

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 312 892  
A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 88116859.5

51

Int. Cl. 4: **G03C 1/76 , G03C 1/80 ,  
G03C 1/82 , G03C 1/88**

22

Anmeldetag: 11.10.88

30

Priorität: 21.10.87 DE 3735586

71

Anmelder: **AGFA-GEVAERT AG**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
26.04.89 Patentblatt 89/17

**D-5090 Leverkusen 1(DE)**

64

Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE FR GB NL**

72

Erfinder: **Nittel, Fritz, Dr.**  
**Emil-Nolde-Strasse 76**  
**D-5090 Leverkusen 1(DE)**  
Erfinder: **Himmelmann, Wolfgang, Dr.**  
**Im Ziegelfeld 7**  
**D-5090 Leverkusen 3(DE)**  
Erfinder: **Tromnau, Rudolf, Dr.**  
**Im Weingartskamp 49**  
**D-5000 Köln 80(DE)**  
Erfinder: **Müller, Erich, Dr.**  
**Tannenweg 4**  
**D-5090 Leverkusen 3(DE)**

54

**Fotografisches Material.**

57

Um auf Hilfsschichten fotografischer Materialien unmittelbar nach Beguß weitere Schichten gießen zu können, ohne daß sich Nachteile hinsichtlich Begußgleichmäßigkeit und Naßhaftung ergeben, hervorgerufen durch fehlende oder sehr unvollständige Umlagerung der Gelatine von der Sol- in die Gelform, ist die Anwesenheit wenigstens einer Verbindung, die durch Umsetzung von 3- bis 6-wertigen Alkoholen mit Propylenoxid erhalten wird, in wirksamer Menge in der Hilfsschicht erforderlich.

**EP 0 312 892 A2**

### Fotografisches Material

Die Erfindung betrifft ein auf rationellere Weise herstellbares, fotografisches Material mit mindestens einer Hilfsschicht und mindestens einer lichtempfindlichen Emulsionsschicht.

Es ist bekannt, eine Gelatineschicht (Substratschicht) über polyethylenbeschichtete Papiere zu verziehen. Die Schichten werden nach einer Coronabehandlung über ein Rakel- oder Walzenantragungssystem mit einem Naßauftrag von 3 bis 8 g/m<sup>2</sup> aufgetragen und getrocknet. Der Trockenauftrag liegt zwischen 100 und 400 mg/m<sup>2</sup>.

Die Beschichtung mit der gelatinehaltigen Substratschicht ist im allgemeinen kombiniert mit der PE-Extrusion und dem gleichzeitigen Antrag einer Antistatiksicht.

Ein separater Antrag der Substratschicht würde zu erheblichen Schwierigkeiten (Verschmutzungen) führen, da die durch die Maschine laufende reine PE-Schicht eine starke statische Aufladung erfährt und vorhandene Schmutzteilchen und Staub anzieht.

Der mit der PE-Extrusion und Coronabestrahlung gemeinsam durchgeführte Substratschichtbeguß wird mit hoher Geschwindigkeit durchgeführt (etwa 100 bis 130 m/min), so daß die angetragene Substratschicht bei dem niedrigen Naßauftrag so schnell getrocknet wird, daß die Gelatine in reiner Solform mit einem Schmelzpunkt von 8 bis 12° C vorliegt.

Das Antragen weiterer Schichten auf diese Substratschicht führt zu erheblichen Schwierigkeiten. So sind vorhangähnliche Strukturen auf dem glatten Material zu beobachten, die auf ein Anschmelzen und Wegrutschen der Substratschicht zurückzuführen sind. Weiterhin wird bei der Verarbeitung eines solchen Materials eine stark verschlechterte Naßhaftung beobachtet.

In der Praxis bedeutet dies, daß frisch gegossene Substratschichten nicht unmittelbar nach Beguß weiterbeschichtet werden können.

Die Behebung dieser Schwierigkeiten kann nun so erfolgen, daß die Sol/Gelumlagerung der Gelatine in der gelatinehaltigen Substratschicht abgewartet wird. Dies ist eine Reaktion, die eine gewisse Mindestzeit und eine Zufuhr von Feuchtigkeit erfordert und entweder durch Umrollen bei genügend hoher Feuchte (60 bis 70 % relative Feuchte) oder durch einen Ausgleich mit der Innenfeuchte des Rohstoffs durchgeführt wird. Aber auch dann ist nicht sichergestellt, daß die Sol/Gelumlagerung gleichmäßig über die gesamte Bahnbreite erfolgt. Zusätzlich erschwerend und aufwendig ist die Bereitstellung eines Zwischenlagers.

Eine spezielle Aufgabe der Erfindung war es, ein fotografisches Aufsichtsmaterial mit einer Substratschicht und wenigstens einer lichtempfindlichen Schicht bereitzustellen, bei dem mindestens die eine lichtempfindliche Schicht unmittelbar nachdem Antrag und Trocknen der Substratschicht gegossen werden kann.

Verallgemeinert bestand die Aufgabe darin, fotografische Materialien mit wenigstens einer Hilfsschicht und wenigstens einer lichtempfindlichen Schicht bereitzustellen, die verbesserte Eigenschaften zeigen und/oder rationeller herstellbar sind.

Eine spezielle Aufgabe der Erfindung war es, ein fotografisches Material mit wenigstens einer Hilfsschicht und wenigstens einer lichtempfindlichen Emulsionsschicht bereitzustellen, bei dessen Herstellung nach dem Antrag und der Trocknung der Hilfsschicht unmittelbar die übrigen Schichten angetragen werden können.

Die Hilfsschicht kann dabei die Substratschicht sein, auf die die weiteren Schichten gegossen werden; es kann aber auch eine NC-Schicht sein, d.h. eine auf die Rückseite des Substrates angetragene Schicht, die das Wellen des Materials verhindern soll (non-curling-Schicht), oder die oberste Schutzschicht, die nach dem Antrag der lichtempfindlichen Schichten auf das Substrat aufgebracht wird.

Vorzugsweise ist die Hilfsschicht die Substratschicht, insbesondere bei polyethylenbeschichtetem Papier.

Es wurde nun gefunden, daß die obengenannten Schwierigkeiten dadurch überwunden werden können, daß in der Hilfsschicht als Bindemittel wenigstens eine Verbindung enthalten ist, die durch Umsetzung eines 3- bis 6-wertigen Alkohols mit Propylenoxid (PO) erhalten wird.

Die Verbindungen haben vorzugsweise einen OH-Gehalt von 7 bis 15 Gew.-%, insbesondere 9,5 bis 12,5 Gew.-% (Gewicht der OH-Gruppen bezogen auf Gesamtgewicht des Moleküls). Dies entspricht, je nach Molgewicht des 3- bis 6-wertigen Alkohols einer Umsetzung mit 4 bis 10 Mol Propylenoxid, wobei eine statistische Verteilung über die Gesamtheit der Moleküle erzielt wird.

Die Anzahl der C-Atome in den 3- bis 6-wertigen Alkoholen beträgt vorzugsweise 3 bis 6. Beispiele sind Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol, Pentaerythrit und Sorbit.

