



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes  
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

206 848

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) G 03 C 1/30

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 03 C/ 2324 213

(22) 06.08.81

(44) 08.02.84

- (71) VEB FILMFABRIK WOLFEN; DD;  
 (72) GRAGERT, REINHARD, DIPL.-CHEM.; PLASCHNICK, DIETER, DIPL.-CHEM.; ARNOLD, MARTINA, DIPL.-CHEM.;  
 HORN, GUNTER, DR. DIPL.-CHEM.; DD;  
 WIEDEMANN, GOTTFRIED, PROF. DR. DR. DIPL.-ING. OEC.; FRENZEL, HORST, DR. DIPL.-CHEM.; DD;  
 (73) siehe (72)  
 (74) VIKTORIA PRELL VEB FILMFABRIK WOLFEN, PATENTABTEILUNG, 4440 WOLFEN 1,  
 RUDI-ARNDT-STRASSE 13

(54) LICHTEMPFINDLICHES FOTOGRAFISCHES MATERIAL, DAS HÄRTUNGSMITTEL ENTHÄLT

(57) Die Erfindung betrifft ein lichtempfindliches fotografisches Material, das in mindestens einer hydrophile Polymere als Bindemittel enthaltenden Schicht Härtungsmittel enthält. Um lichtempfindliche fotografische Materialien in ihren physikalisch-mechanischen Eigenschaften bezüglich Wasseraufnahme, Wärmebeständigkeit und Naßfestigkeit so zu gestalten, daß sie den Anforderungen moderner Verarbeitungsregime wie Automatenentwicklung und Hochtemperaturverarbeitung entsprechen ist es Aufgabe der Erfindung, neue Härtungsmittel zu finden, die eine gute Stabilität und einen entsprechend niedrigen Dampfdruck besitzen, eine schnelle Härtung bewirken und die Viskosität der Begießlösungen nicht wesentlich erhöhen, ohne einen nachteiligen Einfluß auf das fotografische Material auszuüben. Erfindungsgemäß enthält das Material als Härtungsmittel siliciumorganische Verbindungen der allgemeinen Formel  $(X-R)_{4-n}Si(A)_n$ , worin bedeuten A eine hydrolysierbare Gruppe, vorzugsweise Alkoxy, Carboxy oder Chlor R eine zweiwertige Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen X eine Gruppierung, die mit den funktionellen Gruppen der hydrophilen Kolloide eine Atombindung bildet, vorzugsweise eine Vinylsulfonyl-, Halogen-s-triazinyl-, Vinyl-, Vinyl ether-, Epoxy-, Hydroxymethyl-, Hydroxymethylether-, Allylether-, Acryloyl-, Methacryloyl-funktionalisierte Gruppierung n 1 bis 3.

VEB Filmfabrik Wolfen  
Stammbetrieb des  
VEB Fotochemisches Kombinat Wolfen

Wolfen, den 8.4.1981  
PN 887 My/Le

DC. Gragert  
DC. Plaschnick  
DC. Arnold  
Dr. Horn  
Prof.Dr.Dr. Wiedemann  
Dr. Frenzel

Int.Cl.<sup>3</sup>: G 03 C 1/30

Lichtempfindliches fotografisches Material,  
das Härtungsmittel enthält

#### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein lichtempfindliches fotografisches Material, das in mindestens einer hydrophile Polymere als Bindemittel enthaltenden Schicht Härtungsmittel enthält.

#### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Natürliche oder synthetische hydrophile Polymere wie beispielsweise Gelatine, Polyvinylalkohol, Alginsäurederivate, Cellulosederivate, bestimmte Polyacrylamide und andere werden allein oder im Gemisch untereinander als Schichtbildner für die verschiedensten Zwecke verwendet. Ein breites Anwendungsgebiet für derartige hydrophile Bindemittelschichten findet man bei der Herstellung fotografischer Materialien. Solche Schichten, insbesondere fotografische Schichten, besitzen eine größere Flüssigkeitsaufnahme, als für die eigentliche Verarbeitung benötigt wird. So liegt die Wasseraufnahme, die allgemein als Quellung bezeichnet wird, z.B. bei Gelatine in der Regel bei 10 g Wasser pro g Gelatine. Dies bringt Nachteile mit sich, wie erhöhte Aufnahme der Entwicklerflüssigkeit und damit eine größere Gefahr der Vergilbung der fertigen Bilder, geringere Haltbarkeit der verarbeiteten Schichten durch die größere Feuchtigkeitsaufnahme beim

Lagern bei hoher Luftfeuchtigkeit, längere Übertragungszeiten durch die infolge der starken Quellung längeren Diffusionswege, eine größere Gefahr des Verklebens der Filmbahnen und des Abklatschens, zu niedrige Sol-Gel-Umwandlungspunkte, die Verarbeitungstemperaturen  $> 25^{\circ}\text{C}$ , wie sie für eine Automatenverarbeitung gefordert werden, nicht zulassen, sowie eine hohe Verletzbarkeit der Schichten gegenüber mechanischen Beanspruchungen (geringe Naßfestigkeit).

Für die Trocknung der gequollenen Schichten werden längere Zeiten benötigt.

Gelatinehaltige Bindemittelschichten, wie sie vorrangig bei fotografischen Materialien Anwendung finden, genügen also in ihren physikalisch-mechanischen Eigenschaften nicht den Anforderungen des Verbrauchers.

Es besteht daher ein Bedarf an filmbildenden Schichtbindemitteln, die wasserlöslich, wenig quellbar und trotzdem gut feuchtigkeitsdurchlässig sind.

Es ist bekannt, daß die negativen Eigenschaften durch den Härungsprozeß, in dem Netzwerke durch Knüpfung kovalenter oder ionischer Bindungskräfte gebildet werden, beseitigt werden können.

