



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: 86116772.4

 Int. Cl.⁴: **G 03 C 1/76**
//C08F20/10

 Anmeldetag: 02.12.86

 Priorität: 13.12.85 DE 3544212

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 24.06.87 Patentblatt 87/26

 Benannte Vertragsstaaten:
 BE DE FR GB

 Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**
Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1(DE)

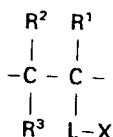
 Erfinder: **Sauerteig, Wolfgang, Dr.**
Walter-Flex-Strasse 1
D-5090 Leverkusen(DE)

 Erfinder: **Helling, Günter, Dr.**
In der Hildscheid 16
D-5068 Odenthal(DE)

 Erfinder: **Lalvani, Prem, Dipl.-Ing.**
In den Dehlen 15
D-5090 Leverkusen(DE)

 **Fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit verbesserter Schutzschicht.**

 Verbesserte fotografische Aufzeichnungsmaterialien enthalten in wenigstens einer Schicht einen alkalilöslichen Abstandshalter sowie eine wasserunlösliche hochmolekulare Verbindung mit wiederkehrenden Einheiten folgender Struktur



worin die Substituenten die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben.

AGFA-GEVAERT

5 Aktiengesellschaft
 Patentabteilung

D 5090 Leverkusen 1
Jo/m-c

10

Fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit verbesserter
Schutzschicht

15

Die Erfindung betrifft ein fotografisches Aufzeichnungs-
material, das in wenigstens einer Schutzschicht in alka-
lischen Verarbeitungsflüssigkeiten lösliche Abstandshalter
und zusätzlich hochmolekulare Teilchen, die mit reaktiven
20 Gruppen substituiert sind, enthält.

Die in den äußeren Schichten fotografischer Aufzeichnungs-
materialien, insbesondere von Silberhalogenid-Aufzeich-
nungsmaterialien, üblicherweise enthaltenen hydrophilen
25 Kolloide, z.B. Gelatine, führen zu einer Zunahme von
Klebrigkeit der Aufzeichnungsmaterialien bei hohen Luft-
feuchtigkeiten und höheren Temperaturen, so daß solche
Aufzeichnungsmaterialien, beispielsweise nach Verpackung
im Stapel, leicht miteinander verkleben. Diese Klebenei-
30 gung zwischen verschiedenen Teilen des Aufzeichnungsmaterials bzw. zwischen dem Aufzeichnungsmaterial und
anderen Materialien, die mit ihm in Kontakt kommen, führt
zu zahlreichen Schwierigkeiten.

35

A-G 5098-EP

Um diese Schwierigkeiten zu beheben, ist es bekannt, die
5 Außenschichten von Aufzeichnungsmaterialien durch Einar-
beiten feinpulvriger anorganischer Verbindungen, wie
Siliciumdioxid, Magnesiumoxid, Titandioxid oder Calcium-
carbonat, oder organischen Verbindungen, wie Polymethyl-
methacrylat oder Celluloseacetat-propionat, zu mattieren
10 und so ihre Klebrigkeit zu vermindern.

Aus der DE-A 2 758 767 ist ein fotografisches licht-
empfindliches Material bekannt, das eine äußere licht-
unempfindliche Gelatineschicht aufweist, die kolloidale
15 Kieselsäureteilchen einer Größe von 7 bis 120 nm und einen
polymeren Latex enthält, dessen Teilchen 30 bis 80 nm groß
sind. Diese Gelatineschicht soll dem fotografischen Mate-
rial eine erhöhte Bruch- und Dimensionsstabilität verlei-
hen.

Nachteilig an einem so ausgerüsteten fotografischen
Material ist aber, daß die Zusätze die Transparenz der
Schichten verringern und insbesondere bei höheren Feuch-
tigkeiten (z.B. mehr als 85 % r.F.) und Temperaturen um
25 35 bis 40°C sensitometrisch nachteilige Kontaktflecken
beim Aufrollen der Materialien sich nicht vermeiden
lassen.

Präformierte alkali- und wasserunlösliche Polymerteilchen
30 mit relativ enger Teilchengrößenverteilung, die sich als
Mattierungsmittel für fotografische Schichten eignen, sind
gemäß DE-A-29 19 822 durch Suspensionscopolymerisation von
Maleinsäureanhydrid und 1-Olefinen erhältlich (DE-OSen

29 19 822 und 31 44 793). Die Teilchen bleiben nach der
5 Verarbeitung des fotografischen Materials auf der Ober-
fläche zurück.

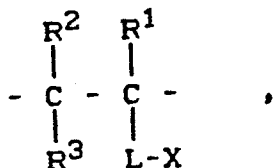
Es hat nicht an Versuchen gefehlt, alkalilösliche Polymer-
teilchen zu finden, die bei der Verarbeitung in alkali-
10 schen Verarbeitungsflüssigkeiten aus der Oberfläche
entfernt werden. Hierzu sei auf die Druckschriften US-PS
2 322 037, GB-PS 878 520, US-PS 4 094 848, US-PS
4 142 894, GB-PS 2 012 978 und GB-PS 1 055 713 sowie auf
15 die DE-OS 3 331 542 verwiesen.

