

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: **80105372.9**

⑤① Int. Cl.³: **G 03 C 1/00**

⑳ Anmeldetag: **08.09.80**

③① Priorität: **12.09.79 CH 8253/79**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.04.81 Patentblatt 81/17

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑦① Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Patentabteilung Postfach
CH-4002 Basel(CH)

⑦② Erfinder: **Tomka, Ivan, Dr.**
Chalet Breitfeld
CH-1722 Bourguillon(CH)

⑦④ Vertreter: **Berg, Wilhelm, Dr. et al,**
Dr. Berg, Dipl.-Ing. Stapf, Dipl.-Ing. Schwabe, Dr. Dr.
Sandmair Mauerkircherstrasse 45
D-8000 München 80(DE)

⑤④ **Photographische Materialien, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung und die Verwendung von Gelatinen.**

⑤⑦ In photographischen Materialien (Schichten) werden als Bindemittel neue Gelatinen verwendet, die Mikrogel, Oligomere der α -Gelatine, α -Gelatine und höchstens 25 Gewichtsprozent an Bruchstücken der α -Gelatine (Peptide) mit einem Molekulargewicht unter $9 \cdot 10^4$ enthalten.

Photographische Additive sind mit den Gelatinen gut verträglich. Ferner erleichtern auch ihre guten Viskositätseigenschaften und kurzen Erstarrungszeiten die Herstellung der photographischen Materialien.

EP 0 027 533 A1

Anwaltsakte: 50 107

8. September 1980

BEZEICHNUNG: CIBA-GEIGY AG
Basel/Schweiz
siehe Titelseite

Photographische Materialien, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft photographisches Material, das in mindestens einer Schicht als Bindemittel eine Gelatine mit einem Gehalt an Mikrogel, Oligomeren der α -Gelatine, α -Gelatine und Bruchstücken der α -Gelatine (Peptiden) enthält.

Gelatine ist bekanntlich ein gereinigtes Protein, welches durch partielle Hydrolyse aus dem Skleroprotein (Gerüsteiweiss) Kollagen gewonnen wird. Aufgrund der Verschiedenartigkeit der in der Gelatineproduktion eingesetzten Rohstoffe, nämlich Hautmaterial von Rindern und Kälbern, Schweineschwarten und Ossein (entmineralisierte, meist zerkleinerte Knochen), sowie der technologisch sehr unterschiedlichen Herstellungsverfahren variiert die gewonnene Gelatine in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften erheblich.

Gewöhnlich wird das Rohmaterial einem alkalischen Aufschluss, z.B. mittels Kalkmilch oder Natronlauge, unterworfen (sog. "Aescherung") und anschliessend in einer im wesentlichen neutralen Lösung ausgeschmolzen. Daneben ist auch das sog. "saure Aufschlussverfahren" bekannt, bei dem die alkalische Vorbehandlung entfällt und in saurem Medium ausgeschmolzen wird. Die jeweils anfallenden Gelatinelösungen werden filtriert, konzentriert und getrocknet. Einzelheiten der Gelatineherstellungsverfahren sind z.B. aus G. Reich, "Kollagen", 1966, S. 242 ff, Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und A.G. Ward und A. Courts, "Science and Technology of Gelatin", 1977, Academic Press, bekannt.

Die Eigenschaften der so gewonnenen Gelatine hängen im weitem Masse vom verwendeten Rohmaterial, vom gewählten Aufschlussverfahren und besonders stark von den Reaktionsbedingungen während des Aufschlusses, der Extraktion und der Trocknung ab. Die Methoden der Gelatineherstellung und die Erzielung bestimmter gewünschter Eigenschaften beruhen zu einem grossen Teil auf empirischer Erfahrung. Man erreicht damit zwar einen beachtlichen Grad von Reproduzierbarkeit. Es hat sich allerdings gezeigt, dass Gelatinen, welche für die Herstellung photographischer Produkte verwendet werden, stets im praktischen Versuch getestet werden müssen. Andernfalls wäre es nicht möglich, photographische Materialien mit der erforderlichen Gleichmässigkeit herzustellen.

Hauptbestandteil der Rohmaterialien ist das sog. Tropokollagen, ein wohldefiniertes Proteinmolekül, welches aus zwei identischen α_1 -Ketten und einer davon etwas abweichenden α_2 -Kette besteht, welche in der Nähe ihrer N-terminalen Aminosäure miteinander verknüpft sind. Die Aminosäuresequenz der α_1 -Kette ist für den Fall des Kalbshaut-Kollagens genau bekannt; das Polypeptid besteht aus einer linearen Kette von 1052 Aminosäuren. Siehe dazu P.I. Rose & S. Gross "Photographic Gelatine", (Herausg. R.J. Cox), S. 89, Academic Press 1976.

Gelatine besteht aus einem Gemisch verschiedener Bruchstücke des Tropokollagens, die beim sauren oder alkalischen Abbau entstehen. Man unterscheidet als Hauptbestandteile die vier folgenden Fraktionen, die je nach Herkunft der Gelatine in verschiedenen Mengenverhältnissen vorliegen:

1. α -Gelatine: Intakte α -Polypeptidketten
Molekulargewicht $9,5 \cdot 10^4$
2. Oligomere der α -Kette, bestehend aus 2 bis 15 verknüpften α -Ketten
Molekulargewicht $10^5 - 10^6$
3. "Mikrogel": Polymere von bis zu 1000 verknüpften α -Ketten
Molekulargewicht $10^7 - 10^8$

4. "Peptide": Verschieden grosse Spaltstücke der α -Kette
Molekulargewicht 1 bis $9 \cdot 10^4$.