Zum Mechanismus der Härtung sind bereits zahlreiche Publikationen erschienen, z.B. Mees u. James "Theorie des fotografischen Prozesses" London 1966, Davis u. Tabor J. Polymer Sci. (Part 1) 1 (1963), 799.

Mannigfaltig sind auch die Stoffklassen, die zur Härtung und besonders zur Gelatinehärtung vorgeschlagen werden.

Beispiele für solche Stoffklassen sind anorganische Härtungsmittel, wie Chromalaun, Kaliumalaun, Chromsulfat, wie in den US-PS 1 544 936 und 2 046 320 beschrieben, Aluminiumsulfat, Ammoniakalaun oder Zirkonsulfat und organische Härtungsmittel, wie Aldehyde, z.B. Formaldehyd oder Glutaraldehyd, reaktives Halogen enthaltende Verbindungen, wie in den US-PS 3 394 006 und 3 288 775 beschrieben, Verbindungen mit reaktiven, ethylenisch ungesättigten Gruppen, wie Acryloyl- oder Vinylsulfonyleverbindungen, wie in den US-PS 3 635 718 und 3 642 486

beschrieben, Aziridine, wie in der US-PS 3 017 280 beschrieben, Halogencarboxylaldehyde, wie Mucochlorsäure, Dioxane, wie Dihydroxydioxan, Epoxyverbindungen, wie in der US-PS 3 047 394 beschrieben, substituierte Methylester, wie in den US-PS 3 241 972 und 3 542 558, sowie der bekanntgemachten JA-PA 48 896/72 beschrieben.

Bei der Verwendung im fotografischen Material besitzen diese bekannten Härtungsmittel jedoch entscheidende Nachteile.

Beispiele für solche Nachteile von Härtungsmitteln sind unzureichende Härtungseigenschaften, die Veränderung der Härtungseigenschaften mit der Lagerzeit und das Auftreten einer Nachhärtung aufgrund einer langsamen Härtungsreaktion, wodurch auch eine ständige Veränderung der sensitometrischen Daten erfolgt und keine sichere Produktion durchgeführt werden kann. Hieraus erklärt sich auch die Synthese reaktiver Härtungsmittel. Diese wiederum sind oft instabil, besitzen schlechte Lagerungseigenschaften und bewirken neben dem Nachteil einer meist unverträglichen Toxizität Viskositätsanstiege der Begußlösungen während der Stehzeit im Herstellungsprozeß der Filmmaterialien.

Viele reaktive Härtungsmittel, wie z.B. Formalin, bestimmte Carbodiimide, verschiedene Vinylsulfone, wie Divinylsulfon u.a. sind aufgrund ihres hohen Dampfdruckes und der meist hohen Toxizität für die Filmherstellung ungeeignet.

Außerdem führen solche Verbindungen zu unkontrollierbaren Härtungsvorgängen.

Ein möglichst niedriger Dampfdruck ist die geringste Forderung, die an ein Härtungsmittel gestellt wird.

Die größten Schwierigkeiten bei der Auswahl von Härtungsmitteln für hydrophile Polymere treten auf, wenn diese in fotografischen Emulsionen verwendet werden sollen.

Silberhalogenid enthaltende fotografische Aufzeichnungsmaterialien sind gegenüber dem Zusatz der verschiedensten Verbindungen empfindlich. So erzeugen beispielsweise die herkömmlichen Aldehydgruppen enthaltenden Härtungsmittel, wie Formaldehyd und Glutardialdehyd, mit bestimmten Farbkupplern farblose Reaktionsprodukte. Dadurch wird die Intensität des entwickelten Farbbildes im fotografischen Aufzeichnungsmaterial vermindert.

Auch eine Erhöhung des Schleiers oder eine Desensibilisierung können auftreten und somit eine unvermeidbare Schädigung der sensitometrischen Kenndaten bewirken.

Darüber hinaus macht die Entwicklung neuer fotografischer Materialien eine schnelle Entwicklung bzw. Behandlung von fotografischen Aufzeichnungsmaterialien erforderlich.

Bei der zunehmenden Verwendung von automatischen Entwicklungsmaschinen müssen die fotografischen Aufzeichnungsmaterialien Filmeigenschaften mit einer ausreichend hohen Festigkeit besitzen, um gegen starke mechanische Beanspruchung beständig zu sein.

Außerdem sind mit zunehmender Verbreitung der Hochtemperatur-Schnellentwicklung Materialien erforderlich, die gute physikalische Eigenschaften, wie z.B. einen hohen Sol-Gel-Umwandlungspunkt, der Verarbeitungstemperaturen über 25 °C zuläßt, aufweisen und deren fotografische Eigenschaften durch diese Hochtemperatur-Schnellentwicklung nicht beeinträchtigt werden. Allen bekannten Härtungsmitteln ist außerdem der Nachteil zu eigen, daß mit steigendem Vernetzungsgrad der Gelatine ein deutlicher Verlust an Deckkraft eintritt, wodurch erhöhte Mengen an Silberhalogeniden eingesetzt werden müssen.

Hierdurch wird eine deutlich verschlechterte Ökonomie bewirkt.

Diese Sachverhalte lassen erkennen, mit welchen Schwierigkeiten die Synthese geeigneter Härtungsmittel verbunden ist.

Bisher ist es nicht gelungen, Härtungsmittel herzustellen, die allen Anforderungen gerecht werden.