Im einzelnen sind folgende Verbindungen zu nennen:

Gew.-% OH

	1.	Glycerin + 4 PO	15,69
5	2.	Glycerin + 5 PO	13,32
	3.	Glycerin + 5,5 PO	12,40
	4.	Glycerin + 5,75 PO	11,97
10	6.	Glycerin + 6,25 PO	11,21

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Gew.-% OH

5	7.	Glycerin + 6,5 PO	10,87
	8.	Glycerin + 7 PO	10,22
	9.	Glycerin + 8 PO	9,17
	10.	Glycerin + 10 PO	7,59
10	11.	1.1.1-Trimethylolpropan + 4 PO	13,93
	12.	1.1.1-Trimethylolpropan + 5 PO	12,02
	13.	1.1.1-Trimethylolpropan + 5,25 PO	11,61
15	14.	1.1.1-Trimethylolpropan + 5,5 PO	11,25
	15.	1.1.1-Trimethylolpropan + 6 PO	10,58
	16.	1.1.1-Trimethylolpropan + 6,5 PO	10,00
	17.	1.1.1-Trimethylolpropan + 7 PO	9,44
20	18.	1.1.1-Trimethylolpropan + 8 PO	8,53
	19.	1.1.1-Trimethylolpropan + 9 PO	7,77
	20.	1.1.1-Trimethylolethan + 4 PO	14,48
25	21.	1.1.1-Trimethylolethan + 5 PO	12,43
	22.	1.1.1-Trimethylolethan + 5,5 PO	11,61
	23.	1.1.1-Trimethylolethan + 5,75 PO	11,23
30	24.	1.1.1-Trimethylolethan + 6 PO	10,89
	25.	1.1.1-Trimethylolethan + 7 PO	9,69
	26.	1.1.1-Trimethylolethan + 9 PO	7,94
35	27.	1,2,6-Hexantriol + 4 PO	13,97
	28.	1,2,6-Hexantriol + 5 PO	12,05
	29.	1,2,6-Hexantriol + 5,25 PO	11,64
	30.	1,2,6-Hexantriol + 5,5 PO	11,28
40	31.	1,2,6-Hexantriol + 6 PO	10,60
	32.	1,2,6-Hexantriol + 7 PO	9,46
	33.	Pentaerythrit + 7 PO	12,54
45	34.	Pentaerythrit + 7,5 PO	11,90
	35.	Pentaerythrit + 8 PO	11,30

50

55

		Gew.-% OH	
	<b>36. Pentaerythrit</b>	<b>+ 8,5 PO</b>	<b>10,81</b>
	<b>37. Pentaerythrit</b>	<b>+ 10 PO</b>	<b>9,50</b>
5	<b>38. Sorbit</b>	<b>+ 11 PO</b>	<b>12,43</b>
	<b>39. Sorbit</b>	<b>+ 12 PO</b>	<b>11,62</b>
	<b>40. Sorbit</b>	<b>+ 14 PO</b>	<b>10,26</b>

10

Die Umsetzungsprodukte der 3- bis 6-wertigen Alkohole mit Propylenoxid werden insbesondere in Kombination mit Gelatine eingesetzt, wobei das Gewichtsverhältnis Umsetzungsprodukt zu Gelatine 0,1-10:1 beträgt. Das Umsetzungsprodukt kann auch ohne Gelatine als Bindemittel eingesetzt werden.

15

Die Gelatine kann in reiner Form oder in Kombination mit anderen hochmolekularen wasserlöslichen Stoffen eingesetzt werden, z.B. Polyvinylpyrrolidon, Mischpolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, wobei sich das Gewichtsverhältnis Umsetzungsprodukt zu Gelatine auf die Summe aus Gelatine und wasserlöslichem hochmolekularem Polymer bezieht.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können wie folgt eingesetzt werden:

20

### 1. Kombination mit großer Gelatinemenge

25

Zusatz von 0,25-1 Gew.-Teil der erfindungsgemäßen Verbindung auf 1 Gew.-Teil Gelatine. Die eingesetzte Gelatine soll eine hohe Gelfestigkeit (>200) besitzen. Als Netzmittel werden anionische Verbindungen eingesetzt, mit Vorzug solche, die sowohl wasser- als auch öllöslich sind, wie Sulfobernsteinsäure-di-(2-ethylhexyl)-ester, Dodecylbenzolsulfonat usw.

Der Einsatz in dieser Form bringt auch bei schneller Trocknung einen Schichtschmelzpunkt, der mit dem der reinen Gelform der Gelatine übereinstimmt (30 °C).

30

Das Ergebnis ist überraschend, denn von den strukturähnlichen Polyethylenglykolen weiß man, daß sie die zur Zerstörung der Gelstruktur benötigte Wärme herabsetzen und damit den Übergang von der Gel- in die Solphase begünstigen und nicht umgekehrt (Nikolaus Schönfeldt, Grenzflächenaktive Äthylenoxid-Addukte, Ergänzungsband 1984, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart, Seiten 60/61 sowie 172).

35

Im Gegensatz zu anderen, bekannten Polyalkylenglykolen, die in Emulsionsschichten eingesetzt werden, zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen keine fotografische Aktivität. Sie besitzen auch keinen Netzmittelcharakter.

40

Eine ausführliche Darstellung der Verwendung von Polyethylenoxid-Addukten in der Fotografie mit vielen Literaturzitate findet sich bei Nikolaus Schönfeldt, Grenzflächenaktive Äthylenoxid-Addukte, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart, 1976, Seiten 826-829. Diese Produkte werden zum Sensibilisieren von fotografischen Emulsion oder als Netzmittel vorgeschlagen. Beide Anwendungen haben nichts mit der erfindungsgemäßen Aufgabe der schnellen Umwandlung der Sol- in die Gelform zu tun.

Der Trockenauftrag der oben beschriebenen Schichten liegt vorzugsweise zwischen 80 und 500 mg/m<sup>2</sup>. Der pH-Wert der Gelatine kann zwischen schwach sauer und schwach alkalisch liegen.

45

### 2. Kombination mit geringer Gelatinemenge

50

Zusatz von 2 bis 8 Gew.-Teilen der erfindungsgemäßen Verbindung auf 1 Gew.-Teil Gelatine. Netzmittel: anionisch wie unter 1.

Der Einsatz in dieser Form bringt keine Schichten mit hohen Schmelzpunkten. Dementsprechend muß auch der Trockenauftrag deutlich niedriger liegen, vorzugsweise zwischen 50 und 120 mg/m<sup>2</sup>. Der Vorteil dieser Schichten liegt in der außerordentlich guten Begießbarkeit, wobei in den mittleren Dichten des begossenen Materials die Gleichmäßigkeit deutlich besser ist als beim Beguß von reinem Polyethylen. Die Naßhaftung setzt ähnlich wie beim Beguß einer reinen PE-Schicht nach 3-4 Tagen ein.

55

### 3. Gelatinefreier Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindungen.

Überraschenderweise lassen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen auch als Bindemittel in gelatinefreien Substratschichten einsetzen. Als Netzmittel werden anionische Verbindungen wie bei 1. in niedriger Konzentration (1-2 Gew.-% bezogen auf Substanz) eingesetzt. Der Trockenauftrag liegt vorzugsweise bei 50-120 mg/m<sup>2</sup>, wobei man bereits bei 50 mg/m<sup>2</sup> eine Schicht erhält, die den spezifischen Oberflächenwiderstand von  $> 10^{14} \Omega/\text{cm}$  bei reinem PE auf  $1 \times 10^{10} \Omega/\text{cm}$  senkt und damit die elektrostatische Aufladung der PE-Schicht und die Anfälligkeit zur Verschmutzung erheblich reduziert. Beim anschließenden Beguß mit einem Coloraufbau und nach Belichtung und Verarbeitung ist die Gleichmäßigkeit von Farbflächen mittlerer Dichte besser als beim Beguß der reinen PE-Schicht. Die Naßhaftung setzt ähnlich wie beim Beguß von reinem PE nach 3-4 Tagen ein.

