicht)
30		Silberbromidiodidemulsion
		aus 1,0 g AgNO ₃ mit
		0,6 Gelatine und 0,3 g des Gelbkupplergemisches aus Schicht 10
	Schicht 12	(UV-Absorberschicht)
		1,5 g Gelatine und
35		0,8 g Verbindung UV-1
	Schicht 13	(Zwischenschicht)
		0,9 g Gelatine
		0,45 g Verbindung WM-1
	Die Gesamtschichtdicke aller aufgetragenen Schichten betrug 24,3 µm.	
40	Der beschriebene Schichtaufbau (Schichten 1 - 13) wurde durch Überschichten wie folgt gehärtet:	

Material 1 (gemäß der Erfindung)

	Schicht 14	(Härtungsschicht)
45		0,150 g Gelatine
		0,024 g Verbindung VI - 1
		0,700 g Soforthärtungsmittel 55
	Schicht 15	(Schutzschicht)
		0,17 g Gelatine
50		0,025 g Verbindung VI - 1
		0,150 g Verbindung HM - 1
		0,150 g Hydroxypropylmethylcellulosehexahydrophthalat
		0,065 g Dimethylpolysiloxan

55

*) emulgiert mit Trikresylophosphat im Gewichtsverhältnis 1:1,

Material 2 (gemäß der Erfindung)

wie Material 1, jedoch mit folgender

5	Schicht 15	(Schutzschicht)
		0,170 g Gelatine
		0,025 g Verbindung VI - 1
		0,152 g Polymethylmethacrylat
		0,150 g Hydroxypropylmethylcellulosehexahydrophthalat
10		0,065 g Dimethylpolysiloxan

Material 3 (nicht erfindungsgemäß)

	Schicht 14	(Härtungsschutzschicht)
15		0,200 g Gelatine
		0,150 g Verbindung HM - 1
		0,150 g Hydroxypropylmethylcellulosehexahydrophthalat
		0,024 g Verbindung VI - 1
		0,060 g Dimethylpolysiloxan
20		0,700 g Soforthärtungsmittel 55

Material 4 (nicht erfindungsgemäß)

	Schicht 14	(Härtungsschutzschicht)
25		0,200 g Gelatine
		0,152 g Polymethylmethacrylat
		0,150 g Hydroxypropylmethylcellulosehexahydrophthalat
		0,025 g Verbindung VI - 1
		0,063 g Dimethylpolysiloxan
30		0,700 g Soforthärtungsmittel 55

35

40

45

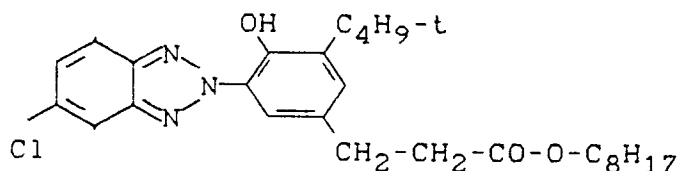
50

55

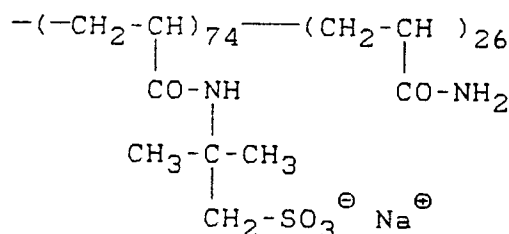
Folgende Verbindungen wurden verwendet

WM - 1 handelsübliche wäßrige Dispersion eines anionisch modifizierten Polyurethans, Impranil®
DLN-Dispersion
(Handelsprodukt der BAYER AG, Leverkusen)