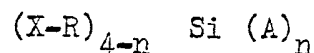
#### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist es, lichtempfindliche fotografische Materialien, die hydrophile Bindemittel enthalten, in ihren physikalisch-mechanischen Eigenschaften bezüglich Wasseraufnahme, Wärmebeständigkeit und Naßfestigkeit so zu gestalten, daß sie allen Anforderungen moderner Verarbeitungsregime wie Automatenentwicklung und Hochtemperaturverarbeitung entsprechen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, für lichtempfindliche Silberhalogenidmaterialien, die als Bindemittel hydrophile Polymere enthalten, Härtungsmittel zu finden, die eine gute Stabilität und einen entsprechend geringen Dampfdruck besitzen, eine schnelle Härtung bewirken und die Viskosität der Begießlösungen nicht erhöhen, ohne einen nachteiligen Einfluß auf das fotografische Material auszuüben.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß das lichtempfindliche fotografische Material, bestehend aus einem Träger und einer oder mehreren lichtempfindlichen Schichten und gegebenenfalls einer oder mehreren Hilfsschichten, wobei mindestens eine der Schichten mindestens ein hydrophiles Polymer als Bindemittel und gegebenenfalls weitere fotografische Zusätze enthält, als Härtungsmittel siliciumorganische Verbindungen der allgemeinen Formel



enthält, in der

A eine hydrolysierbare Gruppe, vorzugsweise Alkoxy, Carboxy oder Chlor

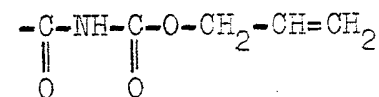
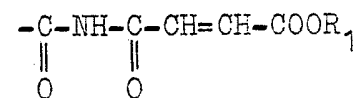
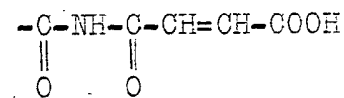
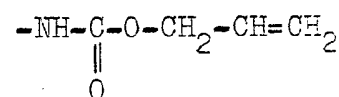
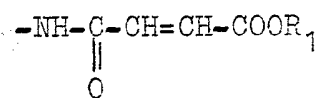
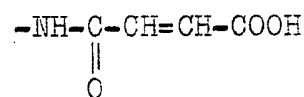
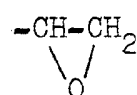
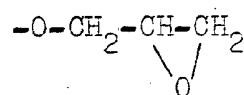
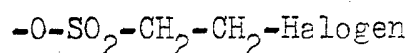
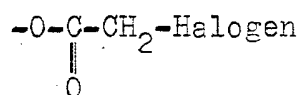
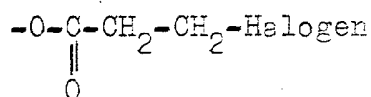
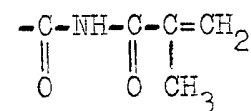
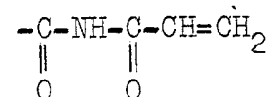
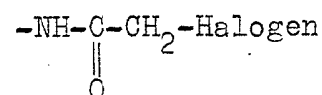
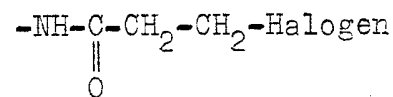
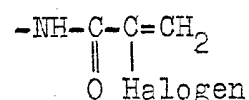
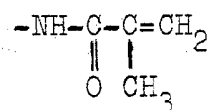
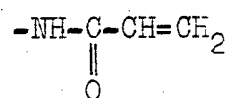
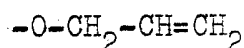
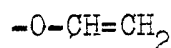
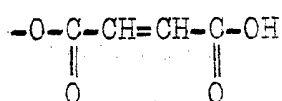
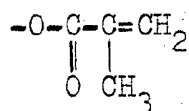
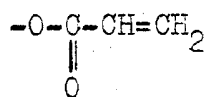
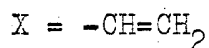
R eine zweiwertige Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen

X eine Gruppierung, die mit den funktionellen Gruppen der hydrophilen Polymere eine Atombindung bildet, vorzugsweise eine Vinylsulfonyl-, Halogen-s-triazinyl-, Vinyl-, Vinyl-ether-, Epoxy-, Hydroxymethyl-, Hydroxymethylether-, Allyl-ether-, Acryloyl-, Methacryloyl- funktionalisierte Gruppierung

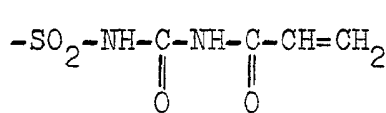
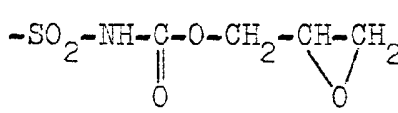
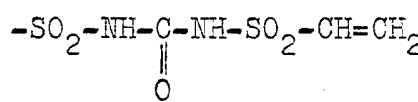
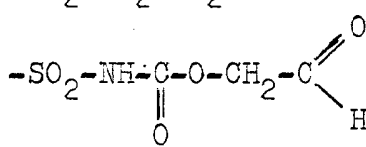
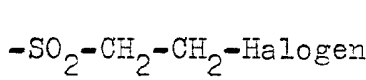
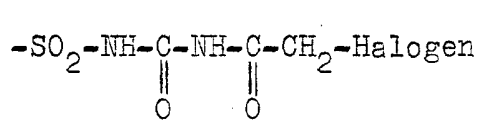
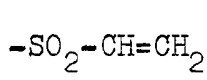
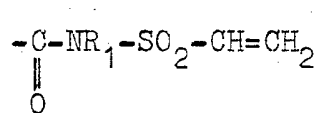
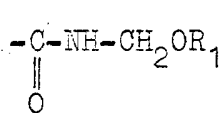
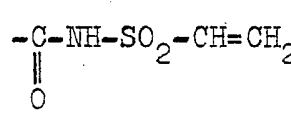
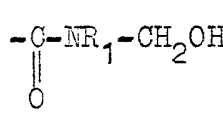
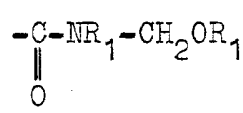
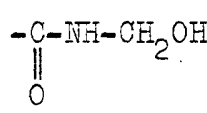
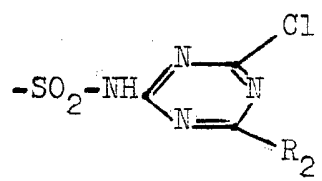
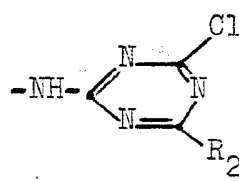
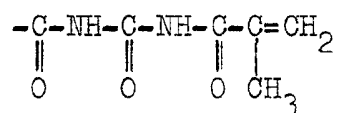
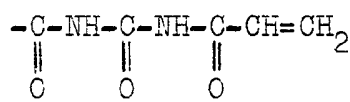
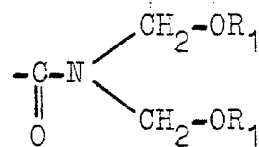
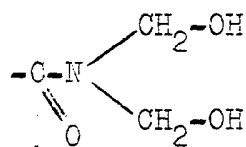
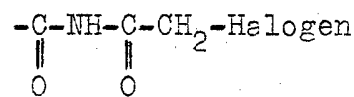
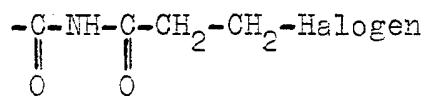
n 1 bis 3  
bedeuten.