10

#### 4. Gelatinefreier Einsatz in Kombination mit Antistatikmitteln.

Eine weitere Verbesserung der Leitfähigkeit der Substratschicht kann durch Kombination mit Antistatikmitteln erreicht werden. Bei gleichem Trockenauftrag wie bei 3. werden durch Kombination mit Polystyrolsulfonsäure oder niedermolekularen Acrylsäuren Leitfähigkeiten von  $1 \times 10^9 \Omega/\text{cm}$  erreicht. Diese Kombinationen bestehen vorzugsweise aus 50-75 Gew.-% erfindungsgemäßer Verbindungen und 50-25 Gew.-% Antistatika. Die optimale Menge hinsichtlich Weiterbegießbarkeit wird durch Versuche ermittelt. Im Gegensatz dazu führt der Einsatz reiner Antistatika zu Begußfehlern.

20

#### 5. Kombination mit Gelatine und konventionellen Härtungsmitteln.

Zusatz von 0,3 bis 0,6 Gew.-Teilen der erfindungsgemäßen Verbindung auf 1 Gew.-Teil Gelatine. Während in Substratschichten aus Gründen einer späteren einwandfreien Begießbarkeit nur schwache Härtungsmittel wie Chromalaun eingesetzt werden, ist bei den weitaus dickeren NC-Schichten eine schnelle und weitgehend vollständige Härtung wichtig. Die erfindungsgemäßen Verbindungen ermöglichen durch die rasche Umstrukturierung der Gelatine in diesem Falle ein schnelles Angreifen konventioneller Härtungsmittel wie Triacrylformal (Tris-(N,N',N''-acryloyl)-s-hydrotriazin), das die Solform der Gelatine kaum durchhärtet.

30

Beispiele für konventionelle Härtungsmittel sind z.B. aktivierte Vinylverbindungen wie Divinylsulfon, N,N'-Ethylen-bis-(vinylsulfonylacetamid), 1,3-Bis-(vinylsulfonyl)-2-propanol, Methylenbismaleinimid, 5-Acetyl-1,3-diacryloyl-hexahydro-S-triazin, 1,3,5-Triacryloyl-hexahydro-S-triazin und 1,3,5-Trivinylsulfonyl-hexahydro-S-triazin;

35

aktivierte Halogenverbindungen wie 2,4-Dichlor-6-hydroxy-S-triazin, Natriumsalz, 2,4-Dichlor-6-methoxy-S-triazin, 2,4-Dichlor-6-(4-sulfoanilino)-S-triazin, Natriumsalz, 2,4-Dichlor-6-(2-sulfoethylamino)-S-triazin und N,N'-Bis-(2-chlorethylcarbonyl)-piperazin;

Epoxidverbindungen wie Bis-(2,3-epoxypropyl)methylpropylammonium-p-toluolsulfonat, 1,4-Bis-(2',3'-epoxypropoxy)butan, 1,3,5-Triglycidylisocyanurat und 1,3-Diglycyl-4-( $\gamma$ -acetoxy- $\beta$ -oxipropyl)-isocyanurat;

40

Ethyleniminoverbindungen wie 2,4,6-Triethylen-S-triazin, 1,6-Hexamethylen-N,N'-bis-ethylenharnstoff und Bis- $\beta$ -ethyleniminoethylthioether;

Methansulfonsäureesterverbindungen wie 1,2-Di-(methansulfonoxi)ethan, 1,4-Di-(methansulfonoxi)butan und 1,5-Di-(methansulfonoxi)pentan;

45

anorganische Härtungsmittel wie Chromalaun, Chromsulfat, Aluminiumsulfat, Kalialaun und Aluminiumchlorid.

#### 6. Kombination mit Gelatine und Soforthärtungsmitteln

Beim Beguß fotografischer Schichten wird im allgemeinen wesentlich milder getrocknet als bei den Hilfsschichten für die fotografische Unterlage. Trotz allem wird man nicht erreichen, daß die gelatinehaltigen Schichten nach Beguß vollständig in der Gelform vorliegen. Das ist beim Einsatz konventioneller Härtungsmittel auch nicht notwendig, da beim Vorliegen einer geeigneten Angleichsfeuchte die Sol/Gel-Umlagerung innerhalb der ersten 2 Tage erfolgt, während die Härtungsreaktion meist einen noch längeren Zeitraum erfordert. Anders ist dies bei Soforthärtung. Hier werden direkt nach der Trocknung Sol und Gel-Anteile sofort gehärtet, wobei man trotz hohen Schmelzpunktes je Anteil Gel/Sol unterschiedliche physikalische Beschaffenheit erhält. Dies äußert sich vornehmlich in der Naß- und Trockenkratzfestigkeit.

55

Es wurde nun gefunden, daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindung in der Obergußschutz-

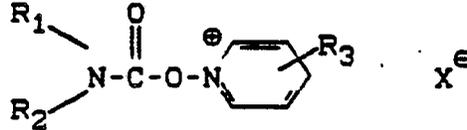


R<sub>13</sub> und R<sub>14</sub> gemeinsam die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten hetero cyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome darstellen, wobei der Ring z.B. durch C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

Z die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen aromatischen heterocyclischen Ringes, gegebenenfalls mit anelliertem Benzolring, erforderlichen C-Atome und  
 5 X<sup>⊖</sup> ein Anion bedeuten, das entfällt, wenn bereits eine anionische Gruppe mit dem übrigen Molekül verknüpft ist;

10

(b)



15

worin

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und X<sup>⊖</sup> die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzen.

Als lichtempfindliches Material werden insbesondere Silberhalogenidkörnchen verwendet. Die lichtempfindlichen Schichten enthalten darüber hinaus ein Bindemittel. Die Hilfsschichten enthalten neben anderen Produkten ebenfalls Bindemittel.

Als Bindemittel wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Diese kann jedoch ganz oder teilweise durch andere synthetische, halbsynthetische oder auch natürlich vorkommende Polymere ersetzt werden. Synthetische Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Polyacrylamide, Polyacrylsäure und deren Derivate, insbesondere deren Mischpolymerisate. Natürlich vorkommende Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise andere Proteine wie Albumin oder Casein, Cellulose, Zucker, Stärke oder Alginate. Halbsynthetische Gelatineersatzstoffe sind in der Regel modifizierte Naturprodukte. Cellulosederivate wie Hydroxyalkylcellulose, Carboxymethylcellulose und Phthalylcellulose sowie Gelatinederivate, die durch Umsetzung mit Alkylierungs- oder Acylierungsmitteln oder durch Aufpfropfung von polymerisierbaren Monomeren erhalten worden sind, sind Beispiele hierfür.

Die Bindemittel sollen über eine ausreichende Menge an funktionellen Gruppen verfügen, so daß durch Umsetzung mit geeigneten Härtungsmitteln genügend widerstandsfähigen Schichten erzeugt werden können. Solche funktionellen Gruppen sind insbesondere Aminogruppen, aber auch Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen und aktive Methylengruppen.

Die vorzugsweise verwendete Gelatine kann durch sauren oder alkalischen Aufschluß erhalten sein. Die Herstellung solcher Gelatinen wird beispielsweise in The Science and Technology of Gelatine, herausgegeben von A.G. Ward und A. Courts, Academic Press 1977, Seite 295 ff beschrieben. Die jeweils eingesetzte Gelatine soll einen möglichst geringen Gehalt an fotografisch aktiven Verunreinigungen enthalten (Inertgelatine). Gelatinen mit hoher Viskosität und niedriger Quellung sind besonders vorteilhaft.

Das als lichtempfindlicher Bestandteil in dem fotografischen Material befindliche Silberhalogenid kann als Halogenid Chlorid, Bromid oder Iodid bzw. Mischungen davon enthalten. Beispielsweise kann der Halogenidanteil wenigstens einer Schicht zu 0 bis 15 Mol-% aus Iodid, zu 0 bis 100 Mol-% aus Chlorid und zu 0 bis 100 Mol-% aus Bromid bestehen. Es kann sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z.B. regulär kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen können. Vorzugsweise können aber auch plättchenförmige Kristalle vorliegen, deren durchschnittliches Verhältnis von Durchmesser zu Dicke bevorzugt kleiner als 8:1 ist, wobei der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kornes. Die Schichten können aber auch tafelförmige Silberhalogenidkristalle aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke größer als 8:1 ist.

