



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 232 564 A1

4(51) G 03 C 1/30

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

|      |                       |      |          |      |          |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|
| (21) | WP G 03 C / 266 545 8 | (22) | 23.08.84 | (44) | 29.01.86 |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|

---

(71) VEB Filmfabrik Wolfen, 4440 Wolfen 1, DD

(72) Plaschnick, Dieter, Dipl.-Chem.; Böckelmann, Jürgen, Dipl.-Chem.; Gragert, Reinhard, Dipl.-Chem.; Großmann, Norbert, Dr. Dipl.-Chem.; Fanghänel, Egon, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Schmook, Michael, Dipl.-Chem., DD

---

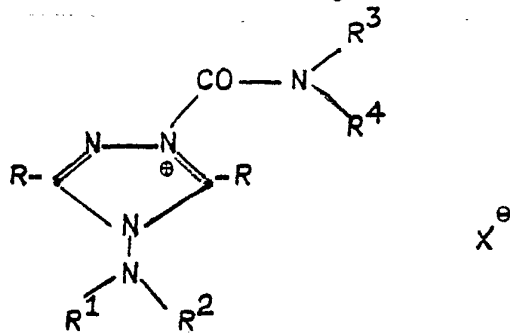
(54) **Fotografisches Silberhalogenidmaterial, das Härtungsmittel enthält**

---

(57) Die Erfindung betrifft ein fotografisches Silberhalogenidmaterial, das Härtungsmittel enthält. Um fotografische Materialien in ihren physikalisch-mechanischen Eigenschaften bezüglich Wasseraufnahme 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 schnelle Härtung bewirken, die einen entsprechend geringen Dampfdruck und eine gute Wasserlöslichkeit besitzen, ökonomisch herstellbar und wenig toxisch sind, ohne einen nachteiligen Einfluß auf das fotografische Material auszuüben. Erfindungsgemäß enthält das Material als Härtungsmittel ein Triazol.

### Erfindungsanspruch:

1. Fotografisches Silberhalogenidmaterial, das Härtungsmittel enthält, **gekennzeichnet dadurch**, daß es als Härtungsmittel mindestens ein Triazol der allgemeinen Formel



in der

R H, Alkyl-, Aryl- oder substituierte Arylgruppe

R<sup>1</sup> H, Acyl-, Carbalkoxy-, Carbamoyl- oder Carboxygruppe

R<sup>2</sup> Acyl-, Carbalkoxy-, Carboxy- oder Carbamoylgruppe

R<sup>3</sup> gleich oder verschieden

R<sup>4</sup> Alkyl-, Aryl-, substituierte Aryl-, Alkyl- oder substituierte Alkylgruppe oder R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>

die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes notwendige Atomgruppe

X<sup>⊖</sup> Halogen, BF<sub>4</sub><sup>⊖</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>⊖</sup>

bedeuten,

enthält.

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein fotografisches Silberhalogenidmaterial, das Härtungsmittel enthält.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zahlreich sind die Stoffklassen, die zur Härtung und besonders zur Gelatinehärtung fotografischer Materialien vorgeschlagen werden.

Beispiele für solche Stoffklassen sind anorganische Härtungsmittel, wie Chromalaun, Kaliumalaun, Chromsulfat, (US-PS 1 544 936 und 2 046 320), Aluminiumsulfat, Ammoniakalaun oder Zirkonsulfat und organische Härtungsmittel, wie Aldehyde, z. B. Formaldehyd, oder Glutaraldehyd, reaktive Halogen enthaltende Verbindungen (US-PS 3 394 006 und 3 288 775), Verbindungen mit reaktiven ethylenisch ungesättigten Gruppen, wie Acryloyl- oder Vinylsulfonylverbindungen (US-PS 3 635 718 und 3 642 486), Aziridine, (US-PS 3 017 280), Halogen-carboxylaldehyde, wie Mucoclorsäure, Dioxane, wie Dihydroxydioxan, Epoxyverbindungen, (US-PS 3 047 394), substituierte Methylester (US-PS 3 241 972 und 3 542 558, sowie JP-PS 48 896/72).