Aus der DE-A-3 331 542 sind in alkalischem Medium lösliche
Pfropfpolymerisate auf der Basis von Methacrylsäure und
Methylmethacrylat auf Styrol-Maleinsäurehalbester Copoly-
20 merisaten als Pfropfgrundlage bekannt. Sie lösen sich in
Abwesenheit von Gelatine beim Beguß bei pH-Werten um 6,2-
6,5 teilweise. Die vorzeitige Auflösung der Teilchen ist
insbesondere dann von Nachteil, wenn der Gießlösung
Zusätze wie Kieselsole einverleibt werden, die aufgrund
ihrer Herstellung und zum Zweck der Stabilisierung der
25 Lösungen alkalisch eingestellt sind. Die Bruchfestigkeit
und Oberflächenverschrämbarkeit der mit Kieselsole
versehene Schichten wird stark verschlechtert. Aus der
DE-A 33 33 142 ist weiterhin bekannt, zusätzlich
30 Copolymerisate mit Polymethylmethacrylateinheiten zu
verwenden.

Es wurde nun ein Aufzeichnungsmaterial gefunden, das eine
Unterlage, wenigstens eine Schicht zur Aufzeichnung von
35

5 Informationen und gegebenenfalls weitere Schichten enthält, wobei wenigstens eine Schicht einen alkalilöslichen Abstandshalter sowie eine wasserunlösliche hochmolekulare Verbindung HM enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die hochmolekulare Verbindung HM wiederkehrende Einheiten folgender Struktur enthält:

10



15

worin bedeuten

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$: die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff, Alkyl, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen, Halogen, insbesondere Cl

20

L eine chemische Bindung oder ein übliches Bindeglied

25

X eine reaktive Gruppe.

30

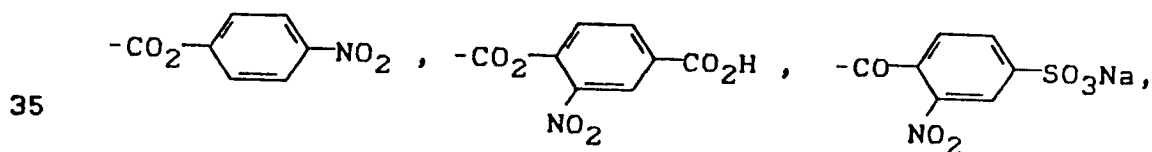
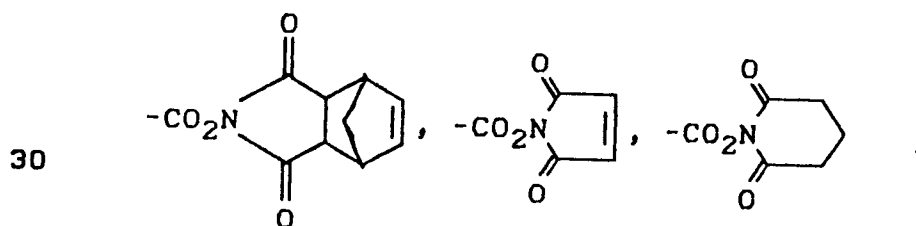
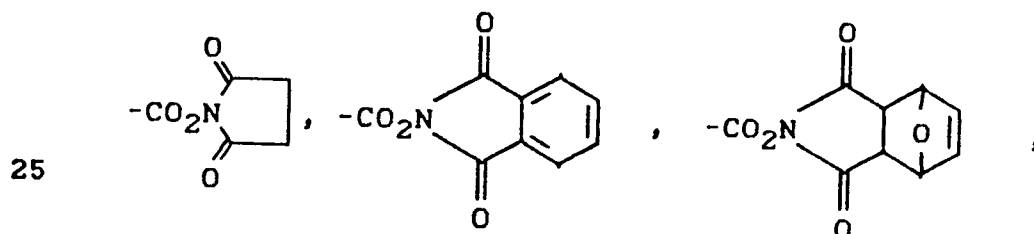
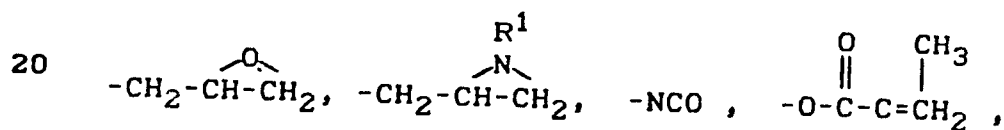
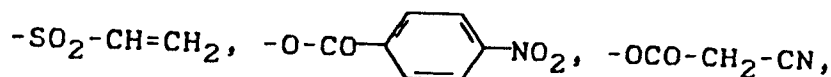
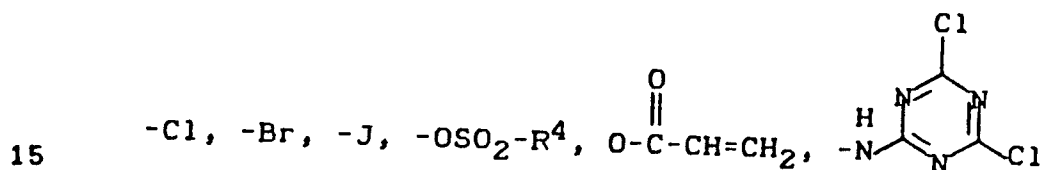
Unter einer reaktiven Gruppe wird eine Gruppe verstanden, die mit $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ oder $-\text{OH}$ -Gruppen enthaltenden Substanzen in einer Additions- oder Kondensationsreaktion so reagieren kann, daß eine chemische Verknüpfung mit der entsprechenden Substanz erfolgen kann. Insbesondere handelt es sich hierbei um Gruppen, die mit Gelatine in der angegebenen Weise reagieren können.