Die Silberhalogenidkörner können auch einen mehrfach geschichteten Kornaufbau aufweisen, im einfachsten Fall mit einem inneren und einem äußeren Kornbereich (core/shell), wobei die Halogenidzusammensetzung und/oder sonstige Modifizierungen, wie z.B. Dotierungen der einzelnen Kornbereiche unterschiedlich sind. Die mittlere Korngröße der Emulsionen liegt vorzugsweise zwischen 0,2 µm und 2,0 µm, die Korngrößenverteilung kann sowohl homo- als auch heterodispers sein. Homodisperse Korngrößenverteilung bedeutet, daß 95 % der Körner nicht mehr als ± 30% von der mittleren Korngröße abweichen. Die Emulsionen können außer dem Silberhalogenid auch organische Silbersalze enthalten, z.B. Silberbenzotriazol oder Silberbehenat.

Es können zwei oder mehrere Arten von Silberhalogenidemulsionen, die getrennt hergestellt werden,

als Mischung verwendet werden.

Die fotografischen Emulsionen können nach verschiedenen Methoden (z.B. P. Glafkides, *Chimie et Physique Photographique*, Paul Montel, Paris (1967), G.F. Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry*, The Focal Press, London (1966), V.L. Zelikman et al, *Making and Coating Photographic Emulsion*, The Focal Press, London (1966) aus löslichen Silberosalzen und löslichen Halogeniden hergestellt werden.

Die Fällung des Halogenidsilbers erfolgt bevorzugt in Gegenwart des Bindemittels, z.B. der Gelatine und kann im sauren, neutralen oder alkalischen pH-Bereich durchgeführt werden, wobei vorzugsweise Silberhalogenidkomplexbildner zusätzlich verwendet werden. Zu letzteren gehören z.B. Ammoniak, Thioether, Imidazol, Ammoniumthiocyanat oder überschüssiges Halogenid. Die Zusammenführung der wasserlöslichen Silberosalze und der Halogenide erfolgt wahlweise nacheinander nach dem single-jet- oder gleichzeitig nach dem double-jet-Verfahren oder nach beliebiger Kombination beider Verfahren. Bevorzugt wird die Dosierung mit steigenden Zuflußraten, wobei die "kritische" Zufuhrgeschwindigkeit, bei der gerade noch keine Neukeime entstehen, nicht überschritten werden sollte. Der pAg-Bereich kann während der Fällung in weiten Grenzen variieren, vorzugsweise wird das sogenannte pAg-gesteuerte Verfahren benutzt, bei dem ein bestimmter pAg-Wert konstant gehalten oder ein definiertes pAg-Profil während der Fällung durchfahren wird. Neben der bevorzugten Fällung bei Halogenidüberschuß ist aber auch die sogenannte inverse Fällung bei Silberionenüberschuß möglich. Außer durch Fällung können die Silberhalogenidkristalle auch durch physikalische Reifung (Ostwaldreifung), in Gegenwart von überschüssigem Halogenid und/oder Silberhalogenidkomplexierungsmittel wachsen. Das Wachstum der Emulsionskörner kann sogar überwiegend durch Ostwaldreifung erfolgen, wobei vorzugsweise eine feinkörnige, sogenannte Lippmann-Emulsion, mit einer schwerer löslichen Emulsion gemischt und auf letzterer umgelöst wird.

Während der Fällung und/oder der physikalischen Reifung der Silberhalogenidkörner können auch Salze oder Komplexe von Metallen, wie Cd, Zn, Pb, Ti, Bi, Ir, Rh, Fe vorhanden sein.

Ferner kann die Fällung auch in Gegenwart von Sensibilisierungsfarbstoffen erfolgen. Komplexierungsmittel und/oder Farbstoffe lassen sich zu jedem beliebigen Zeitpunkt unwirksam machen, z.B. durch Änderung des pH-Wertes oder durch eine oxidative Behandlung.

Nach abgeschlossener Kristallbildung oder auch schon zu einem früheren Zeitpunkt werden die löslichen Salze aus der Emulsion entfernt, z.B. durch Nudeln und Waschen, durch Flocken und Waschen, durch Ultrafiltration oder durch Ionenaustauscher.

Die Silberhalogenidemulsion wird im allgemeinen einer chemischen Sensibilisierung unter definierten Bedingungen - pH, pAg, Temperatur, Gelatine-, Silberhalogenid- und Sensibilisatorkonzentration - bis zum Erreichen des Empfindlichkeits- und Schleieroptimums unterworfen. Die Verfahrensweise ist z.B. bei H. Frieser "Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden" Seite 675-734, Akademische Verlagsgesellschaft (1968) beschrieben.

Dabei kann die chemische Sensibilisierung unter Zusatz von Verbindungen von Schwefel, Selen, Tellur und/oder Verbindungen der Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems (z.B. Gold, Platin, Palladium, Iridium) erfolgen, weiterhin können Thiocyanatverbindungen, oberflächenaktive Verbindungen, wie Thioether, heterocyclische Stickstoffverbindungen (z.B. Imidazole, Azaindene) oder auch spektrale Sensibilisatoren (beschrieben z.B. bei F. Hamer "The Cyanine Dyes and Related Compounds", 1964, bzw. Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 18, S. 431 ff. und Research Disclosure Nr. 17643, Abschnitt III) zugegeben werden. Ersatzweise oder zusätzlich kann eine Reduktionssensibilisierung unter Zugabe von Reduktionsmitteln (Zinn-II-Salze, Amine, Hydrazinderivate, Aminoborane, Silane, Formamidinsulfinsäure) durch Wasserstoff, durch niedrigen pAg (z.B. kleiner 5) und/oder hohen pH (z.B. über 8) durchgeführt werden.

Die fotografischen Emulsionen können Verbindungen zur Verhinderung der Schleierbildung oder zur Stabilisierung der fotografischen Funktion während der Produktion, der Lagerung oder der fotografischen Verarbeitung enthalten.

Besonders geeignet sind Azaindene, vorzugsweise Tetra- und Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind z.B. von Birr, *Z. Wiss. Phot.* 47 (1952), S. 2-58 beschrieben worden. Weiter können als Antischleiermittel Salze von Metallen wie Quecksilber oder Cadmium, aromatische Sulfon- oder Sulfinsäuren wie Benzolsulfinsäure, oder stickstoffhaltige Heterocyclen wie Nitrobenzimidazol, Nitroindazol, (subst.) Benzotriazole oder Benzthiazoliumsalze eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Mercaptogruppen enthaltende Heterocyclen, z.B. Mercaptobenzthiazole, Mercaptobenzimidazole, Mercaptotetrazole, Mercaptothiadiazole, Mercapto pyrimidine, wobei diese Mercaptoazole auch eine wasserlöslichmachende Gruppe, z.B. eine Carboxylgruppe oder Sulfogruppe, enthalten können. Weitere geeignete Verbindungen sind in Research Disclosure Nr. 17643 (1978), Abschnitt VI, veröffentlicht.

Die Stabilisatoren können den Silberhalogenidemulsionen vor, während oder nach deren Reifung

zugesetzt werden, Selbstverständlich kann man die Verbindungen auch anderen fotografischen Schichten, die einer Halogensilberschicht zugeordnet sind, zusetzen.

Es können auch Mischungen aus zwei oder mehreren der genannten Verbindungen eingesetzt werden.