Eine typische Zusammensetzung herkömmlicher Gelatinesorten, welche durch alkalische Vorbehandlung des Rohmaterials und anschliessende Extraktion mit Wasser bei etwa 45° bis 60° C gewonnen werden, ist in der folgenden Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

<u>Bezeichnung der Komponente</u>	<u>Molmasse</u>	<u>Gehalt (Gew.%)</u>
Mikrogel	$10^7 - 10^8$	0 - 15
Oligomere der α -Gelatine	$10^5 - 10^6$	10 - 30
α -Gelatine	$9,5 \cdot 10^4$	10 - 40
Bruchstücke der α -Gelatine (Peptide)	$10^4 - 9 \cdot 10^4$	30 - 80

Siehe dazu A. Veis, "The Macromolecular Chemistry of Gelatin", Academic Press 1978, ferner I. Tomka, Chimia 30, 534 ff. (1976 No. 12). Die Zerlegung der Gelatine in die verschiedenen Fraktionen wurde von I. Tomka et al. in J. Phot. Sci., 23, 97 (1975) eingehend beschrieben.

Es hat sich inzwischen gezeigt, dass die vier Hauptfraktionen der Gelatine deren physikalische Eigenschaften und Verwendbarkeit in ganz unterschiedlicher Art bestimmen:

Wertvollster Bestandteil sind die α -Fraktion und deren Oligomere bis zu einer Grösse von ca. 10 - 15 α -Einheiten. Dank der speziellen Konfiguration in der Aminosäuresequenz sind sie weitgehend bestimmend für die Erstarrungseigenschaften der Gelatinelösungen. Lösungen dieser Fraktionen besitzen wegen des nach oben begrenzten Molekulargewichts eine niedrige bis mittlere Viskosität, wie sie für die Herstellung photographischer Schichten vielfach erwünscht ist.

Die als "Mikrogel" bezeichnete Fraktion mit höchstem Molekulargewicht trägt erfahrungsgemäss wegen ihres ohnehin geringen Anteils

nicht viel zur Netzstruktur der gelierten Gelatine bei und vermag insbesondere nicht, die Erstarrungsgeschwindigkeit wesentlich zu beeinflussen. Wegen ihres teilweise extrem hohen Molekulargewichts ist diese Fraktion jedoch in starkem Masse für die Viskosität der wässrigen Gelatinelösungen bestimmend. Ein hoher Anteil an Mikrogel ist deshalb in den Fällen erwünscht, wo man aus giesstechnischen Gründen eine hohe Viskosität bevorzugt; auf viskositätserhöhende Zusätze kann in diesen Fällen verzichtet werden; ist in anderen Fällen eine niedrige Viskosität erwünscht, so wird man Gelatine mit niedrigem Mikrogelgehalt bevorzugen.

Die Fraktion der Peptide, d.h. der Spaltstücke der α -Gelatine ist - in Bezug auf die physikalischen Eigenschaften - der am wenigsten wertvolle Bestandteil der Gelatine. Es hat sich gezeigt, dass die Peptide am Aufbau des Netzwerkes nicht teilnehmen, sondern weitgehend in Solform verbleiben. Sie schwächen damit die Netzstruktur und verzögern die Gelbildung. Langsam erstarrende Gelatinen enthalten damit stets einen grossen Anteil an Peptiden.

Es hat sich darüber hinaus gezeigt, dass die Gelbildung noch durch einen weiteren Faktor gestört werden kann: Natives Kollagen enthält ausschliesslich Aminosäuren in L-Konfiguration. Bei länger dauerndem Aufschluss kann eine allmähliche Racemisierung auftreten, wodurch ein Teil der L-Aminosäuren in die D-Form umgelagert wird. Bei grösseren Anteilen an D-Aminosäuren innerhalb der Ketten kann der Aufbau eines zusammenhängenden Netzwerkes aus sterischen Gründen gestört werden; die Erstarrungszeit der Lösungen wird dadurch erheblich verlängert. Gelatine mit möglichst kleinem Gehalt an D-Aminosäureresten ist daher anzustreben.

Bei zahlreichen Anwendungen von Gelatine auf dem Lebensmittel-, Pharma- und Photogegebiet ist es höchst erwünscht, eine rasch erstarrende Gelatine zu haben, weil diese sich beispielsweise technologisch besonders bequem handhaben lässt und reproduzierbare Erzeugnisse von gleichbleibender Qualität ergibt. Die Erstarrungszeiten bekannter Gelatinen

(gemessen bei 16° C und mit 2,5 g Gelatine in 1 dl Wasser) liegen weit oberhalb einer Minute, was in vielen Anwendungsfällen zu erheblichen Schwierigkeiten führt.

Es ist Aufgabe der Erfindung, eine neue Gelatine als Bindemittel für photographische Emulsionen vorzuschlagen, deren Erstarrungszeit kleiner als diejenige bekannter Gelatinesorten ist und insbesondere unterhalb einer Minute liegen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass die Gelatine einen Gehalt an Bruchstücken der α -Gelatine (Peptide) kleiner als 25 Gew.% hat.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein photographisches Material, das auf einem Träger in mindestens einer Schicht als Bindemittel Gelatine mit einem Gehalt an Mikrogel, Oligomeren der α -Gelatine, α -Gelatine und Bruchstücken der α -Gelatine (Peptiden) enthält, dadurch gekennzeichnet, dass in der Gelatine der Gehalt an Bruchstücken der α -Gelatine (Peptide) mit einem Molekulargewicht von höchstens $9 \cdot 10^4$ kleiner als 25 Gewichtsprozent ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen photographischen Materialien, die Verwendung der neuen Gelatinen als Bindemittel in photographischen Schichten (Materialien) sowie die Verwendung der photographischen Schichten (Materialien) zur Herstellung photographischer Abbildungen.

Der Peptidgehalt liegt insbesondere unter 20 Gewichtsprozent und vorzugsweise auch unter 10 Gewichtsprozent.

Bevorzugte Gelatinen enthalten in der Regel 2 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 Gewichtsprozent Mikrogel, 30 bis 70 Gewichtsprozent Oligomere der α -Gelatine ($n = 2-15$), 20 bis 60 Gewichtsprozent α -Gelatine und weniger als 25 Gewichtsprozent an Peptiden.

Gleichzeitig beträgt der Gehalt an Aminosäureresten mit D-Konfiguration in den gelbildenden Fraktionen höchstens 5 Gewichtsprozent.