Bei der Verwendung im fotografischen Material besitzen diese bekannten Härtungsmittel jedoch entscheidende Nachteile. Viele reaktive Härtungsmittel, wie z. B. Formalin, bestimmte Carbodiimide, verschiedene Vinylsulfone, wie Divinylsulfon u. a., sind auf Grund ihres hohen Dampfdruckes und der meist hohen Toxizität für die Filmherstellung ungeeignet.

Außerdem führen solche Verbindungen zu unkontrollierbaren Härtungsvorgängen.

Einige Verbindungen zeigen zwar gute Härtungseigenschaften, jedoch sind die Verbindungen in Wasser schwer löslich, was innerhalb der Schicht zu Ungleichmäßigkeiten in der Härtung führen kann und Auskristallisationserscheinungen nicht ausschließt. Außerdem beeinträchtigen diese hohen Lösungsmittelanteile den Mehrschichtbezug negativ.

Weitere Nachteile von Härtungsmitteln sind die oft unzureichenden Härtungseigenschaften, die Veränderung der Härtungseigenschaften mit der Lagerzeit und das Auftreten einer Nachhärtung auf Grund einer langsamen Härtungsreaktion, wodurch eine ständige Veränderung der sensitometrischen Daten erfolgt, da die fotografischen Eigenschaften, wie Gradation und Empfindlichkeit, in vielen Fällen auch die Silberdeckkraft, vom Vernetzungsgrad des schichtbildenden Kolloids abhängig sind.

Diese Nachteile sollen durch den Einsatz von Schnellhärtungsmitteln vermieden werden. Verbindungen, die diese Aufgabe erfüllen, sind z. B. unter anderem Pyridiniumcarbamoylverbindungen, Pyridiniumoxycarbamoylverbindungen, Carbodiimide und Isoxazoliumsalze.

So werden in der DE-OS 2 225 230 und der DE-OS 2 517 408 Carbamoylpyridiniumsalze als Schnellhärtungsmittel beschrieben, welche gute Härtungseigenschaften aufweisen. Diese Verbindungen sind jedoch auf Grund des intensiven Pyridingeruches während der Vernetzungsreaktion für technische Zwecke schlecht geeignet. Eingeatmete Dämpfe können Übelkeit, Magenkrämpfe und Nervenschädigungen hervorrufen.

Die gleichen Nachteile zeigen die aus der DE-OS 2 335 092 bekannten Pyridiniumcarbamoylverbindungen auf der Grundlage von alkyl- und aminosubstituierten Pyridinen.

Aus diesem Grund wurden in der DE-OS 2 317 677 Härtungsmittel auf der Grundlage von praktisch geruchsfreien Pyridinderivaten beschrieben.

In der DE-OS 2 439 551 sind Carbamoylpyridiniumsalze auf der Basis von sulfo- oder sulfoalkylsubstituierten Pyridinen beschrieben.

Alle diese Substanzen setzen während der Härtungsreaktion Pyridin oder Pyridinderivate frei, die auf Grund ihrer Toxizität eine erhebliche Belästigung darstellen und bei Berührungen zur Ausbildung von Ekzemen führen können.

Die geruchsarmen Pyridinanaloge sind synthetisch meist schwer zugänglich und zeigen Abschlüsse in der Reaktivität.

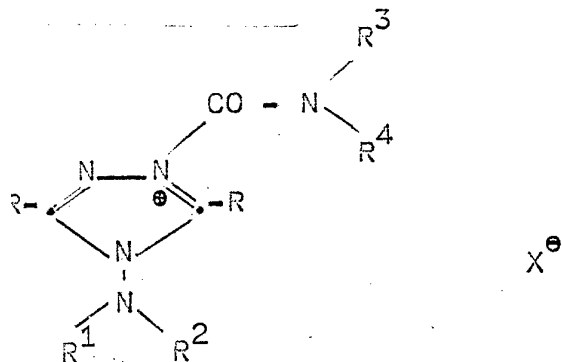
Ein weiterer Nachteil dieser Härtungsmittel ist eine verstärkte Schleierbildung. Die Vielzahl der Patentanmeldungen zu dieser Stoffklasse läßt erkennen, daß eine umfassend gute Lösung bisher nicht aufgefunden werden konnte.

## Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein fotografisches Silberhalogenidmaterial herzustellen, das in seinen physikalisch-mechanischen Eigenschaften bezüglich Wasseraufnahme, Wärmebeständigkeit und Naßkratzfestigkeit den Anforderungen moderner Verarbeitungsregime, wie Automatenentwicklung und Hochtemperaturverarbeitung, gerecht wird.

## Erlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, für fotografische Silberhalogenidmaterialien Härtungsmittel zur Verfügung zu stellen, die einen entsprechend geringen Dampfdruck und eine gute Wasserlöslichkeit besitzen, eine schnelle Härtung bewirken, ökonomisch herstellbar und wenig toxisch sind, ohne einen nachteiligen Einfluß auf das fotografische Material auszuüben. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Silberhalogenidmaterial gelöst, das Härtungsmittel enthält, in dem als Härtungsmittel mindestens ein Triazol der allgemeinen Formel



in der

R H, Alkyl-, Aryl- oder substituierte Arylgruppe

R<sup>1</sup> H, Acyl-, Carbalkoxy-, Carbamoyl- oder Carboxygruppe

R<sup>2</sup> Acyl-, Carbalkoxy-, Carboxy- oder Carbamoylgruppe

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> gleich oder verschieden,

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> Alkyl-, Aryl-, substituierte Aryl-, Alkyl- oder substituierte Alkylgruppe oder R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes notwendige Atomgruppe

X<sup>-</sup> Halogen, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>

bedeuten,

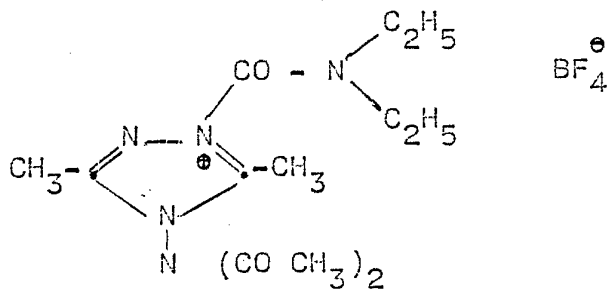
enthalten.

Nachfolgend werden einige Beispiele für diese Verbindungen angegeben.

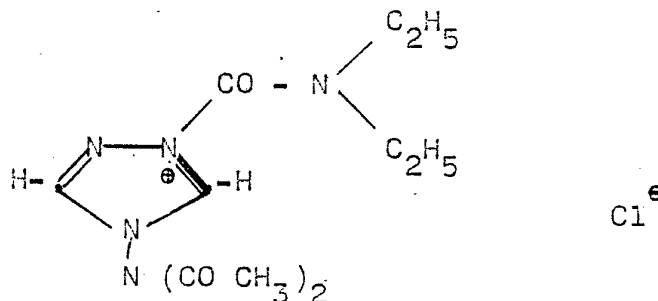
Verbindungs-Nr.