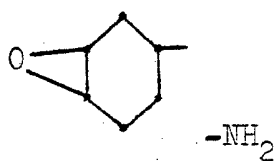
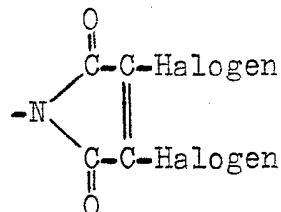
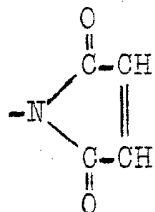
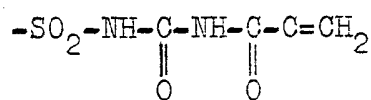
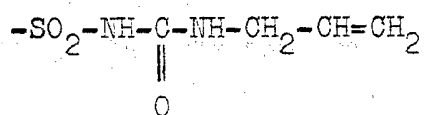
232421 3 - o -

Nachfolgend werden einige Beispiele für die gemäß der Erfindung verwendbaren Gruppen für X angegeben.



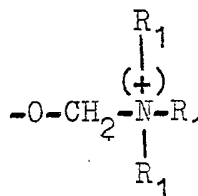
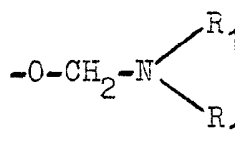
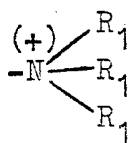
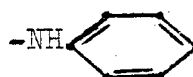
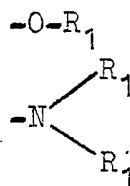
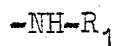
232421 3 - -





$R_1$  = Alkylrest mit 1-6 C-Atomen

$R_2$  = Halogen



Die erfindungsgemäßen Härtungsmittel eignen sich zum Härten der verschiedensten üblichen natürlichen und synthetischen Polymeren, die als funktionelle Gruppen z.B. Amino-, Imino-, Guanidino-, Mercapto-, Hydroxyl- oder Carbonsäuregruppen oder deren Gemische aufweisen. Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen eignen sich somit beispielsweise zum Härten von Gelatine, Gelatinederivaten, Albumin, Proteinen, Polysacchariden und deren Derivaten, Polyacrylamide, Polyacrylsäure, Polyvinylalkohol oder deren Derivate.

Ganz besonders eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen zum Härten von Gelatine fotografischer Emulsionen, wobei die Gelatine das einzige Bindemittel der Emulsion bilden kann oder aber in Mischung mit anderen mit Gelatine verträglichen Polymeren vorliegen kann. So kann z.B. eine gelatinehaltige Schicht auch noch Polyvinylalkohol oder Alginsäure bzw. synthetische Copolymere aus anderen Vinylverbindungen, wie Vinylacetat, Vinylpyrrolidon, Maleinsäureanhydrid und dergleichen enthalten.

Diese wasserlöslichen Polymeren dienen meist der Steuerung der fotografischen und rheologischen Eigenschaften.

Ferner können auch die verschiedensten Hilfsschichten der fotografischen Materialien wie z.B. Rück-, Unter-, Zwischen-, Deck-, Filter-, Antihalo-, Empfangs- und Übertragungsschichten mit den erfindungsgemäßen Verbindungen gehärtet werden, sofern sie hydrophile Polymere mit vorzugsweise Amino-, Imino-, Guanidino-, Mercapto-, Hydroxyl- oder Carbonsäuregruppen oder deren Gemischen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Härtungsmittel können auch in Gegenwart weiterer Zusatzstoffe wie z.B. Silberhalogenide, Farbkuppler, Sensibilisatoren, Filter-, Antihalo- und Schirmfarbstoffe, Beiz- und Gleitmittel, Stabilisatoren, UV-Absorber, optische Aufheller, Pigmente, wie Titandioxid, Siliciumdioxid, Bariumsulfat, Magnesiumdioxid oder solche, organischer Natur, wie Farbpigmente, sowie Antischleiermittel und Tenside ohne Schädigung verwendet werden. Die Menge des erfindungsgemäßen Härtungsmittels richtet sich nach dem Verwendungszweck.