Die fotografischen Emulsionsschichten oder andere hydrophile Kolloidschichten des erfindungsgemäß hergestellten lichtempfindlichen Materials können oberflächenaktive Mittel für verschiedene Zwecke enthalten, wie Überzugshilfen, zur Verhinderung der elektrischen Aufladung, zur Verbesserung der Gleiteigenschaften, zum Emulgieren der Dispersion, zur Verhinderung der Adhäsion und zur Verbesserung der fotografischen Charakteristika (z.B. Entwicklungsbeschleunigung, hoher Kontrast, Sensibilisierung usw.).

Die fotografischen Emulsionen können unter Verwendung von Methinfarbstoffen oder anderen Farbstoffen spektral sensibilisiert werden. Besonders geeignete Farbstoffe sind Cyaninfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe und komplexe Merocyaninfarbstoffe.

Auf Sensibilisatoren kann verzichtet werden, wenn für einen bestimmten Spektralbereich die Eigenempfindlichkeit des Silberhalogenids ausreichend ist, beispielsweise die Blauempfindlichkeit von Silberbromid.

Farbfotografische Materialien enthalten üblicherweise mindestens je eine rotempfindliche, grünempfindliche und blauempfindliche Emulsionsschicht. Diesen Emulsionsschichten werden nicht diffundierende monomere oder polymere Farbkuppler zugeordnet, die sich in der gleichen Schicht oder in einer dazu benachbarten Schicht befinden können. Gewöhnlich werden den rotempfindlichen Schichten Blaugrünkuppler, den grünempfindlichen Schichten Purpurkuppler und den blauempfindlichen Schichten Gelbkuppler zugeordnet.

Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Phenol- oder  $\alpha$ -Naphtholtyp; geeignete Beispiele hierfür sind in der Literatur bekannt.

Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler mit einer offenkettigen Katomethylengruppierung, insbesondere Kuppler vom Typ des  $\alpha$ -Acylacetamids; geeignete Beispiele hierfür sind  $\alpha$ -Benzoylacetanilidkuppler und  $\alpha$ -Pivaloylacetanilidkuppler, die ebenfalls aus der Literatur bekannt sind.

Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Typ des 5-Pyrazolons, des Indazolons oder des Pyrazoloazols; geeignete Beispiele hierfür sind in der Literatur in großer Zahl beschrieben.

Bei den Farbkupplern kann es sich um 4-Äquivalentkuppler, aber auch um 2-Äquivalentkuppler handeln. Letztere leiten sich 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 solche zu rechnen, die 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), die Weißkuppler, die bei Reaktion mit Farbentwickleroxidationsprodukten 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 Farbentwickleroxidationsprodukten 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.

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 (DE-A-1 547 640).

Der abgespaltbare Rest kann auch ein Ballastrest sein, so daß bei der Reaktion mit Farbentwickleroxidationsprodukten Kupplungsprodukte erhalten werden, die diffusionsfähig sind oder zumindest eine schwache bzw. eingeschränkte Beweglichkeit aufweisen (US-A-4 420 556).

Hochmolekulare Farbkuppler sind beispielsweise 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-27 284, US-A-4 080 211 beschrieben. Die hochmolekularen Farbkuppler werden in der Regel durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten monomeren Farbkupplern hergestellt, Sie können aber auch durch Polyaddition oder Polykondensation erhalten werden.

Die Einarbeitung der Kuppler oder anderer Verbindungen in Silberhalogindemulsionsschichten kann in der Weise erfolgen, daß zunächst von der betreffenden Verbindung eine Lösung, eine Dispersion oder eine Emulsion hergestellt und dann der Gießlösung für die betreffende Schicht zugefügt wird. Die Auswahl des geeigneten Lösungs- oder Dispersionsmittel hängt von der jeweiligen Löslichkeit der Verbindung ab.

Methoden zum Einbringen von in Wasser im wesentlichen unlöslichen Verbindungen durch Mahlverfah-

ren sind beispielsweise in DE-A-2 609 741 und DE-A-2 609 742 beschrieben.

Hydrophobe Verbindungen können auch unter Verwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln, sogenannten Ölbildnern, in die Gießlösung eingebracht werden. Entsprechende Methoden sind beispielsweise in US-A-2 322 027, US-A-2 801 170, US-A-2 801 171 und EP-A-0 043 037 beschrieben.

5 Anstelle der hochsiedenden Lösungsmitteln können Oligomere oder Polymere, sogenannte polymere Ölbildner Verwendung finden.

Die Verbindungen können auch in Form beladener Latices in die Gießlösung eingebracht werden. Verwiesen wird beispielsweise auf DE-A-2 541 230, DE-A-2 541 274, DE-A-2 835 856, EP-A-0 014 921, EP-A-0 069 671, EP-A-0 130 115, US-A-4 291 113.

10 Die diffusionsfeste Einlagerung anionischer wasserlöslicher Verbindungen (z.B. von Farbstoffen) kann auch mit Hilfe von kationischen Polymeren, sogenannten Beizpolymeren erfolgen.

Geeignete Ölbildner sind z.B. Phthalsäurealkylester, Phosphorsäureester, Citronensäureester, Benzoesäureester, Alkylamide, Fettsäureester und Trimesinsäureester.

15 Farbfotografisches Material umfaßt typischerweise mindestens eine rotempfindliche Emulsionsschicht, mindestens eine grünempfindliche Emulsionsschicht und mindestens eine blauempfindliche Emulsionsschicht auf Träger. Die Reihenfolge dieser Schichten kann je nach Wunsch variiert werden. Gewöhnlich werden blaugrüne, purpurfarbene und gelbe Farbstoffe bildende Kuppler in die rot-, grün- bzw. blauempfindlichen Emulsionsschichten eingearbeitet. Es können jedoch auch unterschiedliche Kombinationen verwendet werden.

20 Jede der lichtempfindlichen Schichten kann aus einer einzigen Schicht bestehen oder auch zwei oder mehr Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen (DE-C-1 121 470). Dabei sind rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten dem Schichtträger häufig näher angeordnet als grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten und diese wiederum näher als blauempfindliche, wobei sich im allgemeinen zwischen grünempfindlichen Schichten und blauempfindlichen Schichten eine nicht lichtempfindliche gelbe Filterschicht befindet.

Bei geeignet geringer Eigenempfindlichkeit der grün-bzw. rotempfindlichen Schichten kann man unter Verzicht auf die Gelbfilterschicht andere Schichtanordnungen wählen, bei denen auf dem Träger z.B. die blauempfindlichen, dann die rotempfindlichen und schließlich die grünempfindlichen Schichten folgen.

30 Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxidationsprodukten aus einer lichtempfindlichen in eine andere lichtempfindliche Schicht mit unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung verhindern.

Liegen mehrere Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung vor, so können sich diese hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, insbesondere was Art und Menge der Silberhalogenidkörnchen betrifft unterscheiden. Im allgemeinen wird die Teilschicht mit höherer Empfindlichkeit von Träger entfernter angeordnet sein als die Teilschicht mit geringerer Empfindlichkeit, Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung können zueinander benachbart oder durch andere Schichten, z.B. durch Schichten anderer spektraler Sensibilisierung getrennt sein. So können z.B. alle hochempfindlichen und alle niedrigempfindlichen Schichten jeweils zu einem Schichtpaket zusammengefaßt sein (DE-A 1 958 709, DE-A 2 530 645, DE-A 2 622 922).

40 Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandhalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger und anderes enthalten. UV-Licht absorbierende Verbindungen sollen einerseits die Bildfarbstoffe vor dem Ausbleichen durch UV-reiches Tageslicht schützen und andererseits als Filterfarbstoffe das UV-Licht im Tageslicht bei der Belichtung absorbieren und so die Farbwiedergabe eines Films verbessern. Üblicherweise werden für die beiden Aufgaben Verbindungen unterschiedlicher Struktur eingesetzt. Beispiele sind arylsubstituierte Benzotriazolverbindungen (US-A 3 533 794), 4-Thiazolidonverbindungen (US-A 3 314 794 und 3 352 681), Benzophenonverbindungen (JP-A 2784/71), Zimtsäureesterverbindungen (US-A 3 705 805 und 3 707 375), Butadienverbindungen (US-A 4 045 229) oder Benzoxazolverbindungen (US-A 3 700 455).