Formel

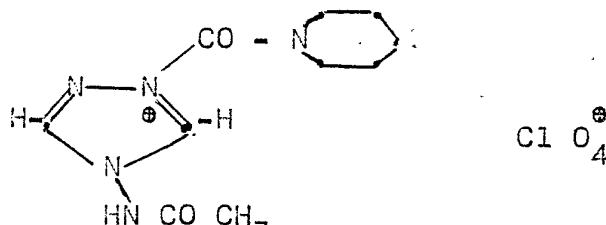
1

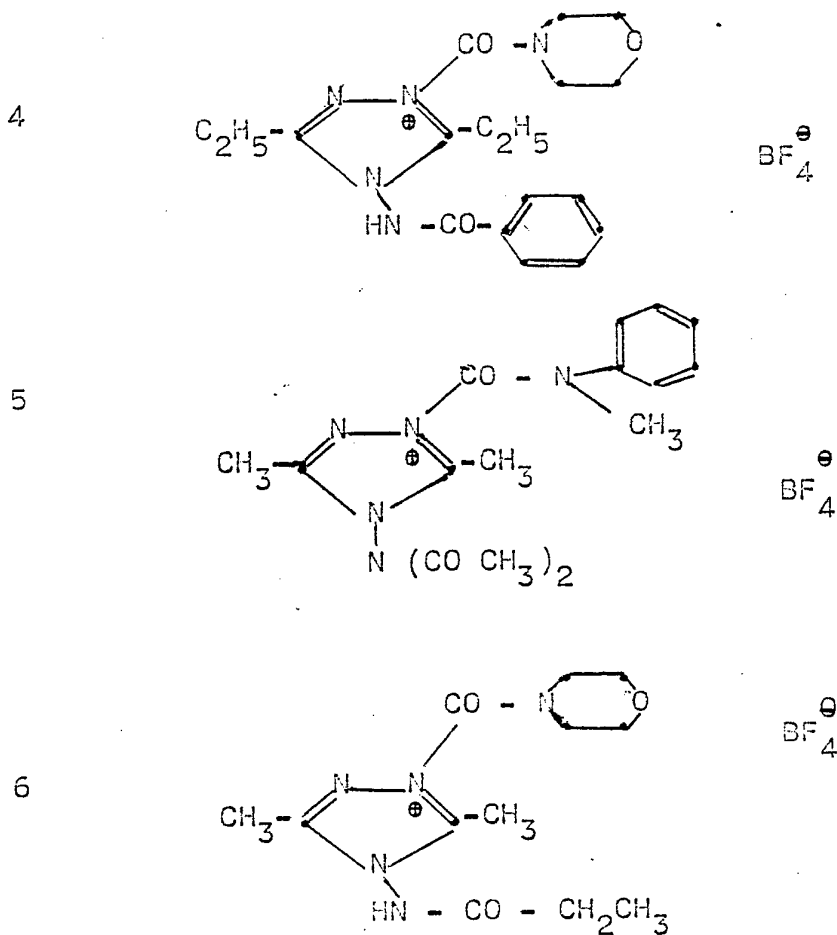


2



3





Die Menge der erfindungsgemäß verwendeten Härtungsmittel richtet sich nach dem Verwendungszweck. Im allgemeinen beträgt die Menge etwa 0,05 bis 25 Gew.-% bezogen auf das Trockengewicht des zu härtenden Polymeren, z. B. trockene Gelatine. Die beschriebenen Verbindungen können sowohl einzeln als auch im Gemisch eingesetzt werden. Das zu härtende fotografische Material kann als Bindemittel neben Gelatine auch andere carboxylgruppenhaltige Homo- und Copolymerisate enthalten. Die Verbindungen gemäß der Erfindung können als wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösungen der gelatinehaltigen Gießlösung unmittelbar vor dem Beguß zugesetzt oder in die erstarrte Schicht eingebadet werden.

Die zu härtende oder die zu härtenden Schichten können auch mit einer Gießzusammensetzung, die die erfindungsgemäßen Härtungsmittel und Polysaccharide als wesentliche Bestandteile enthält, überschichtet werden. Die Verwendung von Polysacchariden für diese Zwecke ist aus der DE-OS 2417779 bekannt.

Je nach der Struktur der erfindungsgemäßen Verbindung und der angewandten Konzentration setzt die Härtung extrem rasch oder mäßig schnell ein. Sie ist jedoch innerhalb von 1–2 Tagen abgeschlossen, so daß Nachhärtungseffekte nicht auftreten.

Die Quellfähigkeit der Gelatineschichten in dem fotografischen Material ist somit sehr schnell festgelegt und verändert sich unmittelbar nach der Herstellung nicht mehr. Vergleicht man das fotografische Material unmittelbar nach der Herstellung mit dem fotografischen Material, das eine bestimmte Zeit gelagert wurde, so beobachtet man keinen Unterschied in der scheinbaren Empfindlichkeit oder dem Farbgleichgewicht, da kein Unterschied in der Permeationsgeschwindigkeit des Entwicklers bei der Verarbeitung besteht.