35

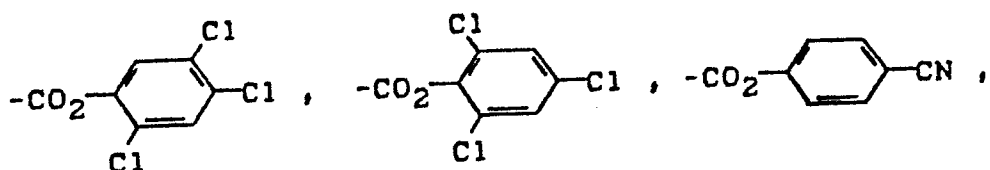
Im allgemeinen enthält die Schicht weiterhin ein Binde-
 5 mittel. Vorzugsweise entspricht das Verhältnis Binde-
 mittel:hochmolekulare Verbindung HM:Abstandshalter den
 Werten 1:0,2 bis 5,0:0,3 bis 2,0, insbesondere etwa
 1:1,1:0,5. Die Dicke der Schicht beträgt vorzugsweise 0,2
 bis 5 μm .

10

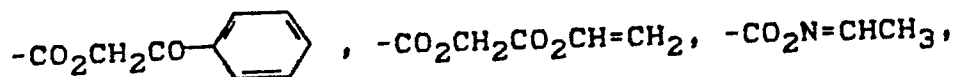
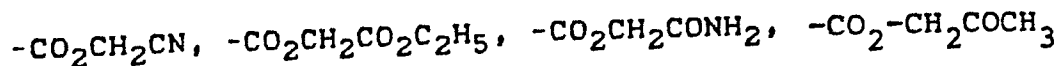
Bevorzugte reaktive Gruppen X sind



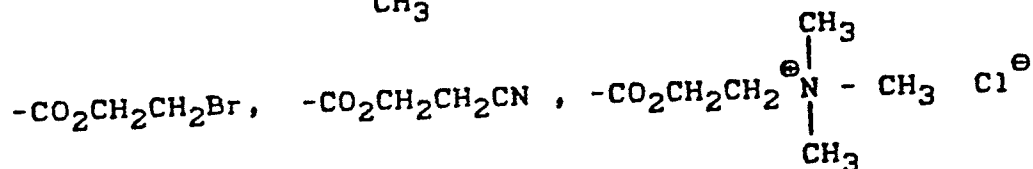
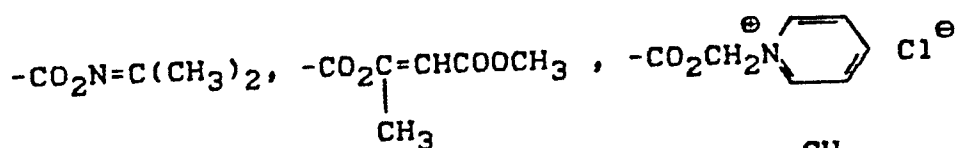
5



10



15



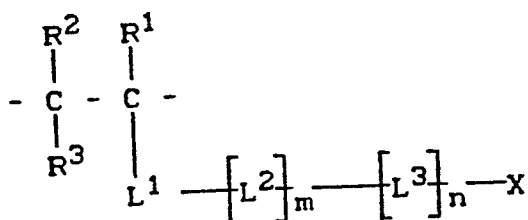
20

R^4 Alkyl, Aryl, Aralkyl.