50 Es können auch ultraviolettabsorbierende Kuppler (wie Blaugrünkuppler des  $\alpha$ -Naphtholtyps) und ultraviolettabsorbierende Polymere verwendet werden. Diese Ultraviolettabsorbentien können durch Beizen in einer speziellen Schicht fixiert sein.

Für sichtbares Licht geeignete Filterfarbstoffe umfassen Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe, Styrolfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe und Azofarbstoffe. Von diesen Farbstoffen werden Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe und Merocyaninfarbstoffe besonders vorteilhaft verwendet.

55 Geeignete Weißtöner sind z.B. in Research Disclosure Dezember 1978, Seite 22 ff, Referat 17 643, Kapitel V beschrieben.

Bestimmte Bindemittelschichten, insbesondere die vom Träger am weitesten entfernte Schicht, aber auch gelegentlich Zwischenschichten, insbesondere, wenn sie während der Herstellung die vom Träger am

weitesten entfernte Schicht darstellen, können fotografisch inerte Teilchen anorganischer oder organischer Natur enthalten, z.B. als Mattierungsmittel oder als Abstandshalter (DE-A 3 331 542, DE-A 3 424 893, Research Disclosure Dezember 1978, Seite 22 ff, Referat 17 643, Kapitel XVI).

Der mittlere Teilchendurchmesser der Abstandshalter liegt insbesondere im Bereich von 0,2 bis 10  $\mu\text{m}$ ,  
 5 Die Abstandshalter sind wasserunlöslich und können alkaliunlöslich oder alkalilöslich sein, wobei die alkalilöslichen im allgemeinen im alkalischen Entwicklungsbad aus dem fotografischen Material entfernt werden. Beispiele für geeignete Polymere sind Polymethylmethacrylat, Copolymere aus Acrylsäure und Methylmethacrylat sowie Hydroxypropylmethylcellulosehexahydrophthalat.

Die erfindungsgemäßen Materialien, seien es Schwarz-Weiß- oder Color-, Negativ-, Direktpositiv- oder  
 10 Umkehrmaterialien werden nach den dafür empfohlenen Prozessen in üblicher Weise verarbeitet.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt in üblicher Weise durch sauer oder alkalisch katalysierte Umsetzung von 3- bis 6-wertigem Alkohol und Propylenoxid (Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie, Urban/Schwarzenberg-Verlag 1963, 14. Band, Seite 49 ff).

15

### Prüfmethoden

#### 1. Ermittlung des Schmelzpunkts von gelatinehaltigen Schichten.

20

Eine Probe der Unterlage wird in eine 0,7 gew.-%ige Lösung des Farbstoffs Rose Bengale getaucht.

Temperatur der Lösung: 6 °C

Bewegung: Leichtes Rühren

Die Lösung wird langsam erwärmt (1 °C/min), wobei die Probe alle Minute hochgehoben wird und mit  
 25 einem feinen Haarpinsel leicht angestrichen wird. Falls dabei weiße Streifen durch abgehende Gelatineschicht, insbesondere Substratschicht entstehen, ist der Endschmelzpunkt erreicht.

Diese Methode funktioniert zufriedenstellend bei Schmelzpunkt < 15 °C. Bei höheren Schmelzpunkten hat die Schicht wegen der langen Verweilzeit in Wasser die Möglichkeit einer Sol/Gelumlagerung, so daß eine genaue Differenzierung von Schmelzpunkten > 20 °C schlecht möglich ist.

30

#### 2. Ermittlung des Sol/Gel-Anteils bei einer mit einer Haftschrift versehenen Probe

Die Methode beruht auf der Tatsache, daß eine Gelatineschicht mit einem Schmelzpunkt von > 20 °C  
 35 sich nicht mehr in Wasser von 20 °C löst, während eine Sol-Gelatine sich nicht mehr bei 20 °C umlagert und sich sofort löst. Die Gelatine wird mit dem Farbstoff Rose-Bengale angefärbt. Die Intensität der Färbung ist ein Maß für die Menge der Gelform in der Schicht.

Eine Probe der Unterlage wird zur Hälfte in Leitungswasser getaucht.

Temperatur: 20 °C; 25 °C

40 Rührer: Magnetrührer, ca. 3 U/min

Dauer: 3 Min.

Danach wird bei 6 °C mit einer 1 gew.-%igen Rose-Bengale-Lösung 1 Min. angefärbt, zweimal in  
 kaltem Wasser (6 °C) abgewaschen und getrocknet. Der mit Wasser von 20 °C bzw. 25 °C behandelte Teil  
 45 zeigt nun entweder keine Anfärbung (Vorliegen von Solform) oder eine mehr oder weniger starke Anfärbung verglichen mit dem nicht behandelten Teil der Probe. Man kann hinter einem Grünfilter an einem Macbeth-Densitometer messen und gibt das Verhältnis behandelt/unbehandelt in Prozenten an.

#### 3. Prüfung der Gleichmäßigkeit

50

Auf ein polyethylenbeschichtetes Papier, das mit einer Substratschicht versehen ist, werden nacheinander eine lichtempfindliche, einen Gelbkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, eine lichtempfindliche, einen Purpurkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, eine einen UV-Absorber enthaltende Zwischenschicht, eine lichtempfindliche, einen Blaugrünekuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht und eine einen Härter enthaltende Schutzschicht gegossen.  
 55

Um die Gußqualität zu beurteilen, werden hinter Auszugsfiltern (rot, grün, blau) große Farbflächen mit D = 0,6 aufbelichtet. Die Gleichmäßigkeit einer Farbfläche ist so definiert, daß keine Farbdichtedifferenzen innerhalb dieser Fläche auftreten. Die Dichtedifferenzen manifestieren sich vor allem in Streifen und

Marmorierungsstrukturen.

### Beispiele

5

#### 1. Technologische Bedingungen beim Beguß der Substratschicht

Maschinengeschwindigkeit 115 m/min

10 Naßauftrag (Walzensystem): 3,0 g/m<sup>2</sup>

Trockenauftrag: 80 - 300 mg/m<sup>2</sup> ; je nach Rezept

Trockenzeit: 3,5-7 sec

Trockner: 7 m Trockenstrecke

Luftmenge: 25 000 m<sup>3</sup>/h

15 Luftgeschwindigkeit: ca. 50 m/sec

Guttemperatur: 45-60 °C

Gießtemperatur: 40 °C

#### 20 2. Allgemeine Herstellung der Gießlösungen für die Substratschicht

Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden unter leichtem Rühren mit einer 10 gew.-%igen Lösung des Netzmittels Sulfobernsteinsäure-bis-(2-ethyl-hexyl)-ester gemischt und danach zum entsalzten Wasser zugesetzt. Die Gelatine wird in fester Form eingebracht, 20 min bei 20 °C gequollen und dann bei 40 °C  
25 gelöst. Danach werden Isopropanol und das Härtungsmittel zugesetzt. Die Lösungen werden auf Polyethylenschichten gegossen, die vorher einer Coronabestrahlung ausgesetzt waren.