Die erfindungsgemäßen Härtungsmittel haben keinen nachteiligen Einfluß auf andere fotografische Zusatzstoffe.

Die sensitometrischen Werte des fotografischen Materials werden nicht nachteilig beeinflusst (insbesondere bezüglich einer verstärkten Schleierbildung und einer Empfindlichkeitsabnahme). Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind starke Acylierungsmittel, so daß in der Gelatine enthaltene Carboxylgruppen aktiviert werden, wodurch eine Vernetzung sowie eine Erhöhung der Kettenlänge durch intermolekulare Kondensation mit in der Gelatine enthaltenden Aminofunktionen ermöglicht wird. Das Säure-Base-Gleichgewicht der Gelatine wird durch die Härtung nicht ungünstig beeinflusst.

Die erfindungsgemäßen Triazoliumverbindungen können aus einfachen Ausgangsstoffen in ökonomischer Weise hergestellt werden. Die nach der Härtungsreaktion vorliegenden Reaktionsprodukte sind nur in geringem Maße toxisch und verursachen keine Geruchsbelästigung.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Verbindungen besteht darin, daß sie in den gebräuchlichen Schwarz-Weiß und radiologischen Materialien als auch bei der Herstellung von Schwarz-Weiß- und Color-Papieren ohne Einschränkungen verwendet werden können.

Auch in Colormaterialien mit hydrophilen oder hydrophoben Farbkupplern zeigen sie ausgezeichnete Härtungseigenschaften.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich z. B. in einfacher Weise durch Umsetzung von Carbamoylchloriden mit 4-Acylamino-1,2,4-triazolderivaten in aprotischen Lösungsmitteln herstellen. Die Herstellung der Ausgangsprodukte erfolgt zweckmäßigerweise nach bekannten Vorschriften, so können 4-Amino-1,2,4-triazole nach R. M. Herbst, J. A. Garrison; J. org. Chem. 18, 872 (1953) aus Carbonsäuren und Hydrazinhydrat synthetisiert werden. Die Acylierung der erhaltenen 4-Amino-1,2,4-triazole erfolgt am günstigsten durch Reaktion mit Carbonsäurehalogeniden oder -anhydriden nach H. G. O. Becker, K. Heienburger, H. J. Timpe; Wiss. Zeitschrift der TH Chemie „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg 8, 118 (1966).

Auch Carbamoylchloride sind in bekannter Weise durch Umsatz von Phosgen mit sekundärem Amin zugänglich (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie Bd. VIII/117; 4. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart).

## Ausführungsbeispiele

### Beispiel 1

Herstellungsbeispiele der erfindungsgemäßen Härtungsmittel:

#### 1. Herstellung von 4-Amino-3,5-dimethyl-1,2,4-triazol

1 l ca. 50%iges Hydrazinhydrat wird unter Rühren langsam mit 470 g Essigsäure versetzt. Dann destilliert man unter Rühren bis zur Sumpftemperatur von 220°C und hält die Temperatur ca. 90 min bei 220–230°C.

Anschließend läßt man auf 100°C abkühlen und versetzt mit 500 ml iso-Propanol. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und das Rohprodukt aus iso-Propanol umkristallisiert.

Ausbeute: 320 g (ca. 70%)

Fp = 198–200°C

#### 2. Herstellung von 4-Diacethylamino-3,5-dimethyl-1,2,4-triazol

Eine Mischung aus 33,6 g 4-Amino-3,5-dimethyl-1,2,4-triazol und 250 ml Acetanhydrid wird 2 Stunden unter Rückfluß gekocht.

Nach beendeter Umsetzung engt man im Wasserstrahlvakuum, später im Ölpumpenvakuum ein und kristallisiert den erhaltenen Feststoff aus Tetrahydrofuran um.