25

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform haben die wiederkehrenden Einheiten der hochmolekularen Verbindung HM folgende Struktur

30



worin

35

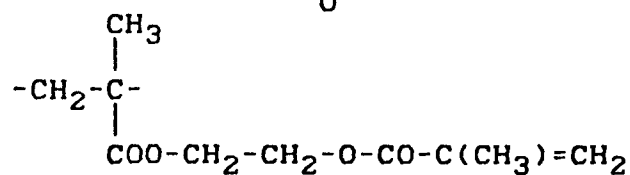
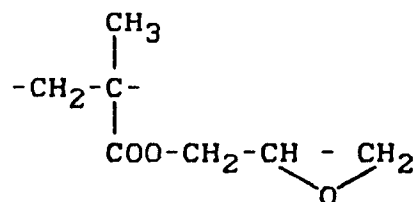
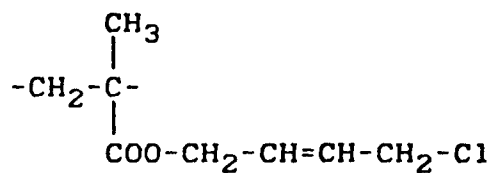
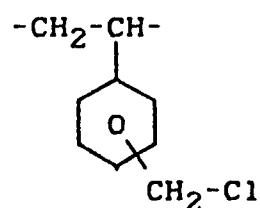
$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ und X die oben angegebene Bedeutung haben und

worin

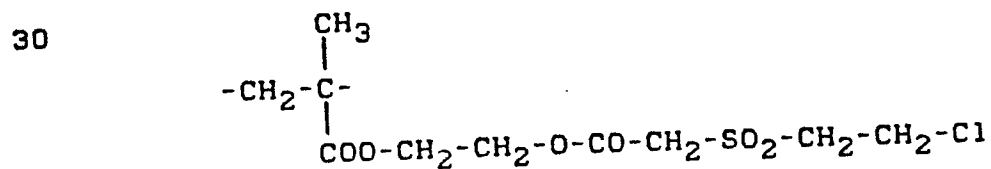
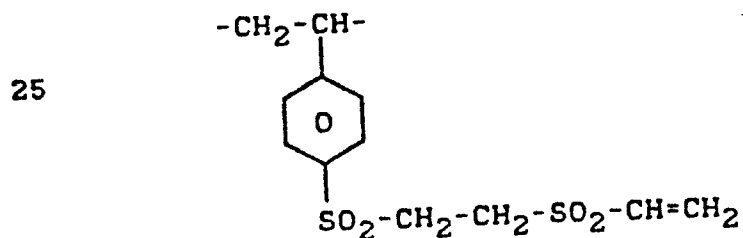
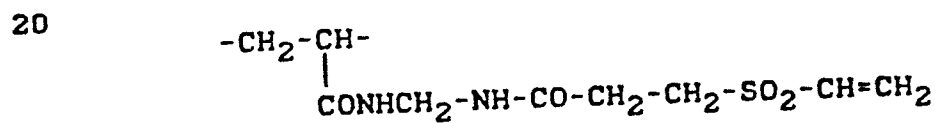
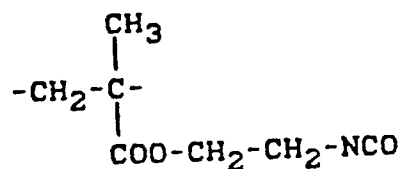
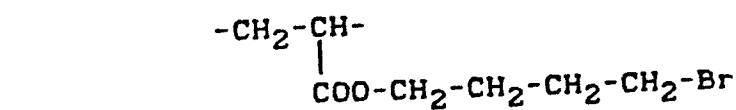
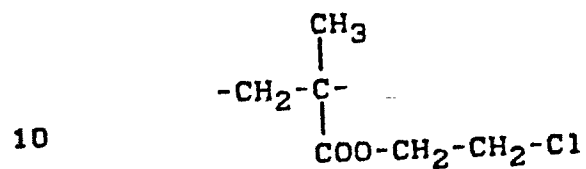
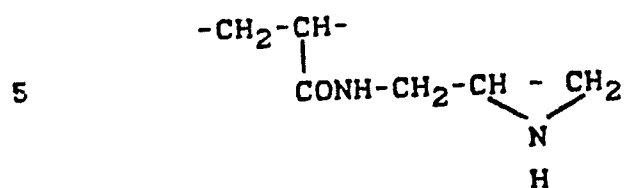
A-G 5098