Das Molekulargewicht der Bestandteile des Mikrogels liegt etwa zwischen 10^7 und 10^8 , die Oligomeren der α -Gelatine weisen Molekulargewichte im Bereich von etwa 10^5 bis 10^6 auf, während das Molekulargewicht der α -Gelatine etwa $9.5 \cdot 10^4$ beträgt und die Bruchstücke der α -Gelatine (Peptide) ein solches von etwa 10^4 bis $9 \cdot 10^4$ aufweisen.

Eine erfindungsgemässe Gelatine zeichnet sich auch dadurch aus, dass sie eine hohe Viskosität besitzt. Der bevorzugte Viskositätsbereich liegt zwischen 25 und 125 mP, vorzugsweise zwischen 45 und 105 mP,

Die angegebenen Viskositätswerte beziehen sich auf eine 6,67%-ige Gelatinelösung (6,67 g Gelatine in 100 ml Wasser) bei 60°C . Für 6,67%ige Lösungen der Gelatine und bei 40°C beträgt die Viskosität etwa 8 bis 20 cP (80 bis 200 mP).

Es ist ferner möglich, durch Vermischen geeigneter Gelatinefraktionen, die sich jeweils durch niedrigen Peptidgehalt bzw. hohe Viskosität auszeichnen, zu besonders kurzen Erstarrungszeiten zu gelangen. In entsprechenden Versuchen wurden beispielsweise Erstarrungszeiten von 2 bis 20 Sekunden bei 16°C mit 2,5 g Gelatine in 1 dl Wasser erzielt.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemässen Gelatine zeichnet sich dadurch aus, dass die Gelatine aus in herkömmlicher Weise alkalisch vorbehandeltem Rohmaterial in einem Temperaturbereich (Sudtemperatur) zwischen 70 und 100°C während einer Zeitdauer (Sudzeit) von 5 bis 120 Minuten bei einem pH-Wert (Sud-pH) zwischen 5,5 und 7,0 ausgeschmolzen (extrahiert) wird.

Bei der Herstellung erfindungsgemässer Gelatine geht man am besten von alkalisch (z.B. mit wässrigen Calciumhydroxyd- oder Natriumhydroxyd-Lösungen) in herkömmlicher Weise vorbehandeltem Rohmaterial aus, obwohl grundsätzlich auch in saurem Medium gearbeitet werden kann. Um die gewünschten kurzen Erstarrungszeiten zu erhalten,

ist es wesentlich, dass man im Gegensatz zur bisher üblichen, schonenden Langzeit-Extraktion (mit längerer Verweilzeit des Extraktionswassers bzw. der sich stetig anreichernden Gelatinelösung bei niedriger Temperatur) eine Hochtemperatur-Kurzzeitreaktion ausführt. Hierunter versteht man, dass die Gelatine in einem Temperaturbereich (Sudtemperatur) zwischen etwa 70 und 100° C während einer Zeitdauer (Sudzeit) von etwa 5 bis 120 Minuten extrahiert oder ausgeschmolzen wird. Der pH-Wert (Sud-pH) liegt dabei zwischen etwa 5,5 und 7,0, vorzugsweise zwischen 6,5 und 7,0. Auch ein schwach alkalischer Sud-pH bis etwa 8,5 kann geeignet sein. Ein besonders vorteilhafter Bereich für die Sudtemperatur liegt zwischen etwa 70 und 82° C, eine besonders bevorzugte Sudzeit liegt zwischen etwa 20 und 40 Minuten.

Die auf diese Weise anfallenden, wässrigen Gelatinelösungen werden innerhalb von 1 bis 60 Minuten, vorzugsweise innerhalb 1 bis 5 Minuten auf Temperaturen von unterhalb 55° C, vorzugsweise unterhalb 45° C abgekühlt. Wichtig ist ausserdem eine kurzfristige Ueberführung in die Gelphase. Diese Ueberführung erfolgt bei den erfindungsgemässen Herstellungsverfahren innerhalb von 5 bis 45 Minuten, vorzugsweise innerhalb von 5 bis 15 Minuten.

Während somit nach den bekannten Verfahren über mehr als 2 Stunden und bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen unterhalb 70° C extrahiert wird, ist es für die erfindungsgemässe Gelatine notwendig, sehr kurzzeitig unter Sicherstellung guter Wärmeübergangsverhältnisse bei höheren Temperaturen zu extrahieren. Durch Einsatz der Elektrophorese-Methode, welche die Feststellung der jeweiligen Gelatinezusammensetzung ermöglicht, kann das erfindungsgemässe Verfahren so geführt werden, dass zu bestimmten Zeiten in bestimmten Abzugsfolgen Gelatinen mit hohen Viskositäten bei gleichzeitiger Peptidarmut anfallen.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Gelatinen ist die Fraktionierung von handelsüblichen Gelatinen, wobei

mit Hilfe der Gelchromatographie die Zusammensetzung überprüft wird.

Die erfindungsgemässen Gelatinen haben nicht nur eine besonders günstige Erstarrungszeit, sondern sind gleichzeitig aufgrund ihrer hohen Viskosität für die Anwendung in gewissen modernen Giesstechniken, z.B. Vorhangguss, deswegen besonders geeignet, weil ihnen keine viskositätserhöhenden Stoffe, z.B. zur Herstellung photographischer Schichten, beispielsweise Natriumzellulosesulfat, zugesetzt zu werden brauchen. In manchen Anwendungsfällen beeinträchtigen diese Zusatzstoffe nämlich die übrigen Eigenschaften des Gelatineerzeugnisses (Verfärbung).

Ein weiterer entscheidender Vorteil der erfindungsgemässen Gelatine liegt darin, dass bei industriellen Verfahren der Gelatine-Trocknungsprozess abgekürzt werden kann. Unter Beibehaltung einer üblichen Trocknungsstrecke können beispielsweise die Temperaturen der Trocknungsluft angehoben werden, da der Schmelzpunkt der erfindungsgemässen Gelatine um 1 bis 3° C höher als herkömmlicher Gelatinesorten ist. Bei anderen industriellen Verfahren kann das Anblasen mit Kühlluft entfallen oder reduziert werden.