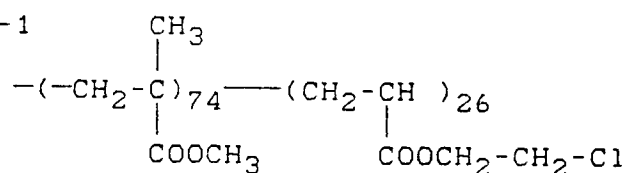
UV - 1



VI - 1



HM - 1



Nach dem Trocknen wurde die Naßkratzfestigkeit, die Parallelbruchfestigkeit, der Reibwert und das Drehmoment bestimmt. Zur Bestimmung der Naßkratzfestigkeit wurde eine Metallschleife definierter Größe über die nasse Schicht geführt und mit zunehmendem Gewicht belastet. Die Naßkratzfestigkeit wird durch das Gewicht [N] angegeben, bei dem die Schleife eine sichtbare Kratzspur auf der Schicht hinterläßt. Ein hohes Gewicht entspricht einer hohen Naßkratzfestigkeit. Die Messung wurde durchgeführt mit einer Probe des jeweiligen Materials die zuvor bei 38° C 5 min. in Wasser mit einer Härte von 10° DH gequollen war.

Die Parallelbruchfestigkeit wurde durch die Parameter Bruchdurchmesser [mm] und Bruchkraft [N] charakterisiert. Hierbei wurde ein 35 mm breiter Streifen des betreffenden Materials, der längs einer Querlinie perforiert war, zu einer Schleife geformt und diese zwischen zwei parallelen, einander stetig annähernden Backen zusammengepreßt. Bruchdurchmesser ist der Abstand der beiden Backen und Bruchkraft ist die Kraft, mit der die beiden Backen auf die Schleife einwirken, und zwar in dem Moment, wo die Schleife entlang der Perforationslinie bricht. Die Methode ist beschrieben in Research Disclosure 25254 (April 1985).

Der Reibwert (Reibwert = Zugkraft/Normalkraft x 100) ist ein Maß für die Haftreibung, wenn das Material mit der Beschichtungsseite unter der Einwirkung einer Zugkraft über eine Oberfläche aus V2A-Stahl (V2A/S) bzw. über die Rückseite des gleichen Material (R/S) zu gleiten beginnt.

Das Umspuldrehmoment [mN • cm] bei Vor- und Rücktransport wurde wie folgt bestimmt.

Die fertig konfektionierten Filme wurden in der Patrone ohne Umdose 7 d an das Prüfklima (35° C, 90 % r.F.) angeglichen, danach in eine Orthomat-Kassette der Firma Leitz eingelegt und im Sekundenrhythmus um je eine Kleinbildlänge weitertransportiert. Das für den Transport benötigte Drehmoment, von dem der Beitrag für die Reibung der Kassettenmechanik subtrahiert wurde, wird als Maßgröße für den Vortransport

angegeben. Sofort nach Beendigung des Vortransportes wurde der Film innerhalb 7 s rücktransportiert. Als Maßgröße für den Rücktransport wird das Drehmoment von Anfang des Transportes und das maximal auftretende Drehmoment am Ende des Transportes gemessen und angegeben.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 (siehe Beispiel 2) zusammen gestellt.

5

Beispiel 2

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für die Umkehrfarbentwicklung wurde hergestellt, indem auf einen transparenten Schichträger aus Cellulosetriacetat die folgenden Schichten in der angegebenen
10 Reinhenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben. Alle Silberhalogenidemulsionen waren pro 100 g AgNO₃ mit 0,5 g 4-Hydroxy-6-methoxy-1,3,3a,7-tetraazainden stabilisiert.