#### 3. Einzelversuche (gelatinereich)

30

### 3.1 Vergleichsversuch

35

**Wasser entsalzt** 81,4 l

**Gelatine** 10 kg

**Sulfobernsteinsäuredioctylester** 0,25 kg

40

**(10 gew.-%ige wäßrige Lösung)**

**Isopropanol** 8,0 kg

**Chromalaun** 0,35 kg

45

**(10 gew.-%ige wäßrige Lösung)**

**Ergebnis: Schmp. : 11° C**

**Gel-Anteil: 0 %**

50

**Direktbeguß: starke Unruhe in den Farbflächen,  
Rasterstrukturen, keine Naßhaftung, Ablösen der  
55 Schicht.**

**3.2 erfindungsgemäß**

Wasser entsalzt	81,48 l
Verbindung 14	2,5 kg
Sulfobernsteinsäuredioctylester (10 gew.-%ige wäßrige Lösung)	0,250 kg
Gelatine	7,5 kg
Isopropanol	8,0 kg
Chromalaun (10 gew.-%ige wäßrige Lösung)	0,270 kg

Ergebnis: Schmp. : 28° C

Gel-Anteil: 60 %

Direktbeguß: glatte Farbflächen, gute Naßhaftung

**3.3 erfindungsgemäß**

Wasser entsalzt	81,42 l
Verbindung 14	3,4 kg
Sulfobernsteinsäuredioctylester (10 gew.-%ige wäßrige Lösung)	0,340 kg
Gelatine	6,6 kg
Isopropanol	8,0 kg
Chromalaun (10 gew.-%ige wäßrige Lösung)	0,240 kg

Ergebnis: Schmp. : 30° C

Gel-Anteil: 85 %

Direktbeguß: Gleichmäßige Farbflächen,  
Gute Naßhaftung

**3.4 erfindungsgemäß**

	Wasser entsalzt	81,32 l
	Verbindung 35	5,0 kg
5	Sulfobernsteinsäuredioctylester (10 gew.-%ige wäßrige Lösung)	0,5 kg
	Gelatine	5,0 kg
10	Isopropanol	8,0 kg
	Chromalaun (10 gew.-%ige wäßrige Lösung)	0,180 kg

Ergebnis: Schmp. : 30° C

Gel-Anteil: 90 %

Direktbeguß: Gleichmäßige Farbflächen  
Gute Naßhaftung

**3.5 erfindungsgemäß**

	Wasser entsalzt	74,0 l
	Verbindung 6	3,5 kg
30	Sulfobernsteinsäuredioctylester (10 gew.-%ige wäßrige Lösung)	0,350 kg
	Gelatine	4,0 kg
35	Polyvinylpyrrolidon (5 gew.-%ige wäßrige Lösung)	10,0 kg
	Isopropanol	8,0 kg
40	Chromalaun (10 gew.-%ige wäßrige Lösung)	0,150 kg

Ergebnis: Schmp. : 29° C

Gel-Anteil: 80 %

Direktbeguß: Gleichmäßige Farbflächen  
Gute Naßhaftung

**3.6 erfindungsgemäß**

	Wasser entsalzt	74 l
	Verbindung 23	3,5 kg
5	Sulfobernsteinsäuredioctylester (10 gew.-%ige wäßrige Lösung)	0,350 kg
	Gelatine	4,0 kg
10	Mischpolymerisat Vinylpyrrolidon/ Vinylacetat (7:3) (5 gew.-%ige wäßrige Lösung)	10,0 kg
15	Isopropanol	8,0 kg
	Chromalaun (10 gew.-%ige wäßrige Lösung)	0,150 kg

Ergebnis: Schmp. : 29° C  
Gel-Anteil: 86 %

Direktbeguß: Gleichmäßige Farbflächen  
Gute Naßhaftung

**3.7 erfindungsgemäß**

	Wasser entsalzt	81,42 l
35	Verbindung 39	3,4 kg
	Sulfobernsteinsäuredioctylester (10 gew.-%ige wäßrige Lösung)	0,340 kg
40	Gelatine	6,6 kg
	Isopropanol	8,0 kg
	Chromalaun (10 gew.-%ige wäßrige Lösung)	0,240 kg

Ergebnis: Schmp. : 30° C  
Gel-Anteil: 80 %

Direktbeguß: Gleichmäßige Farbflächen  
Gute Naßhaftung

**3.8 erfindungsgemäß**

Wasser entsalzt	81,66 l
Verbindung 30	3,4 kg
Sulfobernsteinsäuredioctylester (10 gew.-%ige wäßrige Lösung)	0,340 kg
Gelatine	6,6 kg
Isopropanol	8,0 kg

Ergebnis: Schmp. : 28° C  
Gel-Anteil: 82 %

Direktbeguß: Gleichmäßige Farbflächen  
Gute Naßhaftung

**3.9 erfindungsgemäß**

Wasser entsalzt	81,42 l
Verbindung 13	2,4 kg
Verbindung 19	1,0 kg
Sulfobernsteinsäuredioctylester (10 gew.-%ige wäßrige Lösung)	0,340 kg
Gelatine	6,6 kg
Isopropanol	8,0 kg
Chromalaun (10 gew.-%ige wäßrige Lösung)	0,240 kg

Ergebnis: Schmp. : 30° C  
Gel-Anteil: 87 %

Direktbeguß: Gleichmäßige Farbflächen  
Gute Naßhaftung

Das nachfolgende Versuchsraster zeigt die Ergebnisse bei definierten Trocknungstemperaturen.

## Versuchsraster

		Schmelzpunkt der Schicht / Haftfestigkeit		
		Trocknung bei 45° C	Trocknung bei 55° C	Trocknung bei 60° C
5	Typ ohne	< 10° C Haften: -	< 10° C Haften: -	< 10° C Haften: -
10	Zusatz	Beguß: schlecht	Beguß: schlecht	Beguß: schlecht
	Gelatine + Verb. 14 (33 %)	30° C Haftung: + Beguß: gut	30° C Haftung: + Beguß: gut	27° C Haftung: + Beguß: gut
15	Gelatine + Verb. 6 (33 %)	29° C Haften: + Beguß: gut	30° C Haften: + Beguß: gut	26° C Haften: + Beguß: gut
20	Gelatine + Verb. 23 (33 %)	29° C Haften: + Beguß: gut	29° C Haften: + Beguß: gut	28° C Haften: + Beguß: gut
25	Gelatine + Verb. 39 (33 %)	30° C Haften: + Beguß: gut	30° C Haften: + Beguß: gut	29° C Haften: + Beguß: gut
30	Gelatine + Verb. 30 (33 %)	28° C Haften: + Beguß: gut	29° C Haften: + Beguß: gut	27° C Haften: + Beguß: gut
	Gelatine + Verb. 3 (33 %)	30° C Haften: + Beguß: gut	30° C Haften: + Beguß: gut	28° C Haften: + Beguß: gut
35	Gelatine + Verb. 28 (33 %)	28° C Haften: + Beguß: gut	29° C Haften: + Beguß: gut	26° C Haften: + Beguß: gut
40	Gelatine + Verb. 13 (33 %)	30° C Haften: + Beguß: gut	30° C Haften: + Beguß: gut	29° C Haften: + Beguß: gut
45	Gelatine + Verb. 35 (33 %)	29° C Haften: + Beguß: gut	29° C Haften: + Beguß: gut	27° C Haften: + Beguß: gut
50	Gelatine + Verb. 12 (33 %)	30° C Haften: + Beguß: gut	30° C Haften: + Beguß: gut	29° C Haften: + Beguß: gut

Schmp. gemessen 30 min nach Beguß (Luftabschluß)

55

## 4. Einzelversuche (gelatinearm)

5

## 4.1 Vergleichsversuch

	Wasser entsalzt	89,06 l
10	Gelatine	2,67 kg
	Sulfobernsteinsäuredioctylester (10 gew.-%ige wäßrige Lösung)	0,270 kg
15	Isopropanol	8,0 kg

20

Direktbeguß: Starke Dichteschwankungen in den  
Farbflächen,  
keine Naßhaftung, Ablösen der Schicht