Photographische Materialien bestehen in der Regel aus einer flächigen Unterlage, auf welche mindestens eine, meist jedoch mehrere dünne Schichten aufgetragen sind. Mindestens eine dieser Schichten ist lichtempfindlich und besteht im Falle von konventionellem photographischem Material aus einer feinen Dispersion von Silberhalogenid in einem hydrophilen kolloidalen Bindemittel. Die lichtempfindlichen und gegebenenfalls weiteren, nicht lichtempfindlichen Schichten können ausserdem eine Anzahl weiterer Substanzen, wie z.B. Farbstoffe, Farbkuppler, Sensibilisatoren, Stabilisatoren, Lösungsmittel, Netzmittel oder Härtungsmittel, ferner auch zusätzliche, nicht hydrophile Bindemittel in disperser Form enthalten.

Seit der Erfindung der Trockenplatte ist Gelatine das bevorzugte hydrophile Bindemittel für photographische Schichten und ist, ungeachtet der Fortschritte in der Herstellung polymerer Substanzen, bis heute praktisch nicht ersetzbar. Grund dafür sind die einzigartigen Eigenschaften der Gelatine, die in keinem anderen natürlichen oder synthetischen Stoff in derart günstiger Weise vereinigt sind:

- Chemische Eigenschaften der Gelatine und ihrer natürlichen Begleitstoffe, welche die Herstellung von Silberhalogenidschichten mit besonders hoher Lichtempfindlichkeit erlauben;
- Quellbarkeit und Permeabilität für wässrige Verarbeitungslösungen;
- Günstige Eigenschaften als Schutzkolloid, welche die Herstellung und Stabilisierung feindisperser Emulsionen und Dispersionen, insbesondere von Silberhalogeniden gestatten;
- Physikalische Eigenschaften der Gelatinelösungen, welche den Auftrag und das Trocknen dünner gleichmässiger Schichten begünstigen.

Die Technologie der Herstellung von photographischen Materialien bringt es mit sich, dass Gelatinen von sehr unterschiedlichen Eigenschaften zur Verfügung stehen müssen. Dies betrifft vor allem deren chemische Eigenschaften, von denen die Sensitometrie der lichtempfindlichen Schichten in hohem Masse abhängt. Es ist der Gelatineindustrie gelungen, die wechselnden Anforderungen der photographischen Technik in immer weiterem Ausmass zu erfüllen und insbesondere auch die Ansprüche, die an die Reproduzierbarkeit des Materials gestellt werden, zu befriedigen.

Bei der Herstellung photographischer Materialien, insbesondere bei der präzisen und rationellen Herstellung der dünnen photographischen Schichten, spielen neben den chemischen auch die physikalischen Eigenschaften der verwendeten Gelatine eine ausschlaggebende Rolle. Zwei Eigenschaften sind dabei besonders wichtig: die Viskosität der wässrigen Lösungen und deren Erstarrungsgeschwindigkeit.

Wässrige Gelatinelösungen sind bekanntlich nur bei höheren Temperaturen flüssig. Unterhalb von etwa 30° C erstarren sie innert kürzerer oder längerer Zeit zu einem elastischen Gel. Eine Ausnahme hiervon machen nur sehr verdünnte Lösungen mit einer Konzentration von weniger als etwa 1%, die bei allen Temperaturen flüssig bleiben. Die Fähigkeit, zu einem nichtfliessenden Gel zu erstarren, ist ein wichtiges Merkmal, welches die Herstellung und Trocknung von präzisen dünnen Schichten sehr erleichtert, wenn nicht überhaupt erst ermöglicht.

Der Auftrag der photographischen Schichten auf die Unterlage erfolgt stets in flüssigem Zustand, wobei oftmals sogar mehrere flüssige Schichten gleichzeitig aufgebracht werden. Die Schichten müssen anschliessend getrocknet werden. Dies erfolgt am schnellsten und zweckmässigsten durch Aufblasen von warmer Luft. Da es nicht möglich ist, ein Material mit ungetrockneten Schichten aufzurollen, müssen Schichtauftrag und Trocknung stets in einem Durchgang kontinuierlich erfolgen. Beim Trocknungsvorgang ist es wesentlich, dass die mit hoher Präzision aufgegossenen Schichten weder durch die Schwerkraft noch durch die sich bewegende warme Luft deformiert werden. Diese Forderung kann bei gelatinehaltigen Schichten in besonders einfacher Weise dadurch erfüllt werden, dass man die Schichten vor Beginn des Trocknungsvorganges möglichst rasch zu einem Gel erstarren lässt, indem man den beschichteten Träger durch eine Kühlstrecke leitet. Je rascher nun die Erstarrung der Schicht erfolgt, desto geringer wird der technische Aufwand für die Kühlstrecke und desto höher kann auch die Durchlaufgeschwindigkeit gewählt werden. Eine allgemeine Beschreibung der Beschichtungs- und Trocknungstechnologie photographischer Materialien findet sich z.B. in B.M. Deryagin et al. "Film Coating Theory", Focal Press 1964.

Die Erstarrungsgeschwindigkeit von Gelatinelösungen ist im allgemeinen konzentrations- und temperaturabhängig. Sie kann durch Erhöhung der Gelatinekonzentration in der Beschichtungslösung ver-

bessert werden. Einer solchen Arbeitsweise sind aber von der Beschichtungstechnik gewisse Grenzen gesetzt, die nicht überschritten werden können. Auch kolloidchemisch sind allzu konzentrierte Giesslösungen oft instabil und können z.B. zu Entmischungen oder zum Ausflocken einzelner Komponenten neigen.

Mit den erfindungsgemässen Gelatinen kann man diese Nachteile bei der Herstellung photographischer Schichten (Materialien) weitgehend überwinden. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist damit auch die Verwendung der erfindungsgemässen Gelatinen als Bindemittel zur Herstellung photographischer Schichten (Materialien) bzw. ein Verfahren zur Herstellung von photographischen Materialien bestehend aus einem Träger und mindestens einer photographischen Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass man als Bindemittel für mindestens eine Schicht eine erfindungsgemässe Gelatine verwendet. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die so erhaltenen photographischen Materialien. Sie bzw. die Schichten des Materials zeichnen sich durch gute mechanische Eigenschaften aus. Die gute Verträglichkeit der erfindungsgemässen Gelatine mit photographischen Additiven (z.B. Farbstoffen oder Farbkupplern) sowie das optimale Verhalten bei der photographischen Verarbeitung (nach der Belichtung des photographischen Materials) wirken sich äusserst vorteilhaft auf die Bildwiedergabe aus.