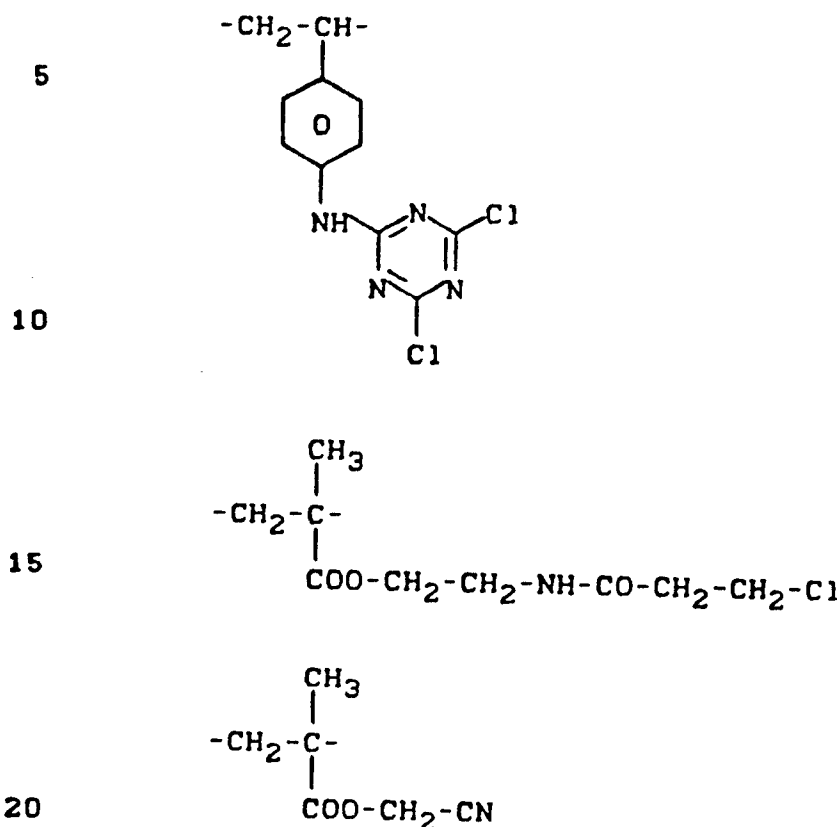
- 5 L¹ eine -CONH-, -COO- oder eine Phenylengruppe ist,
- L² eine Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder Arylen-
gruppe mit 6 bis 20 C-Atomen,
- 10 L³ eine -COO-, -OCO-, -CONH-, -NH-CO-O-, -NHCO-,
-SO₂NH-, -NHSO₂-, -SO₂-Gruppe oder -O- ist,
- m 0 oder eine ganze Zahl ist.
- n 0 oder eine ganze Zahl ist.

15 In einer weiteren besonderen Ausführungsform steht X für
einen endständig mit Halogen-, Epoxy-, Imido-, -NCO-,
-CH=CH₂-, -C(CH₃)=CH₂ oder CN-substituierten Rest.
Besonders bevorzugte Beispiele für die wiederkehrenden
20 Einheiten sind im folgenden angegeben:



A-G 5098



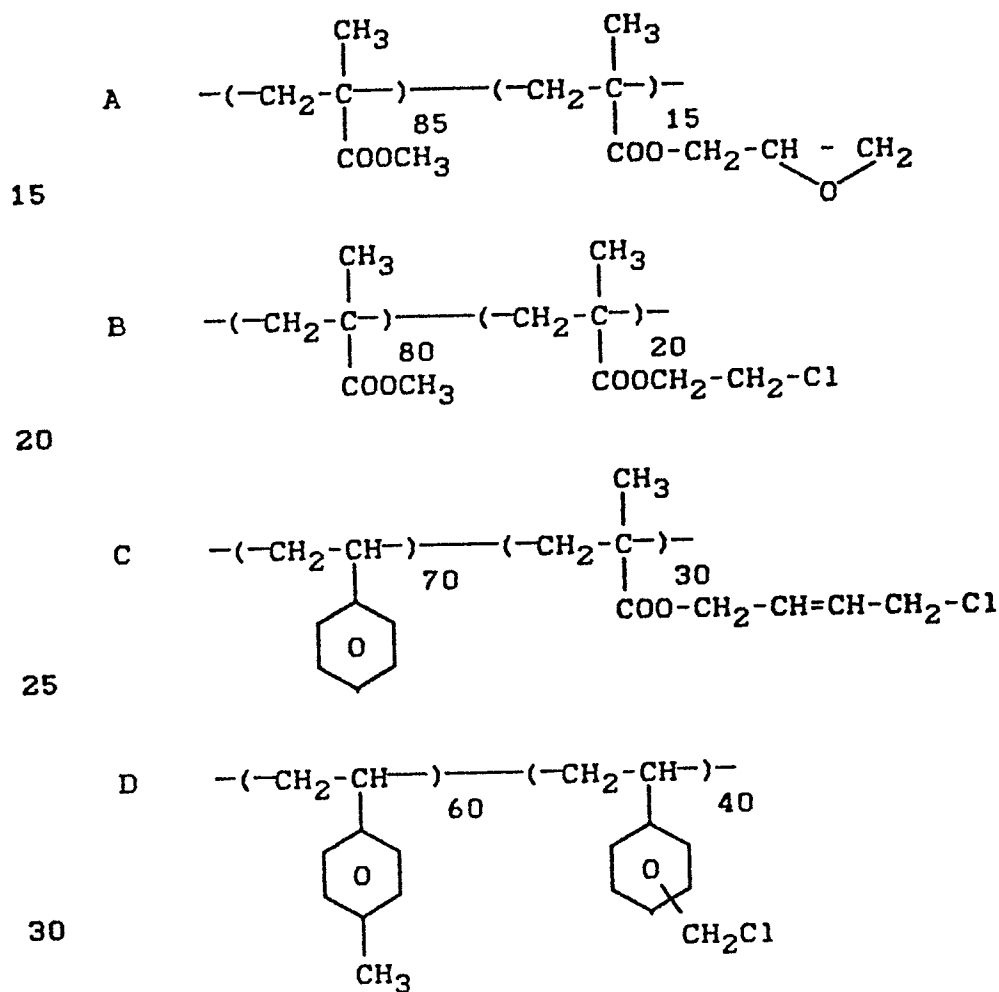


In einer anderen besonders bevorzugten Ausführungsform sind in der hochmolekularen Verbindung HM zusätzlich zu den genannten wiederkehrenden Einheiten strukturell unterschiedene zusätzliche wiederkehrende Einheiten CM enthalten, die sich insbesondere von gegebenenfalls substituierten Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, Vinylaromaten und Acrylnitrilen ableiten. In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die hochmolekularen Verbindungen HM eine Glasübergangstemperatur von mindestens 50°C auf. Die Glasübergangstemperatur kann durch Wahl geeigneter Monomerer gezielt eingestellt werden.

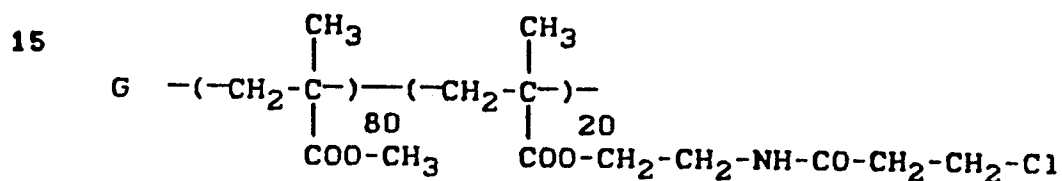
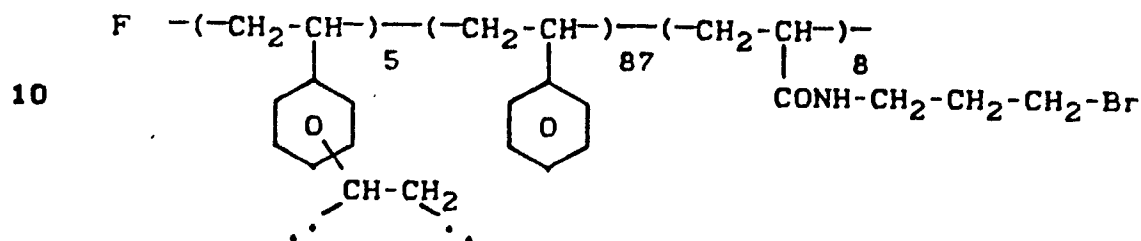
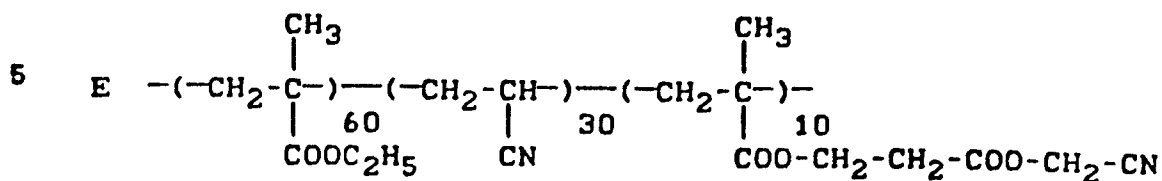
Beispiele für Monomere CM sind in Polymer Handbook Abschnitt III "The Glass Transition Temperatures of Polymers" beschrieben. Einige Beispiele sind Ethylmethacrylat,

5 Methylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Phenylmethacrylat, Cyclohexylchloracrylat, Methylchloracrylat, 4-tert.-Butylstyrol, 2,5-Dimethylstyrol, Styrol, Vinyltoluol, Acrylnitril, Methacrylnitril.

10 Beispiele für geeignete hochmolekulare Verbindungen sind, wobei der Monomeranteil in Gew.-% angegeben ist:



35



20 Unter alkalilöslichen Abstandshaltern werden vorzugsweise
derartige Abstandshalter verstanden, die sich in den
üblichen alkalischen Verarbeitungsbädern lösen. Insbeson-
dere lösen sie sich bei pH-Werten oberhalb von pH 9,0. Die
Abstandshalter weisen vorzugsweise eine mittlere Größe von
25 0,5 bis 6 µm, insbesondere von 1 bis 3 µm auf.