Im allgemeinen beträgt die Menge etwa 0,05 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf das Trockengewicht des zu härtenden Materials, z.B. trockene Gelatine oder trockener Polyvinylalkohol.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen siliciumorganischen Verbindungen besteht in ihrem Härtungsmechanismus. Diese Verbindungen sind befähigt, die hydrophilen Polymere kovalent zu vernetzen. Hierbei verläuft der Vernetzungsprozeß über die beschriebenen funktionellen reaktiven Gruppierungen, wie reaktive Doppelbindungen (Acryloyl-, Methacryloyl-, Vinyl-, Vinylether-, Vinylsulfonylgruppen), reaktives Halogen, Hydroxymethyl-, Hydroxymethylether-, Epoxy-, Halogen-s-triazinyl-, Aldehydgruppen u.a.

Gibt man diese siliciumorganischen Verbindungen zu den wässrigen oder wässrig organischen Lösungen hydrophiler Bindemittel, so entstehen in einem ersten Schritt durch Hydrolyse die entsprechenden funktionalisierten Silandi- oder Silantriole, die dann in einem zweiten Reaktionsschritt rasch zu Siliconen polykondensieren. Durch diesen Mechanismus erhöht sich der Vernetzungsgrad der Bindemittelschichten und damit ihre physikalisch-mechanische Belastbarkeit in hervorragendem Maße.

Wenn diese Verbindungen einer Lösung eines hydrophilen Bindemittels zugesetzt werden, verursachen sie keine oder nur eine geringe Erhöhung der Viskosität der Lösung und solche Lösungen können daher ohne Schwierigkeiten vergossen werden. Die Verbindungen zeigen einen guten Härtungseffekt über einen breiten pH-Bereich.

Darüber hinaus haben die erfindungsgemäßen Härtungsmittel keinen nachteiligen Einfluß auf andere anwesende fotografische Zusatzstoffe und auf die sensitometrischen Werte der fotografischen Materialien. Die Deckkraft wird im Gegensatz zu den bekannten Verbindungen nicht verschlechtert.

Besonders vorteilhaft zeigen sich die funktionalisierten Alkoxysilane in fotografischen Materialien, die in der Hochtemperaturverarbeitung und in Entwicklungsautomaten verarbeitet werden. Sie bewirken ein gutes Haften und eine hohe

Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Einflüsse. Sie ergeben Materialien, die eine hohe Naßfestigkeit besitzen und deren Schichten schon bei ungewöhnlich hohen Quellwerten sehr hohe Schmelzpunkte ergeben.

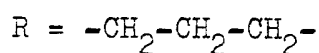
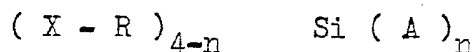
Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Verbindungen besteht darin, daß sie in Colormaterialien mit hydrophilen oder hydrophoben Farbkupplern ausgezeichnete Härteigenschaften zeigen. Auch bei der Herstellung von Color- und Schwarz-Weiß-Papier haben sich diese Verbindungen ohne Nachteile bewährt.

Ihre Anwendung kann ohne Einschränkungen auch in den gebräuchlichen schwarz-weiß und radiologischen Materialien erfolgen.

Nachfolgend soll die Erfindung an Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

#### Ausführungsbeispiele:

In den Beispielen werden folgende erfindungsgemäße Verbindungen verwendet:



| A                                   | X                                                                                                                                                                         | n | Verb.Nr. |
|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|----------|
| -O-CH <sub>3</sub>                  | $\begin{array}{c} \text{-O-C-CH=CH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$                                                                                               | 3 | 1        |
| -O-CH <sub>3</sub>                  | -O-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>                                                                                                                                    | 3 | 2        |
| -O-CH <sub>3</sub>                  | $\begin{array}{c} \text{-O-CH}_2\text{-CH-CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$                                   | 3 | 3        |
| -O-CH <sub>3</sub>                  | $\begin{array}{c} \text{-CH-CH}_2 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$                                                                   | 3 | 4        |
| -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> | $\begin{array}{c} \text{-CH-CH}_2 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$                                                                   | 3 | 5        |
| -O-CH <sub>3</sub>                  | $\begin{array}{c} \text{-CH-CH}_2 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$                                                                   | 2 | 6        |
| -O-CH <sub>3</sub>                  | $\begin{array}{c} \text{-C-NH-C-CH=CH}_2 \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$                                                 | 3 | 7        |
| -Cl                                 | $\begin{array}{c} \text{-CH-CH}_2 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$                                                                   | 2 | 8        |
| -O-CH <sub>3</sub>                  | $\begin{array}{c} \text{-C-N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{-OH} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{-OH} \end{array} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$         | 3 | 9        |
| -O-CH <sub>3</sub>                  | $\begin{array}{c} \text{-C-N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{-O-CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2\text{-O-CH}_3 \end{array} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ | 3 | 10       |
| -O-CH <sub>3</sub>                  | $\begin{array}{c} \text{-NH} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \text{Cl} \\ \diagdown \text{N} \diagup \text{Cl} \end{array} \end{array}$                       | 3 | 11       |
| -O-CH <sub>3</sub>                  | -SO <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>                                                                                                                                      | 3 | 12       |
| -O-CH <sub>3</sub>                  | -SO <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>                                                                                                                                      | 2 | 13       |

Beispiel 1:

Zu einer Lösung von 5g Gelatine (isoionischer Punkt 4,86) in 100 ml Wasser werden die Härtungsmittel in unterschiedlichen Mengen zugegeben.

Der pH-Wert der Lösungen wird auf 6,5 eingestellt.

Der Verguß der Probelösungen erfolgt auf präparierten Glasplatten.

Nach Trocknung und Inkubation bei 50 °C und 20% relativer Feuchte werden die Quellwerte nach der bekannten Wägemethode ermittelt.

Die Werte der Tabelle 1 zeigen, daß die erfindungsgemäßen Härtungsmittel ausgezeichnet die Quellung erniedrigen und den Schmelzpunkt der Schichten erhöhen.