Ausser in der photographischen Industrie sind die erfindungsgemässen Gelatinen in der pharmazeutischen und Nahrungsmittelindustrie von besonderem Vorteil. In der pharmazeutischen Industrie werden medizinische Präparate häufig in Gelatine-Hartkapseln verpackt. Diese Hartkapseln werden in einem Tauchverfahren hergestellt, bei dem sich dann besonders gleichmässige Kapseln in reproduzierbarer Weise ergeben, wenn die Erstarrungszeit der verwendeten Gelatine sehr kurz ist. Diese Hartkapselherstellung im Tauchverfahren ist ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet für die erfindungsgemässe, rasch erstarrende Gelatine, wobei wegen der hohen Viskosität dieser Gelatine auch die Fliesseigenschaften in vorteilhafter Weise ausgenutzt werden können.

Entsprechendes gilt für Speisegeelatine, bei der kurze Erstarrungszeiten ebenfalls höchst erwünscht sein können. Beispielsweise müssen in der Süswarenindustrie bei der Herstellung von Marshmallows die hergestellten Schaumstränge nach etwa 30 Sekunden so weit erstarrt sein, dass sie geschnitten werden können. Während dieser Zeit läuft der Schaumstrang auf 20 bis 30 m langen Kühlbändern. Eine Verkürzung der Erstarrungszeit bringt hier eine frühere Schnittmöglichkeit und eine erhebliche Einsparung bei der Anlagengrösse mit sich. Auch bei der Herstellung von Gummibonbons führt eine Verkürzung der Erstarrungszeit zu einer Beschleunigung des Produktionsverfahrens und zu einer Einsparung an z.B. Puderkästen und Lagerraum. Desgleichen führt in der Fisch- und Fleischwarenindustrie eine Reduzierung der Erstarrungszeit der Gelatine zu einer Leistungssteigerung und einer Reduzierung der Anlagengrösse, da beispielsweise kürzere Kühltunnel eingesetzt werden können. Auch im Haushalt ist eine Gelatine mit kurzer Erstarrungszeit von Vorteil, da es beispielsweise bei der Herstellung von "Götterspeise" oder "Sülze" nicht mehr erforderlich ist, die mit Gelatinelösung gefüllten Gefässe mehrere Stunden lang in den Kühlschrank zu stellen. Die zu langsame Erstarrung handelsüblicher Gelatinen stellte weiterhin bisher ein unüberwindbares Hindernis für die Verwendung von Gelatine bei der Herstellung von Tortenguss dar. Durch die zu langsame Erstarrung dringt die noch flüssige Gelatinelösung in den Tortenboden ein und weicht diesen auf. Für Tortenguss werden deshalb nur schnell erstarrende Geliermittel wie Pektin, Agar-Agar, Carragheene und Alginat eingesetzt. Eine Verkürzung der Erstarrungszeit erschliesst der Gelatine auch dieses Anwendungsgebiet, wobei der Ersatz der zuvor genannten Geliermittel durch Gelatine deswegen besonders vorteilhaft ist, weil jene Geliermittel, die nicht nur im Konditoreigewerbe, sondern auch in anderen Zweigen der Nahrungsmittelindustrie wegen ihrer kurzen Erstarrungszeit häufig eingesetzt werden, mit geschmacklichen und texturmässigen Nachteilen verbunden sind.

Beispiel 1: Knochenschrot aus schlachtfrischen Rohknochen wird durch Wasserentfettung schonend entfettet und unter milden Bedingungen in herkömmlicher Weise mazeriert. Anschliessend wird in der üblichen Weise alkalisch geäschert und neutralisiert. Ein erster Abzug wird bei einem Sud-pH-Wert von 6,5 und einer Temperatur von 72° C während 35 Minuten und ein zweiter Abzug bei gleichem pH-Wert bei 78° C während weiteren 20 Minuten extrahiert. Hierauf wird bei einem Sud-pH von 6,5 und bei 80° C der dritte Abzug entsprechend 50 bis 65% der Gesamtausbeute während 25 Minuten in einem herkömmlichen Rührkessel extrahiert. Ein teilkontinuierliches Extraktionsverfahren führt zu denselben Ergebnissen. Die anfallende Gelatinelösung wird innerhalb 3 bis 5 Minuten auf 50° C herabgekühlt und im Verlauf von etwa 10 Minuten in die Gelphase überführt. Die im dritten Abzug gewonnene Gelatine hat die in Tabelle 2 unter der Probennummer 4 angegebenen Kenndaten.

Auch der zweite (Tabelle 2, Probennummer 3) und vierte (Tabelle 2, Probennummer 1) Abzug (Sud-pH-Wert 6,7, bei 84° C und 20 Minuten), generell die mittleren Abzüge entsprechend etwa 45 bis 75% der Gesamtausbeute können noch brauchbare, hochviskose Gelatinen mit niedrigem Peptidgehalt im Sinne der Erfindung ergeben.

Beispiel 2: Kräftiger Rinderspalt wird wie üblich geschnitten, gewaschen und mit wässriger Calciumhydroxyd- oder Natriumhydroxydlösung unter den üblichen Bedingungen geäschert. Hierauf wird wie im Beispiel 1 verfahren. Es fallen hochviskose, peptidarme Gelatinen an, und zwar bereits in den ersten Abzügen entsprechend 0 bis 20% der Gesamtausbeute. Die Werte für Sud-pH, Sudtemperatur und Sudzeit betragen: 7,0, 90° C bzw. 15 Minuten. Ebenso wie in Beispiel 1 werden die anfallenden Gelatinelösungen innerhalb 3 bis 5 Minuten auf 50° C herabgekühlt und im Verlaufe von etwa 10 Minuten in die Gelphase überführt. Die Daten einer so gewonnenen Gelatine sind in Tabelle 2 unter der Probennummer 2 angegeben.