15	Schicht 1	(Antihaloschicht) Schwarzes kolloidales Silbersol mit 0,5 g Ag 1,5 g Gelatine.
	Schicht 2	(Zwischenschicht) 0,9 g Gelatine 0,33 g AgNO ₃ (Mikrat) 0,33 Octylhydrochinon
20	Schicht 3	(1. rotsensibilisierte Schicht) rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (5,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,25 µm) aus 0,98 g AgNO ₃ , mit 0,81 g Gelatine und 0,26 g Kuppler C - 1
25	Schicht 4	(2. rotsensibilisierte Schicht) rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (6,5 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,6 µm) aus 0,85 g AgNO ₃ , mit 0,7 g Gelatine und 0,58 g Kuppler C - 1
30	Schicht 5	(Zwischenschicht) 1,5 g Gelatine 0,2 g Octylhydrochinon 0,4 g Verbindung WM-1
35	Schicht 6	(1. grünsensibilisierte Schicht) grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (4,8 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,28 µm) aus 0,94 g AgNO ₃ , mit 0,77 g Gelatine und 0,30 g Kuppler M - 1
40	Schicht 7	(2. grünsensibilisierte Schicht) grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion (4,3 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,65 µm) aus 0,94 g AgNO ₃ , mit 0,87 Gelatine und 0,64 g Kuppler M - 1
45	Schicht 8	(Zwischenschicht) 0,6 g Gelatine 0,15 g Ethylendiharnstoff 0,08 Verbindung WM - 1
50	Schicht 9	(Gelbfilterschicht) gelbes kolloidales Silbersol mit 0,2 g Ag 0,5 g Gelatine und 0,12 g Verbindung WM - 1
55	Schicht 10	(1. blauempfindliche Schicht) Silberbromidiodidemulsion (4,9 mol-% Iodid; mittlerer Korndurchmesser 0,35 µm) aus 0,76 g AgNO ₃ , mit 0,56 g Gelatine 0,47 g Kuppler Y-1

- Schicht 11 0,4 g Verbindung WM - 1
(2. blauempfindliche Schicht)
Silberbromidioidemulsion (3,3 mol-% Iodid;
mittlerer Korndurchmesser 0,78 μm) aus 1,3 g AgNO_3 , mit
0,76 g Gelatine
1,42 g Kuppler Y-1
0,3 g Verbindung WM - 1
Schicht 12 (UV-Absorberschicht)
1,5 g Gelatine
0,8 g Verbindung UV - 1
Schicht 13 (Zwischenschicht)
0,9 g Gelatine
0,4 g Ethylendiharnstoff

Der beschriebene Schichtaufbau (Schichten 1 - 13) wurde durch Übersichten wie folgt gehärtet:

Material 5 (gemäß der Erfindung)

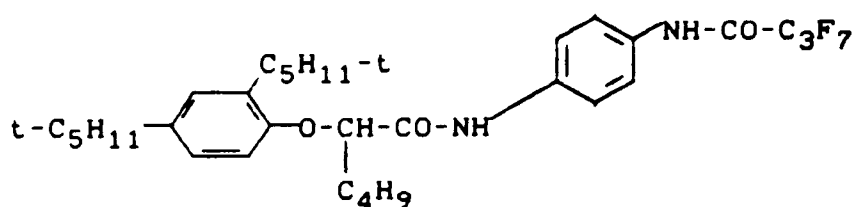
- Schicht 14 (Härtungsschicht)
0,200 g Gelatine
0,020 g Verbindung VI - 1
0,700 g Soforthärtungsmittel 55
Schicht 15 (Schutzschicht)
0,200 g Gelatine
0,020 g Verbindung VI-1
0,150 g Verbindung HM - 1
0,150 g Hydroxypropylmethylcellulosehexahydrophthalat
0,065 g Dimethylpolysiloxan

Material 6 (nicht erfindungsgemäß)

- Schicht 14 (Härtungsschutzschicht)
0,300 g Gelatine
0,150 g Verbindung HM - 1
0,100 g Hydroxypropylmethylcellulosehexahydrophthalat
0,030 g Verbindung VI - 1
0,018 g Dimethylpolysiloxan
0,700 g Soforthärtungsmittel 55

Folgende Verbindungen wurden verwendet:

C - 1



- M-1 Kuppler 7 aus US-A-2 000 788
Y-1 Kuppler 16 aus US-A-3 933 501

Wie in Beispiel 1 wurde die Naßkratzfestigkeit, der Reibwert und das Umspul Drehmoment bestimmt.

Die Ergebnisse sind aus Tabelle 1 zu ersehen.