Es können die üblichen alkalilöslichen Abstandshalter
verwendet werden, besonders bevorzugt sind Teilchen eines
Pffropfcopolymerisates aus Methacrylsäure und Methacryl-
30 säuremethylester auf der Pffropfgrundlage eines α-Olefin-
oder Styrol-Maleinsäurehalbamid- oder Maleinsäurecopolyme-
risates einer Teilchengröße von 0,5 bis 8 µm und einer
Teilchengrößenverteilung von ± 1 µm, die aus der DE-A-
3 331 542 bekannt sind .

35

5 Weiterhin sind als alkalilösliche Abstandhalter Cellulose-
sederivate geeignet, die mit Alkyl-hydroxyalkyl- und unter
teilweiser Veresterung von Dicarbonsäuren substituiert
sind. Weitere alkalilösliche Abstandhalter sind in US
2 992 101, US 4 094 848, US 4 142 894, GB 1 055 713
beschrieben.

10

Die Abstandhalter werden vorzugsweise in einer Menge von
30 bis 500 mg/m², vorzugsweise 50 bis 200 mg/m² je Schicht
verwendet.

15 Die erfindungsgemäß zu verwendenden hochmolekularen Ver-
bindungen HM liegen vorzugsweise mit einem mittleren Teil-
chendurchmesser von 0,02 bis 0,5 µm, insbesondere von 0,05
bis 0,20 µm, vor.

20 Bei den erfindungsgemäß zu verwendenden wasserunlöslichen
hochmolekularen Verbindungen HM handelt es sich vorzugs-
weise um Copolymere. Sie können hergestellt werden nach
einem Emulsionspolymerisationsverfahren oder durch Poly-
merisation eines Monomeren in einem organischen Lösungs-
25 mittel und anschließendes Dispergieren der Lösung in
Latexform in einer wäßrigen Lösung von Gelatine.

Die frei-radikalische Polymerisation eines ethylenisch
ungesättigten Monomeren wird initiiert durch Zusatz eines
30 freien Radikals, das gebildet wird durch thermische Zer-
setzung eines chemischen Initiators, durch Einwirkung
eines Reduktionsmittels auf eine oxidierende Verbindung

35

A-G 5098

5 (Redox-Initiator) oder durch physikalische Einwirkung, wie
Bestrahlung mit Ultraviolettstrahlen oder anderen hoch-
energetischen Strahlungen, hohen Frequenzen, usw. Beispie-
le für prinzipielle chemische Initiatoren umfassen ein
Persulfat (beispielsweise Ammoniumpersulfat oder Kalium-
persulfat usw.), Wasserstoffperoxid, ein Peroxid (bei-
10 spielsweise Benzoylperoxid oder tert. Butylperoctoat usw.)
und eine Azonitrilverbindung (beispielsweise 4,4'-Azobis-
4-cyanovaleriansäure und Azobisisobutyronitril, usw.),
usw. Beispiele für konventionelle Redox-Initiatoren
umfassen Wasserstoff-Eisen(II)-salz, Kaliumpersulfat,
15 Natriummetabisulfit und Cer IV-Salz-Alkohol, usw. Bei-
spiele für die Initiatoren und deren Funktionen werden
beschrieben von F.A. Bovey, in Emulsion Polymerization,
Interscience Publishers Inc., New York, 1955, Seiten 59
bis 93. Als Emulgator, der bei der Emulsionspolymerisation
20 verwendet werden kann, wird eine Verbindung mit oberflä-
chenaktiver Wirkung verwendet. Bevorzugte Beispiele dafür
umfassen Seife, ein Sulfonat, ein Sulfat, eine kationische
Verbindung, eine amphotere Verbindung und ein Schutz-
kolloid mit hohem Molekulargewicht. Spezielle Beispiele
25 für die Emulgatoren und deren Funktionen werden beschrie-
ben in Belgische Chemische Industrie, Bd. 28, Seiten 16
bis 20, 1963.

30

35

Herstellungsbeispiel (hochmolekulare Verbindung B)

10 Unter Stickstoff wird eine Lösung aus 4 g Alkyldiphenyl-
etherdisulfonat und 500 g Wasser auf 70°C erwärmt. Dann
dosiert man in 90 min gleichzeitig ein Gemisch aus 150 g
Methylmethacrylat und 40 g Chlorethylmethacrylat, eine
Lösung aus 1 g Kaliumperoxodisulfat in 50 g Wasser und
eine Lösung aus 0,5 g Natriummetabisulfit in 50 ml Wasser.
Man rührt 2 Stunden nach und stellt anschließend den pH
auf 7 ein und destilliert einen Teil des Wassers ab, so
daß ein Feststoffgehalt von 20 % erzielt wird.

15

Die die Abstandshalter und die hochmolekulare Verbindung
HM enthaltenen Schichten sind vorzugsweise äußere Schich-
ten, die im allgemeinen hydrophile Kolloide enthalten.