Beispiel 3: Frische oder gefrorene Schweineschwarten werden in üblicher Weise gewaschen und gesäuert. Hierauf wird unter entsprechenden Bedingungen wie in Beispiel 1 angegeben weitergearbeitet, wobei der Sud-pH-Wert allerdings bei 5,0 liegt. Die Sudtemperatur beträgt 72° C, die Sudzeit 15 Minuten. Die Kenndaten der erhaltenen Gelatine sind in Tabelle 2 unter der Probennummer 5 aufgeführt.

Tabelle 2

Probennummer	1	2	3	4	5
Anteil der Bruchstücke der α -Gelatine (%)	14	13	7	7	21
Grenzviskosität [dl g^{-1}] (bei 45° C $A_2 = 0$)	0,85	0,95	0,8	1,0	0,85
Gelfestigkeit [dyn. cm^{-2}] (bei 16° C, 2,5 g Gelatine in 1 dl)	$9 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^4$
Erstarrungszeit [sec] (bei 16° C, 2,5 g Gelatine in 1 dl)	48	42	54	27	49

Zur Definition der Grössen: Grenzviskosität, Gelfestigkeit und Erstarrungszeit siehe A. Veis "The Macromolecular Chemistry of Gelatin" 1964, Academic Press und J. Brandrup, E.M. Immergut "Polymer Handbook" 1978, Interscience.

Beispiel 4: Die folgende Tabelle 3 illustriert die Bedeutung der Gelatinezusammensetzung der erfindungsgemässen Gelatinen und ihres Gehaltes an den verschiedenen Fraktionen, insbesondere an Peptid-Spaltstücken und an Mikrogel. Die mit den Nummern 6 bis 10 bezeichneten Gelatineproben werden durch Fraktionieren handelsüblicher Gelatinen hergestellt. Die Zusammensetzung der Fraktionen wird durch präparative Gelchromatographie festgestellt.

Tabelle 3

Probennummer	6	7	8	9	10
α -Gelatine %	44	58	46	26	10
Peptide % (α -Spaltstücke)	18	10	14	1	1
Oligomere der α -Gelatine %	30	30	30	70	9
Mikrogel % (Hochpolymere)	8	2	10	3	80
Erstarrungszeit (2,50 % Lösung, 16° C) sec.	70	50	50	8	2
Gelfestigkeit (2,50 % Lösung, 16° C) dyn.cm ⁻²	$6,7 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$	$8,1 \cdot 10^4 - 9 \cdot 10^4$	$7,4 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$	10^5	10^5
Viskosität (6,67 % Lösung, 60° C) mP	75	46	91	77	$3 \cdot 10^4$
Aminosäuren in der D-Kon- figuration %	4,5	4,5	4,0	4,0	4,0

Die Viskositätsmessung einer 6,67%igen Lösung der Gelatinen 6 bis 10 ergibt bei 40°C die Werte: 13, 8, 14, 9 und 40 cP.

Aus der Tabelle 3 ist ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Erstarrungszeit und dem Gehalt der Gelatine an Peptiden ersichtlich. Dagegen sind die Gelfestigkeit sowie die Viskosität der Gelatine-lösungen innerhalb des von der Tabelle 3 erfassten Bereiches vom Peptid-gehalt weitgehend unabhängig.

Dagegen zeigt es sich deutlich, dass zwischen Gehalt an Mikro-gel und der Viskosität der Lösungen eine gute Korrelation besteht.

Tabelle 4 zeigt zum Vergleich die entsprechenden Werte von fünf verschiedenen Handelsgelatinen.

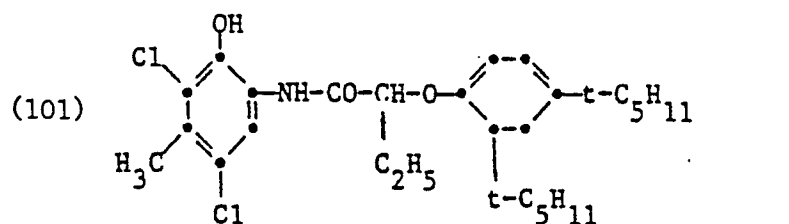
Tabelle 4

Probe No.	11	12	13	14	15
Rohmaterial Aufschlussverfahren	Knochen HCl	Haut HCl	Knochen Ca(OH) ₂	Knochen Ca(OH) ₂	Haut NaOH
Peptide (α -Spaltstücke) %	60	30	30	40	30
Mikrogel (Hochpolymere) %	3	2	2	15	3
Erstarrungszeit (2,50 % Lösung, 16° C) ^{sec}	400	200	120	90	150
Gelfestigkeit (2,50 % Lösung, 16° C) ^{dyn.cm⁻²}	$5 \cdot 10^4$	$7,5 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^4$	$5,5 \cdot 10^4$	$6,5 \cdot 10^4$
Viskosität (6,67 % Lösung, 40° C) ^{cP}	6	5	5	18	6

Wie bei den erfindungsgemässen Gelatinen gemäss Tabelle 3 ist auch hier der Zusammenhang zwischen Erstarrungszeit und Peptidgehalt einerseits, sowie zwischen Viskosität und Mikrogelgehalt andererseits zu erkennen. Da jedoch die handelsüblichen Gelatinen 11 bis 15 durchwegs höhere Peptidgehalte aufweisen, erreicht man in keinem Fall die kurzen Erstarrungszeiten der erfindungsgemässen Gelatinen 6 bis 10.