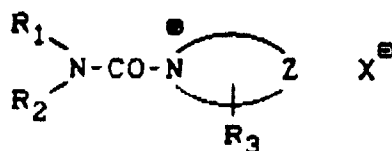
Tabelle 1

Material	Naßkratz- festigkeit [N]	Parallelbruchfestigkeit Bruchdurch- messer [mm]	Bruchkraft [N]	Reibwert V2A/S R/S	Drehmoment [mN·cm]	
					V	R
Beispiel 1	1*	4,8	13	210	1700	1600→3000
	3	4,6	11	280	1900	2350→3700
	2*	4,5	12	310	1950	1850→3300
	4	4,5	11	300	2050	2950→4200
Beispiel 2	5*	5,4	-	190	2950	3350→5900
	6	4,8	-	220	3000	3450→6000

*) gemäß der Erfindung

Patentansprüche

1. Verfahren zur Härtung proteinartige Bindemittel enthaltender Schichten, wobei auf die zu härtenden Schichten ein ein Soforthärtungsmittel enthaltender Härtungsbeguß aufgetragen wird, dadurch gekennzeichnet, daß auf die zu härtenden Schichten eine untere Schicht, die das Soforthärtungsmittel enthält, und mindestens eine weitere Schicht, die proteinartiges Bindemittel, aber im wesentlichen kein Soforthärtungsmittel enthält, gleichzeitig oder nacheinander aufgetragen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den zu härtenden Schichten um Schichten eines mehrschichtigen fotografischen Aufzeichnungsmaterials handelt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den zu härtenden Schichten um Schichten eines mehrschichtigen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials handelt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den zu härtenden Schichten um Gelatineschichten handelt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Teilschicht des mehrschichtigen Härtungsbegusses anorganische oder organische feste Teilchen enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß die das Soforthärtungsmittel enthaltende Teilschicht des mehrschichtigen Härtungsbegusses mindestens eine viskositäts erhöhende Verbindung enthält.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, daß die soforthärtungsmittelfreien Teilschichten des mehrschichtigen Härtungsbegusses vor dem Eintrocknen der das Soforthärtungsmittel enthaltenden Teilschicht auf jene aufgetragen wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilschichten des mehrschichtigen Härtungsbegusses gleichzeitig auf die zu härtenden Schichten aufgetragen werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-8, dadurch gekennzeichnet, daß das Soforthärtungsmittel der folgenden Formel verwendet wird:

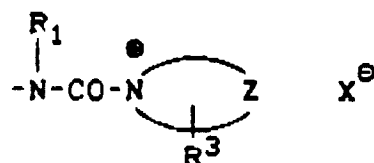


worin

R₁

R₂

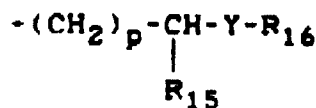
Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet, die gleiche Bedeutung wie R₁ hat oder Alkylen, Arylen, Aralkylen oder Alkaralkylen bedeutet, wobei die zweite Bindung mit einer Gruppe der Formel.



R₁ und R₂

verknüpft ist, oder zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, erforderlichen Atome bedeuten,

R_3 für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy, $-NR_4-COR_5$, $-(CH_2)_m-NR_8R_9$, $-(CH_2)_n-CONR_{13}R_{14}$ oder



oder ein Brückenglied oder eine direkte Bindung an eine Polymerkette steht, wobei

$R_4, R_6, R_7, R_9, R_{14}, R_{15}, R_{17}, R_{18}$, und R_{19} Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

R_5 Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder NR_6R_7 ,

R_8 $-COR_{10}$

R_{10} $NR_{11}R_{12}$

R_{11} C₁-C₄-Alkyl oder Aryl,

R_{12} Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Aryl,

R_{13} Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Aryl,

R_{16} Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, COR_{18} oder $CONHR_{19}$,

m eine Zahl 1 bis 3

n eine Zahl 0 bis 3

p eine Zahl 2 bis 3 und

Y O oder NR_{17} bedeuten oder

R_{13} und R_{14} gemeinsam die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, erforderlichen Atome darstellen,

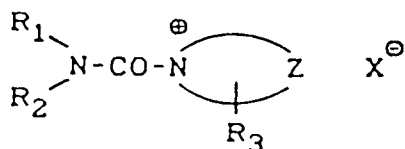
Z die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen aromatischen heterocyclischen Ringes, gegebenenfalls mit anelliertem Benzolring, erforderlichen C-Atome und

X^e ein Anion bedeuten, das entfällt, wenn bereits eine anionische Gruppe mit dem übrigen Molekül verknüpft ist.