Bemerkenswert sind die hohen Schmelzpunkte bei relativ hohen Quellwerten.

Tabelle 1:

| ml 0,4m Härtungsmittel-<br>lösung / 5 g Gelatine | Q<br>[g H <sub>2</sub> O/g Gelatine] | Fp<br>[°C] |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------|------------|
| ohne                                             | 8,9                                  | 32         |
| 2 Verb. 1                                        | 4,5                                  | 60         |
| 4 "                                              | 3,8                                  | 44         |
| 6 "                                              | 3,4                                  | 49         |
| 2 Verb. 2                                        | 4,7                                  | 39         |
| 4 "                                              | 4,0                                  | 41         |
| 6 "                                              | 3,6                                  | 45         |
| 2 Verb. 3                                        | 4,5                                  | 50         |
| 4 "                                              | 4,2                                  | 56         |
| 6 "                                              | 3,4                                  | 61         |
| 2 Verb. 4                                        | 3,4                                  | >90        |
| 4 "                                              | 1,7                                  | >90        |
| 6 "                                              | 1,1                                  | >90        |
| 2 Verb. 5                                        | 3,3                                  | >90        |
| 4 "                                              | 2,4                                  | >90        |
| 6 "                                              | 1,4                                  | >90        |
| 2 Verb. 6                                        | 2,9                                  | >90        |
| 4 "                                              | 1,4                                  | >90        |
| 6 "                                              | 0,8                                  | >90        |
| 2 Verb. 7                                        | 3,1                                  | >90        |
| 4 "                                              | 2,5                                  | >90        |
| 6 "                                              | 1,3                                  | >90        |
| 2 Verb. 8                                        | 3,0                                  | >90        |
| 4 "                                              | 2,3                                  | >90        |
| 6 "                                              | 1,4                                  | >90        |

232421 3

- 15 -

zu Tabelle 1:

| ml 0,4m Härtungsmittel-<br>lösung / 5 g Gelatine |          | Q<br>[g H <sub>2</sub> O/g Geletine] | Fp<br>[°C] |
|--------------------------------------------------|----------|--------------------------------------|------------|
| 2                                                | Verb. 9  | 3,6                                  | 85         |
| 4                                                | "        | 2,5                                  | >90        |
| 6                                                | "        | 1,6                                  | >90        |
| 2                                                | Verb. 10 | 3,7                                  | 84         |
| 4                                                | "        | 2,4                                  | >90        |
| 6                                                | "        | 1,5                                  | >90        |
| 2                                                | Verb. 11 | 2,7                                  | >90        |
| 4                                                | "        | 1,6                                  | >90        |
| 6                                                | "        | 0,9                                  | >90        |
| 2                                                | Verb. 12 | 3,2                                  | >90        |
| 4                                                | "        | 1,5                                  | >90        |
| 6                                                | "        | 1,0                                  | >90        |
| 2                                                | Verb. 13 | 2,9                                  | >90        |
| 4                                                | "        | 1,6                                  | >90        |
| 6                                                | "        | 0,9                                  | >90        |

# 232421 3

## Beispiel 2:

Zu einer Lösung von 10 g Polyvinylalkohol (PVA, Restacetat-gehalt 2 %, K-Wert 50-60),

in 100 ml Wasser werden Härtungsmittel in unterschiedlichen Konzentrationen zugegeben.

Der Verguß der Probelösungen erfolgt auf präparierten Glasplatten. Zuvor werden die Lösungen auf einen pH-Wert von 6 eingestellt.

Die getrockneten Platten werden 2 Tage bei 50 °C und 20 % relativer Feuchte gelagert und danach die Quellung und der Schmelzpunkt nach den bekannten Methoden ermittelt. Die erfindungsgemäßen Substanzen erniedrigen ausgezeichnet die Quellung und erhöhen den Schmelzpunkt der Schichten, wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist.

Tabelle 2:

| ml 0,4m Härtungsmittel-<br>lösung / 10 g PVA | Q<br>[g H <sub>2</sub> O/g PVA] | Fp<br>[°C] |
|----------------------------------------------|---------------------------------|------------|
| ohne                                         | x)                              |            |
| 1 Verb. 3                                    | 4,2                             | 57         |
| 5 Verb. 3                                    | 3,5                             | 85         |
| 10 Verb. 3                                   | 2,4                             | >90        |
| 1 Verb. 4                                    | 3,1                             | >90        |
| 5 Verb. 4                                    | 2,2                             | >90        |
| 10 Verb. 4                                   | 1,3                             | >90        |
| 1 Verb. 5                                    | 3,4                             | 87         |
| 5 Verb. 5                                    | 2,0                             | >90        |
| 10 Verb. 5                                   | 1,7                             | >90        |
| 1 Verb. 6                                    | 3,2                             | >90        |
| 5 Verb. 6                                    | 2,4                             | >90        |
| 10 Verb. 6                                   | 1,2                             | >90        |

x) nicht zu bestimmen, da Schicht gelöst wird

Beispiel 3:

In einer Lösung von 5 g Gelatine (isoionischer Punkt 4,86) und 1 g PVA (Restacetatgruppengehalt 2 %, K-Wert 50-60), in 100 ml Wasser werden Härtungsmittel in unterschiedlichen Konzentrationen zugegeben. Der Verguß der Probelösungen erfolgt auf präparierten Glasplatten. Der pH-Wert der Lösungen wird auf 6 eingestellt. Die getrockneten Platten werden zwei Tage bei 50 °C und 20 % relativer Feuchte gelagert und danach die Quellung und der Schmelzpunkt nach den bekannten Methoden ermittelt.

Die Tabelle 3 zeigt, daß auch bei Verwendung eines Gemisches hydrophiler Bindemittel die gute Härtewirkung der erfindungsgemäßen Substanzen erhalten bleibt.