Beispiel 5: Unter Verwendung einer gemäss Beispiel 1 hergestellten Gelatine (Gelatineprobe No. 4 aus Tabelle 2) wird in folgender Weise eine einen chromogenen Kuppler enthaltende Silberhalogenidemulsion hergestellt und zu einer photographischen Schicht verarbeitet:

150 g einer rot sensibilisierten Silberhalogenidemulsion, enthaltend 24,37 g Silberbromid und 7 g Gelatine werden vermischt mit 300 g einer feindispersen Emulsion, enthaltend 20 g des Zwei-äquivalent-Cyankupplers der Formel

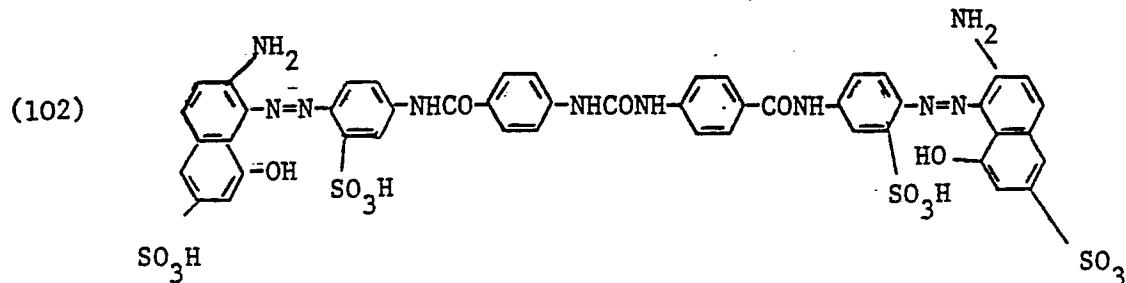


10 g Trikresylphosphat, 2,5 g eines anionaktiven Dispergators und 15 g Gelatine. Zu der Mischung werden noch 550 g einer 7%igen wässrigen Gelatinelösung hinzugefügt.

Man erhält 1000 g einer giessfertigen Lösung, enthaltend 1,4% Silber, 2% Kuppler und 6,05% Gelatine. Die Viskosität bei 40°C beträgt 16 cP und die Erstarrungszeit, bei 16°C gemessen, 20 Sekunden. Genau die gleiche Erstarrungszeit wird gemessen, wenn lediglich eine 6,05% der gleichen Gelatine No. 4 ohne weitere Zusätze enthaltende Lösung verwendet wird.

Die giessfertige Lösung wird mit einer Schichtdicke entsprechend einem Flächengewicht von 20 g pro m^2 auf einen Glas-träger aufgetragen, durch kurzes Abkühlen erstarrt und schliesslich durch Aufblasen von warmer Luft getrocknet. Man erhält eine lichtempfindliche Schicht, die nach Belichtung unter einer transparenten Vorlage und nach der üblichen Verarbeitung durch Farbentwicklung, Silberbleichen und Fixieren ein negatives Blaugrünbild der Vorlage liefert.

Beispiel 6: Eine Giesslösung wird aus 5,2 g erfindungsgemässer Gelatine der Probenummer 16 (vgl. Tabelle 5), 1,5 g Magentafarbstoff der Formel



und 93,3 g Wasser hergestellt. (Giesslösung No. 1).

Um die verbesserte Erstarrungscharakteristik der erfindungsgemässen Gelatine hervorzuheben, werden gleiche Lösungen jedoch unter Verwendung üblicher Gelatinen (Nos. 17 und 18, Tabelle 5) hergestellt (Giesslösungen Nos. 2 und 3). Die Erstarrungszeiten sind in Tabelle 6 wiedergegeben. Kürzere Erstarrungszeiten sind in der photographischen Technologie von Vorteil.

Tabelle 5

Probenummer		16	17	18
Peptide (α -Spaltstücke)	%	19,0	45,0	43,8
α -Gelatine	%	16,2	24,5	24,5
Oligomere der α -Gelatine	%	54,1	15,5	30,7
Mikrogel (Hochpolymere)	%	9,7	15,0	1,0
Viskosität (6,67%, 60°C)	mP	105	108	40,3

Tabelle 6

Erstarrungstemperatur ° C	Abkühlzeit Sekunden	Erstarrungszeit (sec) Giesslösung No. (Gelatine No.)		
		1 (16)	2 (17)	3 (18)
5	8	16	17	23
10	8	21	63	37
15	8	65	195	--

Die Abkühlzeit ist diejenige Zeit, innerhalb welcher die Erstarrungstemperatur, bei welcher man die Erstarrungszeit der Gelatinen bestimmt, in der Messapparatur eingestellt wird.

Die gemessene Erstarrungszeit ist in allen Fällen eine Funktion der Erstarrungstemperatur und ist umso länger, je höher die gewählte Erstarrungstemperatur ist. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, verhält sich die erfindungsgemässe Gelatine 16 in jedem Fall günstiger als die Vergleichsgelatinen 17 und 18; der Effekt ist jedoch bei höherer Erstarrungstemperatur ausgeprägter.

Beispiel 7: Mit diesem Beispiel kann gezeigt werden, dass sich die erfindungsgemässen Gelatinen in sensitometrischer Hinsicht gleich verhalten wie handelsübliche Vergleichsgelatinen. Dazu wird eine für graphische Materialien geeignete Silberhalogenidemulsion hergestellt, indem das Silberhalogenid einmal in einer Lösung der erfindungsgemässen Gelatine No. 16, und zum Vergleich in einer Lösung der handelsüblichen Gelatine No. 18 gefällt und anschliessend durch physikalische und chemische Reifung in üblicher Weise zur gebrauchsfertigen Emulsion weiterverarbeitet wird.

Die charakteristischen und photographisch relevanten Grössen für die beiden Emulsionen sind in der nachfolgenden Tabelle 7 wiedergegeben.

Tabelle 7

Eigenschaften der Emulsion	(Gelatine No. 16)	(Gelatine No. 18)
Kristallhabitus	kubisch	kubisch
Zusammensetzung	30 Mol% AgBr 70 Mol% AgCl	30 Mol% AgBr 70 Mol% AgCl
Korngrösse bei (50 Volumen %)	0,23 μ	0,29 μ
Chemische Reifung	Thiosulfat	Thiosulfat
Dauer der Chemischen Reifung in Minuten	60 80 100	60 80 100
Belichtung (Sekunden)	20	20
Entwicklung	3 Min, 20° C	
$\Delta \log E_{0,5}$ (logarithm. Empfindlichkeit)	0,16 0,18 0,11	0,29 0,18 0

Die obige Tabelle zeigt, dass, abgesehen von geringfügigen Unterschieden, die von der nicht genau identischen Provenienz der beiden Gelatinen herrühren, die photographischen Eigenschaften, vor allem die relative Empfindlichkeit der beiden Emulsionen, unter gleichen Fäll- und Reifbedingungen zu sehr ähnlichen Werten führen. Dabei besitzt aber, wie im vorangehenden Beispiel 6 gezeigt wurde, die erfindungsgemässe Emulsion wesentlich günstigere physikalische Eigenschaften.