25

## 4.2 erfindungsgemäß

	Wasser entsalzt	89,07 kg
	Verbindung 14	1,76 kg
30	Sulfobernsteinsäuredioctylester (10 gew.-%ige wäßrige Lösung)	0,260 kg
	Gelatine	0,91 kg
	Isopropanol	8,0 kg

35

Direktbeguß: Gleichmäßige Farbflächen  
Naßhaftung nach 3-4 Tagen

40

## 4.3 erfindungsgemäß

	Wasser entsalzt	89,03 kg
45	Verbindung 14	2,0 kg
	Sulfobernsteinsäuredioctylester (10 gew.-%ige wäßrige Lösung)	0,300 kg
	Gelatine	0,67 kg
50	Isopropanol	8,0 kg

55

Direktbeguß: Gleichmäßige Farbflächen  
Naßhaftung nach 3-4 Tagen

**4.4 erfindungsgemäß**

	<b>Wasser entsalzt</b>	<b>88,9 kg</b>
	<b>Verbindung 14</b>	<b>2,14 kg</b>
5	<b>Sulfobernsteinsäuredioctylester</b>	<b>0,430 kg</b>
	<b>(10 gew.-%ige wäßrige Lösung)</b>	
	<b>Gelatine</b>	<b>0,53 kg</b>
10	<b>Isopropanol</b>	<b>8,0 kg</b>

**Direktbeguß: Glatte Farbflächen**

**Naßhaftung nach 3-4 Tagen**

5. Einzelversuche (glatte Oberflächen)

5. Vergleichsprobe: PE-Unterlage, coronabestrahlt

25	<b>5.2 Wasser entsalzt</b>	<b>88,78 l</b>
	<b>Verbindung 14</b>	<b>2,67 kg</b>
	<b>Sulfobernsteinsäuredioctylester</b>	<b>0,550 kg</b>
	<b>(10 gew.-%ige wäßrige Lösung)</b>	
30	<b>Isopropanol</b>	<b>8,0 kg</b>

**Ergebnis nach Direktbeguß: In Farbflächen gleichmäßiger als reines PE. Spezifischer Oberflächenwiderstand  $1 \times 10^{10} \Omega/\text{cm}$  (reines PE  $> 10^{14} \Omega/\text{cm}$ )**

40	<b>5.3 Wasser entsalzt</b>	<b>88,78 l</b>
	<b>Verbindung 7</b>	<b>2,67 kg</b>
	<b>Sulfobernsteinsäuredioctylester</b>	<b>0,550 kg</b>
45	<b>(10 gew.-%ige wäßrige Lösung)</b>	
	<b>Isopropanol</b>	<b>8,0 kg</b>
	<b>Ergebnis wie bei 5.2</b>	

5.4	Wasser entsalzt	77,78 l
	Verbindung 23	1,67 kg
	Polystyrolsulfonsaures Natrium (5 %)	20,0 kg
5	Sulfobernsteinsäuredioctylester	0,550 kg
	(10 gew.-%ige wäßrige Lösung)	

10 Ergebnis nach Direktbeguß: In Farbflächen glatter als reines PE. Spezifischer Oberflächenwiderstand  $5 \times 10^9 \Omega/\text{cm}$ .

5.5	Wasser entsalzt	77,78 l
	Verbindung 5	1,67 kg
20	Polystyrolsulfonsaures Natrium (5 %)	20,0 kg
	Sulfobernsteinsäuredioctylester	0,550 kg
	(10 gew.-%ige wäßrige Lösung)	

25 wie bei 5.4. Spezifischer Oberflächenwiderstand  $6,5 \times 10^9 \Omega/\text{cm}$ .

5.6	Wasser entsalzt	84,05 l
	Verbindung 14	2 kg
35	Polystyrolsulfonsaures Natrium	13,4 kg
	(5 gew.-%ige wäßrige Lösung)	

40 Sulfobernsteinsäuredioctylester 0,550 kg  
(10 gew.-%ige wäßrige Lösung)

45 wie bei 5.4. Spezifischer Oberflächenwiderstand  $8 \times 10^9 \Omega/\text{cm}$ .

50 Das Haften wird 2 h nach dem Beguß mit einer Colorschicht bzw. einem Coloraufbau bestimmt.

#### 6. Versuch mit NC (Non-Curling)-Schichten

55 Technische Bedingungen:  
Trocknen: Schwebetrockner wie 1  
Maschinengeschwindigkeit: 60 m/min  
Trocknungszeit: 25 sec

Gutstemperatur nach Trocknen: 50° C

5           **6.1 Vergleichsversuch**

	<b>Wasser entsalzt</b>	<b>74,8 l</b>
	<b>Gelatine</b>	<b>10,0 kg</b>
10	<b>Sulfobernsteinsäuredioctylester</b>	<b>0,5 kg</b>
	<b>(10 gew.-%ige wäßrige Lösung)</b>	
	<b>Isopropanol</b>	<b>8,0 kg</b>
	<b>Triacrylformal</b>	<b>6,7 kg</b>
15	<b>(3 gew.-%ige wäßrige Lösung)</b>	
	<b>pH 6,8</b>	

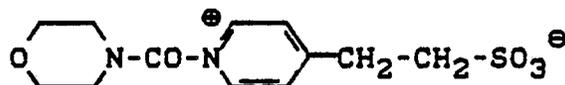
20           **Dauer bis Schmp. 100° C: 5 Wochen**

25           **6.2 erfindungsgemäß**

25	<b>Wasser entsalzt</b>	<b>85,1 l</b>
	<b>Verbindung 14</b>	<b>3,4 kg</b>
	<b>Gelatine</b>	<b>6,6 kg</b>
30	<b>Sulfobernsteinsäuredioctylester</b>	<b>0,5 kg</b>
	<b>(10 gew.-%ige wäßrige Lösung)</b>	
	<b>Triacrylformal</b>	<b>4,4 kg</b>
	<b>(3 gew.-%ige wäßrige Lösung)</b>	
35	<b>pH 6,8</b>	

40           **Dauer bis Schmp. 100° C: 4 Tage**

45           **7. Versuche mit Soforthärtungsmittel der Formel**



50

55           **7.1 Vergleich**

Gesamtaufbau Colorpapier mit einer typengemäßen Obergußschicht. Härtung des Gesamtaufbaus mit 3 Gew.-% des oben genannten Soforthärtungsmittels.

Naßkratzfestigkeit: 2,5 N

7.2 Versuch wie 7.1,

bei dem 33 Gew.-% der Obergußgelatine durch Verbindung 6 ersetzt wurde.  
Naßkratzfestigkeit: 4.5 N

5

### Ansprüche

1. Fotografisches Material mit mindestens einer Hilfsschicht und mindestens einer lichtempfindlichen Emulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Hilfsschicht wenigstens eine Verbindung enthält, die durch Umsetzung eines 3- bis 6-wertigen Alkohols mit Propylenoxid erhalten wurde.

2. Fotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzungsprodukte einen OH-Gehalt von 7 bis 15 Gew.-% haben.

3. Fotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzungsprodukte einen OH-Gehalt von 9,5 bis 12,5 Gew.-% haben.

4. Fotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die 3- bis 6-wertigen Alkohole 3 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten.

5. Fotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzungsprodukte zusammen mit Gelatine im Gewichtsverhältnis von 0,1-10:1 eingesetzt werden.

6. Fotografisches Material nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Gelatine teilweise durch andere hochmolekulare wasserlösliche Polymere ersetzt ist.

7. Polyethylenbeschichtetes Papier mit einer Substratschicht und mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Substratschicht wenigstens eine Verbindung enthält, die durch Umsetzung eines 3-bis 6-wertigen Alkohols mit Propylenoxid erhalten wurde.

25

30

35

40

45

50

55