Ausbeute: 46 g (ca. 80%)

Fp = 169–171°C

#### 3. Herstellung von 4-Diacetyl-amino-3,5-dimethyl-1-diethyl-carbamoyl-1,2,4-triazolium-tetrafluoroborat

Eine Lösung von 19,6 g 4-Diacetyl-amino-3,5-dimethyl-1,2,4-triazol und 13,55 g Diethylcarbamoylchlorid in 100 ml Acetonitril wird mit 11 g fein gepulvertem Natriumtetrafluoroborat versetzt und unter Rühren 4 Stunden auf 40–50°C gehalten. Danach wird vom ausgefallenen Natriumchlorid abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedunstet. Der verbleibende hochviskose helle Rückstand wird roh als Härtungsmittel eingesetzt.

### Beispiel 2

Zu einer wäßrigen Lösung, die 80 g trockene Gelatine pro Liter enthält, werden die erfindungsgemäßen Härtungsmittel gemäß Tabelle 1 zugegeben.

Der pH-Wert der Lösungen wird auf 6,5 eingestellt. Der Verguß der Probelösungen erfolgt auf präparierten Glasplatten. Nachdem die so erhaltenen Prüfmuster 2 Tage bei 25°C und 50% relativer Feuchte, beziehungsweise 2 Tage bei 50°C und 20% relativer Feuchte gelagert haben, werden die Quellwerte nach der bekannten Wägemethode ermittelt.

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß die Verbindungen der Erfindung ausgezeichnete Härtungseigenschaften besitzen und eine Vernetzung mit Gelatine bewirken, wodurch die Quellung deutlich vermindert wird. Ein Vergleich der Quellwerte von natürlicher Lagerung und künstlicher Alterung zeigt keine wesentlichen Unterschiede, d. h. der Endwert der Quellung wird bereits nach 2 Tagen natürlicher Lagerung erreicht und eine Nachhärtung ist nicht zu verzeichnen.

Tabelle 1

| Härtungsmittel | Menge<br>(mmol/g Gelatine) | Quellung<br>(g H <sub>2</sub> O/g Gelatine) |                                      |
|----------------|----------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------|
|                |                            | nach 2 Tagen<br>bei 25°C und 50 % RF        | nach 2 Tagen<br>bei 50°C und 20 % RF |
| ohne           | 0                          | 8,2                                         | 9,6                                  |
| Verbindung 1   | 0,15                       | 2,3                                         | 2,4                                  |
| Verbindung 2   | 0,15                       | 3,1                                         | 3,0                                  |
| Verbindung 4   | 0,15                       | 2,5                                         | 2,5                                  |
| Verbindung 6   | 0,15                       | 2,6                                         | 2,5                                  |

### Beispiel 3:

Eine Silberhalogenidemulsion, die 10 Gew.-% Gelatine als Bindemittel enthält, wird auf eine präparierte Triacetatunterlage ohne Zusatz eines Härtungsmittels so aufgebracht, daß die Trockenfilmdicke etwa 10 µm beträgt.

Die Schicht enthält alle üblichen Zusätze.

Mit jeweils 1, 2 und 3%igen wäßrigen Lösungen der in Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen werden Proben der getrockneten Schicht überschichtet und getrocknet. Nach einem Tag natürlicher Lagerung (25°C und 55% relativer Feuchte) werden von den Schichten die Quellwerte und die Schmelzpunkte bestimmt.

Die Messung des Schmelzpunktes erfolgt so, daß man das Prüfmuster in destilliertes Wasser taucht, dessen Temperatur ausgehend von 25°C, um 3°C/min gesteigert wird.

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 aufgeführt.

**Tabelle 2**

| Härtungsmittel | Quellung<br>(g H <sub>2</sub> O/cm <sup>3</sup> Gelatine) | Schichtschmelzpunkt<br>(°C) |
|----------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------|
| Verbindung 1   |                                                           |                             |
| 1 %            | 2,9                                                       | > 90                        |
| 2 %            | 2,6                                                       | > 90                        |
| 3 %            | 2,3                                                       | > 90                        |
| Verbindung 2   |                                                           |                             |
| 1 %            | 3,9                                                       | > 90                        |
| 2 %            | 3,0                                                       | > 90                        |
| 3 %            | 2,5                                                       | > 90                        |
| Verbindung 3   |                                                           |                             |
| 1 %            | 3,7                                                       | > 90                        |
| 2 %            | 2,8                                                       | > 90                        |
| 3 %            | 2,6                                                       | > 90                        |
| Verbindung 6   |                                                           |                             |
| 1 %            | 3,1                                                       | > 90                        |
| 2 %            | 2,8                                                       | > 90                        |
| 3 %            | 2,4                                                       | > 90                        |
| ohne           | 7,5                                                       | 36                          |