Beispiel 8: In diesem Beispiel wird als weiterer Test für die photographische Verwendbarkeit der erfindungsgemässen Gelatinen ein Vergleich der Schleier/Empfindlichkeits-Beziehung bei verzwilligten oktaedrischen Emulsionen durchgeführt. Unter Verwendung der Gelatinen

16 und 18 werden die Silberhalogenidemulsionen 3 und 4 hergestellt. Die sensitometrischen Eigenschaften der Emulsionen werden nach Schwefel- und Schwefel/Gold-Sensibilisierung sowie mit Hoch-(Blitzlicht) und Niederintensitätsbelichtung ermittelt. Die Resultate werden auf die Korngrösse $0,75 \mu$ umgerechnet. Die Auswahl der Gelatine für die vorliegende hochempfindliche Emulsion ist besonders problematisch im Hinblick auf das Erreichen guter Empfindlichkeit/Schleier-Verhältnisse. Die Ergebnisse, welche nach Entwicklung von 3 Minuten bei 20°C erzielt werden, sind in der Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8

Eigenschaften der Emulsion

3						4				
Bezeichnung der Emulsion										
Verwendete Gelatine No.						18 (Vergleich)				
Zusammensetzung in Mol %						2,5 AgJ				
						97,5 AgBr				
Korngrösse (50 Volumen %)						0,82 μ				
D_{\min}	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0	0,05	0,1	0,2	0,3
D_{\max}										
$\Delta \log E_{0,5}$ (relativ) mit Schwefelreifung Belichtung 20 Sek; 5,5 Lux	0,42	1,15	1,26	1,30	1,31	0,55	1,30	1,33	1,35	1,35
mit Schwefel/Gold- Reifung. Belichtung 20 Sek.; 5,5 Lux	1,85	2,20	2,26	2,22	2,20	1,70	1,90	2,05	2,20	2,28
mit Schwefelreifung Blitzbelichtung 10^{-6} sec; $1 \mu \text{ Joule/cm}^2$	1,05	1,88	1,92	1,95	1,96	0,85	1,92	2,00	2,05	2,05

Die Tabelle zeigt, dass mit der erfindungsgemässen Gelatine No. 16 unter identischen Herstellungsbedingungen auch in diesem Fall photographische Emulsionen hergestellt werden können, deren sensitometrische Eigenschaften (Empfindlichkeit und Verhältnis von Maximalschwärzung und Schleier) sehr weitgehend mit denjenigen, die aus einer handelsüblichen Gelatine hergestellt werden, übereinstimmen.

Gleichzeitig ist jedoch die aus der Gelatine No. 16 hergestellte erfindungsgemässe Emulsion wegen ihrer geringeren Erstarrungszeit von höherem Gebrauchswert für die Herstellung photographischer Materialien.

Patentansprüche

1. Photographisches Material, das auf einem Träger in mindestens einer Schicht als Bindemittel Gelatine mit einem Gehalt an Mikrogel, Oligomeren der α -Gelatine, α -Gelatine und Bruchstücken der α -Gelatine (Peptiden) enthält, dadurch gekennzeichnet, dass in der Gelatine der Gehalt an Bruchstücken der α -Gelatine (Peptide) mit einem Molekulargewicht von höchstens $9 \cdot 10^4$ kleiner als 25 Gewichtsprozent ist.
2. Photographisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Peptidgehalt in der Gelatine kleiner als 20 Gewichtsprozent ist.
3. Photographisches Material nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Peptidgehalt in der Gelatine kleiner als 10 Gewichtsprozent ist.
4. Photographisches Material nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Mikrogel in der Gelatine zwischen 2 und 20 Gewichtsprozent, an Oligomeren der α -Gelatine ($n = 2$ bis 15) zwischen 30 und 70 Gewichtsprozent und an α -Gelatine zwischen 20 und 60 Gewichtsprozent beträgt.
5. Photographisches Material nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Mikrogel in der Gelatine zwischen 5 und 15 Gewichtsprozent, an Oligomeren der α -Gelatine ($n = 2$ bis 15) zwischen 30 und 70 Gewichtsprozent und an α -Gelatine zwischen 20 und 60 Gewichtsprozent beträgt.
6. Photographisches Material nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Gelatine weniger als 5 Gewichtsprozent an Aminosäureresten in D-Konfiguration enthält.

7. Photographisches Material nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Gelatine eine Viskosität von 25 bis 125 mP besitzt (6,67%ige wässrige Gelatinelösung, 60° C).
8. Photographisches Material nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Gelatine eine Viskosität von 45 bis 105 mP besitzt (6,67%ige wässrige Gelatinelösung, 60° C).
9. Photographisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht eine Silberhalogenidemulsionsschicht oder eine Hilfschicht ist.
10. Verfahren zur Herstellung von photographischen Materialien mit verschiedenen, sich auf einem Trägermaterial befindlichen Schichten, dadurch gekennzeichnet, dass man als Bindemittel für mindestens eine Schicht eine Gelatine gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 verwendet.
11. Verwendung der Gelatinen nach den Ansprüchen 1 bis 8 als Bindemittel zur Herstellung photographischer Schichten.
12. Verwendung der photographischen Materialien nach den Ansprüchen 1 bis 9 zur Herstellung photographischer Abbildungen.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	Keine Entgegenhaltungen.		G 03 C 1/00
			RECHERCHIERTER SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			G 03 C 1/00 G 03 C 1/02 G 03 C 1/04
			KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN	12-12-1980	SALTEN	