Tabelle 3:

| ml 0,4m Härtungsmittel-<br>lösung/6g Polymergemisch |         | Q<br>[g H <sub>2</sub> O/g Polymer-<br>gemisch] | Fp<br>[°C] |
|-----------------------------------------------------|---------|-------------------------------------------------|------------|
| 1                                                   | Verb. 3 | 4,3                                             | 49         |
| 5                                                   | Verb. 3 | 3,9                                             | 58         |
| 10                                                  | Verb. 3 | 3,0                                             | >80        |
| 1                                                   | Verb. 4 | 3,3                                             | >80        |
| 5                                                   | Verb. 4 | 1,8                                             | >80        |
| 10                                                  | Verb. 4 | 1,1                                             | >80        |
| 1                                                   | Verb. 5 | 3,4                                             | >80        |
| 5                                                   | Verb. 5 | 2,5                                             | >80        |
| 10                                                  | Verb. 5 | 1,4                                             | >80        |
| 1                                                   | Verb. 6 | 3,0                                             | >80        |
| 5                                                   | Verb. 6 | 1,6                                             | >80        |
| 10                                                  | Verb. 6 | 1,0                                             | >80        |

Beispiel 4:

Den Gelatinelösungen wie im Beispiel 1 werden Netzmittel mit einer verstärkten Netzmittelwirkung zur Unterlage zugesetzt. Gleichzeitig erfolgt ihre Einfärbung durch Zugabe von kolloidalem Silber. Diesen Lösungen werden bei verschiedenen pH-Werten Härtungsmittel der Tabelle 1 zugesetzt.

Der Verguß der Lösungen erfolgt auf eine präparierte Triacetatunterlage.

Man erkennt aus den Werten der Tabelle 4, daß die erfindungsgemäßen Substanzen eine konstante Wirkung über einen breiten pH-Bereich aufweisen:

Tabelle 4:

| ml 0,4m Härtungsmittel-<br>lösung / 5 g Gelatine | Q $\sqrt{g}$ H <sub>2</sub> O/cm <sup>3</sup> Gelatine |      |      |      |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|------|------|------|
|                                                  | pH 5                                                   | pH 6 | pH 7 | pH 8 |
| 4. Verb. 4                                       | 1,7                                                    | 1,7  | 1,8  | 2,0  |
| 4 Verb. 5                                        | 2,5                                                    | 2,4  | 2,6  | 2,7  |
| 4 Verb. 7                                        | 2,4                                                    | 2,5  | 2,6  | 2,8  |
| 4 Verb. 11                                       | 1,5                                                    | 1,6  | 1,6  | 1,7  |
| 4 Verb. 12                                       | 1,5                                                    | 1,5  | 1,4  | 1,6  |

Beispiel 5:

Vor dem Beguß verbleiben Gelatinehärtungsmittel oft längere Zeit in den Begießlösungen.

Dadurch kann eine Reaktion in der Lösung, die zu Viskositätsanstiegen führt, eintreten und ein Beguß wird unmöglich. Begießfertige Emulsionen werden bei einem pH-Wert von 6,0 in Gegenwart der erfindungsgemäßen Härtungsmittel an einem Rotationsviskosimeter über eine Stehzeit von 6 Stunden bei 40,5 °C vermessen.

Die Resultate der Tabelle 5 zeigen, daß keine Viskositätsanstiege zu verzeichnen sind, wodurch ein störungsfreier Antrag gewährleistet wird.

Tabelle 5:

| ml 0,4m Härtungsmittel-<br>lösung / kg Emulsion | Viskosität [m Pas] |      |      |      |
|-------------------------------------------------|--------------------|------|------|------|
|                                                 | 0,5 h              | 2 h  | 4 h  | 6 h  |
| 30 Verb. 4                                      | 10,3               | 10,3 | 10,4 | 10,4 |
| 30 Verb. 7                                      | 10,2               | 10,4 | 10,3 | 10,4 |
| 30 Verb. 11                                     | 10,0               | 10,1 | 10,2 | 10,2 |

Gleichzeitig werden neben der Viskositätsmessung bei den angeführten Stehzeiten die Quellwerte der Emulsionen ermittelt.

Die Messungen ergeben, daß die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Härtungsmittel durch längere Stehzeiten nicht beeinträchtigt wird.

Beispiel 6:

Eine hochempfindliche Bromjodidsilberemulsion, die 6 % Gelatine und 8,5 Gewichtsprozent Halogensilber enthält, welches zu 98,5 Molprozent aus Bromsilber und 1,5 Molprozent aus Jodsilber besteht, wird nach der Reifung mit bekannten Schwefelverbindungen mit einem Triaza-indolizin stabilisiert und auf einen pH-Wert von 6,2 eingestellt.

Nach entsprechender Portionierung werden die Härtungsmittel entsprechend der Tabelle 6 zugegeben.

Der Verguß erfolgt nach Zusatz der üblichen Verbindungen, wie Tenside und Klarhalter, auf eine Triacetatunterlage. Das Material wird aufgeschnitten und die Probestreifen hinter einem Stufenkeil belichtet und anschließend entwickelt.

Die Ergebnisse der Tabelle 6 zeigen keine nachteilige Beeinflussung der sensitometrischen Werte.

Tabelle 6:

| ml 0,4m Härtungsmittel-<br>lösung / kg Emulsion | relative<br>Empfind-<br>lichkeit | Gradation | D <sub>min</sub> |
|-------------------------------------------------|----------------------------------|-----------|------------------|
| ohne                                            | 100                              | 0,60      | 0,10             |
| 30 Verb. 4                                      | 107                              | 0,65      | 0,10             |
| 50 Verb. 4                                      | 107                              | 0,64      | 0,11             |
| 30 Verb. 8                                      | 100                              | 0,60      | 0,10             |
| 50 Verb. 8                                      | 100                              | 0,59      | 0,11             |

Beispiel 7:

Unter Verwendung bekannter fotografischer Bausteine wird ein Colormaterial für Positivzwecke hergestellt.