**Beispiel 4**

Eine hochempfindliche Silberbromidioidemulsion, die 1,5 Mol.-% Silberiodid und 98,5 Mol.-% Silberbromid bei einem Gelatinegehalt von 80 g/kg Emulsion enthält, wird nach der Reifung mit bekannten Schwefelverbindungen mit einem Triazaindolizin stabilisiert und auf einen pH-Wert von 6,5 eingestellt.

Die Emulsion wird in mehrere Portionen unterteilt und mit den Härtungsmitteln entsprechend der Tabelle 3 versetzt.

Nach Zusatz der üblichen Verbindungen, wie Tenside und Klarhalter, erfolgt der Verguß auf eine 180 µm starke Polyethylenterephthalatunterlage.

Die erhaltenen Prüfmuster werden bei 25°C und 55 % relativer Feuchte gelagert. Am 2., 4., 10. und 30. Tag nach der Beschichtung wird jeweils der Schmelzpunkt jeder Emulsionsschicht gemessen.

Am 30. Tag wird zusätzlich ein Probestreifen des Materials hinter einem Stufenkeil belichtet und anschließend entwickelt.

Die Entwicklung der Probestreifen erfolgt in einem Entwickler folgender Zusammensetzung:

0,60 g 1-Phenyl-3-pyrazolidon  
 10,00 g Hydrochinon  
 55,00 g Natriumsulfit (wasserfrei)  
 55,00 g Natriumkarbonat (wasserfrei)  
 10,00 g Kaliumbromid  
 0,0075 g 1-Phenylmercaptotetrazol

mit Wasser auffüllen auf 1 l.

Tabelle 3 zeigt das Härtungsvermögen der erfindungsgemäßen Verbindungen an Abhängigkeit von der Lagerungszeit (25°C und 55 % relative Feuchte). Als Vergleichssubstanz wird das Natriumsalz des 2-Hydroxy-4,6-dichlor-s-triazins verwendet.

**Tabelle 3**

| Härtungsmittel | Menge<br>(m mol/g Gelatine) | Schmelzpunkt (°C) |        |         |         |
|----------------|-----------------------------|-------------------|--------|---------|---------|
|                |                             | 2. Tag            | 4. Tag | 10. Tag | 30. Tag |
| ohne           | 0                           | 35                | 35     | 35      | 35      |
| Vergleich      | 0,05                        | 56                | 65     | 79      | 85      |
| Verbindung 1   | 0,05                        | 83                | 83     | 83      | 83      |
| Verbindung 3   | 0,05                        | 70                | 74     | 75      | 75      |
| Verbindung 5   | 0,05                        | 78                | 80     | 80      | 80      |

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, daß die Vergleichssubstanz im Endergebnis zwar ein ausreichendes Härtungsvermögen besitzt, die Härtung aber über einen längeren Zeitraum zunimmt (Nachhärtung) als bei den erfindungsgemäßen Verbindungen.

Tabelle 4 zeigt das fotografische Prüfergebnis der belichteten und entwickelten Probestreifen.

**Tabelle 4**

| Härtungsmittel | Menge<br>(m mol/g Gelatine) | relative<br>Empfindlichkeit | Gradation<br>γ | Schleier |
|----------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------|----------|
| ohne           | 0                           | 100                         | 2,6            | 0,05     |
| Vergleich      | 0,05                        | 87                          | 2,4            | 0,04     |
| Verbindung 1   | 0,05                        | 100                         | 2,6            | 0,05     |
| Verbindung 3   | 0,05                        | 100                         | 2,6            | 0,05     |
| Verbindung 5   | 0,05                        | 100                         | 2,6            | 0,05     |

Die Ergebnisse der Tabelle 4 bestätigen die fotografische Unbedenklichkeit der neuen Härtungsmittel.