Claims

1. A process for hardening layers containing protein-like binders, a hardening coating containing an instant hardener being applied to the layers to be hardened, characterized in that a lower layer containing the instant hardener and at least one other layer which contains protein-like binder, but virtually no instant hardener are applied simultaneously or successively to the layers to be hardened.
2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the layers to be hardened are layers of a multilayer photographic recording material.
3. A process as claimed in claim 2, characterized in that the layers to be hardened are layers of a multilayer colour photographic recording material.
4. A process as claimed in any of claims 1, 2 and 3, characterized in that the layers to be hardened are gelatine layers.
5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that at least one component layer of the multilayer hardening coating contains inorganic or organic solid particles.
6. A process as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that the component layer of the multilayer hardening coating which contains the instant hardener contains at least one viscosity-increasing compound.

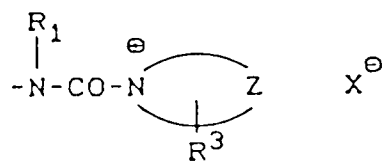
7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that the component layers of the multilayer hardening coating which are free from instant hardener are applied to the component layer containing the instant hardener before it dries.
8. A process as claimed in claim 7, characterized in that the component layers of the multilayer hardening coating are simultaneously applied to the layers to be hardened.
9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that the instant hardener used corresponds to the following formula:



in which

R_1
 R_2

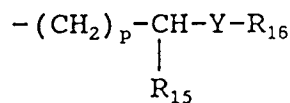
is alkyl, aryl or aralkyl,
has the same meaning as R_1 or represents alkylene, arylene, aralkylene or alkaralkylene, the second bond being attached to a group corresponding to the formula



R_1 and R_2

R_3

or
together represent the atoms required to complete an optionally substituted heterocyclic ring,
is hydrogen, alkyl, aryl, alkoxy, $-NR_4-COR_5$, $-(CH_2)_m-NR_8R_9$, $-(CH_2)_n-CONR_{13}R_{14}$ or



$R_4, R_6, R_7, R_9, R_{14}, R_{15}, R_{17}, R_{18}$ and R_{19}
 R_5
 R_8
 R_{10}
 R_{11}
 R_{12}
 R_{13}
 R_{16}
 m
 n
 p
 Y
 R_{13} and R_{14}

or a bridge member or a direct bond to a polymer chain,
being hydrogen or C_{1-4} alkyl,
being hydrogen, C_{1-4} alkyl or NR_6R_7 ,
being $-COR_{10}$
being $NR_{11}R_{12}$,
being C_{1-4} alkyl or aryl,
being hydrogen, C_{1-4} alkyl or aryl,
being hydrogen, C_{1-4} alkyl or aryl,
being hydrogen, C_{1-4} alkyl, COR_{18} or $COHNR_{19}$,
being a number of 1 to 3,
being a number of 0 to 3,
being a number of 2 to 3 and
being O or NR_{17} or
together representing the atoms required to complete an optionally substituted heterocyclic ring,

Z

represents the C atoms required to complete a 5- or 6-membered aromatic heterocyclic ring, optionally with a fused benzene ring, and

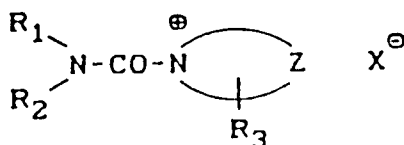
 X^{\ominus}

is an anion which is not applicable if an anionic group is already attached to the rest of the molecule.