Es wird auf einer mit einer Rußrückschicht versehenen Triacetatunterlage wie folgt aufgebaut:

A: Unterguß

Eine Bromjodidsilberemulsion mit 15 Molprozent Silberchlorid und einem Gelatinegehalt von 8,5%. Der unsensibilisierten Emulsion wird ein Kupplerdispergat zugegeben, das einen hydrophoben Gelbkuppler gelöst in Dibutylphthalat enthält.

B: GelatinezwischenschichtC: Mittelguß

Eine Chlorsilberemulsion mit einem Gelatinegehalt von 8,8%.

Als Kupplerdispergat wird ein hydrophober Blaugrünkuppler ebenfalls gelöst in Dibutylphthalat zugegeben.

D: GelatinezwischenschichtE: Oberguß

Eine Chlorsilberemulsion mit einem Gelatinegehalt von 8,6%.

Als Kupplerdispergat wird ein Purpurkuppler ebenfalls mit Dibutylphthalat als Hochsieder eingesetzt.

F: Gelatineüberzug

Die Kupplerdispergate werden in einem Dispergator unter Verwendung von Tensiden und Hilfslösungsmitteln hergestellt. Der mittlere Durchmesser der Kupplerdispergate ergibt sich zu:

$d_g = 0,12 \mu m$  (gelb)

$d_g = 0,10 \mu m$  (blaugrün)

$d_g = 0,14 \mu m$  (purpur)

Das Material wird aufgeschnitten und danach ein Keil aufbeleuchtet. Nach der Entwicklung bei  $36^\circ C$  werden die in Tabelle 7 zusammengefaßten Werte erhalten.

Die Ergebnisse bestätigen die fotografische Unbedenklichkeit der neuen Härtungsmittel.

Die ausgezeichneten physikalisch-mechanischen Eigenschaften sind ebenfalls in der Tabelle enthalten.

Tabelle 7:

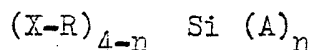
| ml 0,4m Härtungs-<br>mittellösung /<br>kg Emulsion |          |      | relative<br>Empfind-<br>lichkeit |     |     | Gradation |     |     | $D_{min}$ | $F_p$<br>[ $^\circ C$ ] | Quellung<br>[g $H_2O/cm^3$<br>Gelatine] |
|----------------------------------------------------|----------|------|----------------------------------|-----|-----|-----------|-----|-----|-----------|-------------------------|-----------------------------------------|
| A                                                  | C        | E    | A                                | C   | E   | A         | C   | E   | -         | -                       | -                                       |
| (X)                                                |          |      |                                  |     |     |           |     |     |           |                         |                                         |
| ohne                                               | ohne     | ohne | -                                | -   | -   | -         | -   | -   |           | 34                      | 8,4                                     |
| 30                                                 | 30       | 30   | 100                              | 100 | 100 | 3,4       | 3,5 | 3,6 | 0,12      | >90                     | 1,5                                     |
| (XX)                                               |          |      |                                  |     |     |           |     |     |           |                         |                                         |
|                                                    | Verb. 14 |      |                                  |     |     |           |     |     |           |                         |                                         |
| 30                                                 | 30       | 30   | 105                              | 115 | 107 | 3,4       | 3,4 | 3,4 | 0,12      | >90                     | 1,6                                     |
|                                                    | Verb. 4  |      |                                  |     |     |           |     |     |           |                         |                                         |
| 30                                                 | 30       | 30   | 100                              | 105 | 107 | 3,5       | 3,5 | 3,4 | 0,11      | >90                     | 1,6                                     |

(X) nicht hochtemperaturverarbeitbar, Schichten abgelöst

(XX) Als Vergleichssubstanz (Verb. 14) wurde das Natriumsalz des 2-Hydroxy-4,6-dichlor-s-triazins verwendet.

## Erfindungsanspruch

1. Lichtempfindliches fotografisches Material, bestehend aus einem Träger und einer oder mehreren lichtempfindlichen Schichten und gegebenenfalls einer oder mehreren Hilfschichten, wobei mindestens eine der Schichten mindestens ein hydrophiles Polymer mit funktionellen Gruppen als Bindemittel und Härtungsmittel und gegebenenfalls weitere fotografische Zusätze enthält, gekennzeichnet durch, daß es als Härtungsmittel siliciumorganische Verbindungen der allgemeinen Formel



in der

- A eine hydrolysierbare Gruppe, vorzugsweise Alkoxy, Carboxy oder Chlor
- R eine zweiwertige Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen
- X eine Gruppierung, die mit funktionellen Gruppen der hydrophilen Polymere eine Atombindung bildet, vorzugsweise eine Vinylsulfonyl-, Halogen-s-triazinyl-, Vinyl-, Vinylether-, Epoxy-, Hydroxymethyl-, Allylether-, Acryloyl-, Methacryloyl- oder funktionalisierte Gruppierung
- n 1 bis 3  
bedeuten,  
enthält.

2. Lichtempfindliches fotografisches Material nach Punkt 1, gekennzeichnet durch, daß es als Härtungsmittel Epoxy-, Halogen-s-triazinyl- oder Acryloyl-funktionalisierte Silane enthält.
3. Lichtempfindliches fotografisches Material nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet durch, daß es als Bindemittel Gelatine, Polyvinylalkohol oder deren Gemische enthält.

4. Lichtempfindliches fotografisches Material nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß es als fotografischen Zusatz Farbkuppler enthält.