5

Revendications

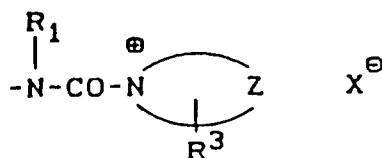
1. Procédé de durcissement de couches contenant des liants de type protéiné, un revêtement de durcissement contenant un durcisseur instantané étant appliqué sur les couches à durcir, caractérisé en ce qu'une couche inférieure qui contient le durcisseur instantané et au moins une autre couche qui contient le liant de type protéiné, mais essentiellement pas de durcisseur instantané, sont appliquées simultanément ou successivement sur les couches à durcir.
2. Procédé, selon la revendication 1, caractérisé en ce que les couches à durcir sont les couches d'un matériau d'enregistrement photographique à plusieurs couches.
3. Procédé, selon la revendication 2, caractérisé en ce que les couches à durcir sont les couches d'un matériau d'enregistrement photographique en couleur en plusieurs couches.
4. Procédé, selon une des revendications 1, 2 et 3, caractérisé en ce que les couches à durcir sont des couches de gélatine.
5. Procédé, selon une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'au moins une couche partielle du revêtement de durcissement à plusieurs couches contient des particules solides organiques ou inorganiques.
6. Procédé, selon une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la couche partielle contenant le durcisseur instantané du revêtement de durcissement à plusieurs couches contient au moins un composé augmentant la viscosité.
7. Procédé, selon une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les couches partielles sans durcisseur instantané du revêtement de durcissement à plusieurs couches sont appliquées sur celle-ci avant le séchage de la couche partielle contenant le durcisseur instantané.
8. Procédé, selon la revendication 7, caractérisé en ce que les couches partielles du revêtement de durcissement en plusieurs couches sont appliquées simultanément sur les couches à durcir.
9. Procédé, selon une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le durcisseur instantané de formule suivante est utilisé:



dans laquelle

R_1 désigne un radical alkyle, aryle ou aralkyle,

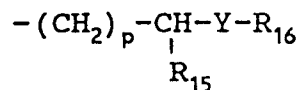
R_2 a la même signification que R_1 ou désigne un radical alkylène, arylène, aralkylène ou alkaralkylène, la deuxième liaison étant liée avec un radical de formule



ou

R₁ et R₂ désignent ensemble les atomes nécessaires pour compléter un cycle hétérocyclique éventuellement substitué,

R₃ désigne l'hydrogène, un radical alkyle, aryle, alcoxy, -NR₄-COR₅, -(CH₂)_m-NR₈R₉, -(CH₂)_n-CONR₁₃R₁₄ ou



ou un élément de pontage ou une liaison directe à une chaîne polymère,

R₄, R₆, R₇, R₉, R₁₄, R₁₅, R₁₇, R₁₈ et R₁₉ désignant l'hydrogène ou un radical alkyle C₁-C₄,

R₅ désigne l'hydrogène, un radical alkyle C₁-C₄ ou NR₆R₇,

R₈ désigne -COR₁₀-,

R₁₀ désigne NR₁₁R¹²

R₁₁ désigne un radical alkyle C₁-C₄ ou aryle,

R₁₂ désigne l'hydrogène, un radical alkyle C₁-C₄ ou aryle,

R₁₃ désigne l'hydrogène, un radical alkyle C₁-C₄ ou aryle,

R₁₆ désigne l'hydrogène, un radical alkyle C₁-C₄, COR₁₈ ou CONHR₁₉,

m désigne un chiffre de 1 à 3,

n désigne un chiffre de 0 à 3,

p désigne un chiffre de 2 à 3 et

Y désigne O ou NR₁₇ ou

R₁₃ et R₁₄ désignent ensemble les atomes nécessaires pour compléter un cycle hétérocyclique éventuellement substitué,

Z désigne les atomes C nécessaires pour compléter un cycle hétérocyclique aromatique à 5 ou 6 éléments, éventuellement avec un cycle benzène en anneau et

X⁽⁻⁾ désigne un anion manquant si un radical anionique est déjà lié avec le reste de la molécule.