20

Als hydrophile Kolloide können dabei z.B. folgende Ver-
bindungen dienen: Proteine, wie Gelatine, Gelatinederi-
vate, z.B. acetylierte Gelatine, Phthaloyl-Gelatine oder
Succinyl-Gelatine, Albumin, Kasein, Gummi-arabicum, Agar-
Agar, Alginsäure, Cellulosederivate z.B. Alkylester von
15 Carboxymethylcellulose, vorzugsweise die Methyl- oder
Ethylester, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose,
synthetische Polymerisate z.B. Polyvinylalkohol, Poly-
vinylpyrrolidon, Polyacrylamid, Salze von Polyacrylsäure,
Salze von Polymethacrylsäure, Salze von Polymaleinsäure,
Salze von Polystyrolsulfonsäure, vorzugsweise die Natrium-
oder Kaliumsalze sowie Mischpolymerisate, die mindestens
eines der Monomeren der oben angegebenen Polymerisate

25

5

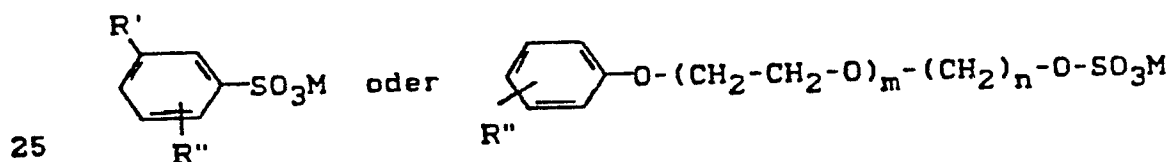
5 enthalten. Unter diesen hydrophilen Kolloiden haben
amphotere polymere Elektrolyte, wie Gelatine, Gelatine-
derivate, Kasein und andere Eiweißverbindungen, eine
besonders ausgeprägte Wirkung. Die hydrophilen Kolloide
können auch einzeln oder in Form einer Kombination ver-
wendet werden. Zu bevorzugten Kolloiden gehören Gelatine,
10 Gelatinederivate, Kasein und andere Eiweißverbindungen.

Den Gießlösungen für diese Schichten können weiter 0,1 bis
1 Gew.-% oberflächenaktive Mittel, bezogen auf das Gewicht
des anwesenden Wassers, zugesetzt werden. Beispiele für
15 geeignete oberflächenaktive Mittel sind Saponin und andere
Verbindungen natürlichen Ursprungs, nichtionische ober-
flächenaktive Mittel, wie Polyalkylenoxide, Glycerinver-
bindungen wie Monoglyceride oder Glycidolverbindungen,
anionische oberflächenaktive Mittel mit einer oder mehre-
20 ren Säuregruppen, wie z.B. einer oder mehreren Carbonsäu-
re-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Sulfonsäureester- oder
Phosphorsäureester-Gruppen. Besonders geeignete oberflä-
chenaktive Mittel werden in den US-PSen 2 271 623,
2 240 472, 2 288 226, 2 676 122, 2 676 924, 2 676 975,
25 2 691 566, 2 721 860, 2 730 498, 2 742 379, 2 739 891,
3 068 101, 3 158 484, 3 201 253, 3 210 191, 3 294 540,
3 415 649, 3 441 413, 3 442 654, 3 475 174 und 3 545 974,
in der DE-OS 1 942 665 und in den GB-PSen 1 077 317 und
1 198 450 sowie in "Kaimen Kassei Zai no Gosei to Sono
30 Ohyo" (Synthesis and Application of Surface Active Agent)
von Ryohei Oda et al (publiziert von Maki Publishing Co,
1964), "Surface Active Agents" von J.W. Perry and A.M.
Schwartz (publiziert von Interscience Publications Inc.,

35

1958), "Encyclopedia of Surface Active Agents", Band 2,
 5 von J.P. Sisley (publiziert von Chemical Publishing Co.,
 1964) "Kaimen Kassei Zai Binran (Surfactants Encyclo-
 pedia)", 6. Auflage (publiziert von Sangyo Tosho Co.,
 20.Dezember 1966) und dgl., beschrieben. Auch fluorhaltige
 10 Netzmittel, wie sie beispielsweise in der DE-OS 1 961 638
 beschrieben werden, sind einsetzbar.

Diese oberflächenaktiven Mittel können ebenfalls allein
 oder in Form von Kombinationen verwendet werden und beson-
 15 ders geeignete Verbindungen sind solche mit einer OSO_3M -
 Gruppe, wie z.B. Sulfonatester von gewöhnlichen Alkoholen
 der allgemeinen Formel $\text{R-O-SO}_3\text{M}$ oder $\text{R-(OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OSO}_3\text{M}$
 (worin R eine Alkylgruppe mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen,
 M ein Alkalimetall- oder Ammoniumion und n eine positive
 ganze Zahl von bis zu 20 bedeuten) und Alkylbenzolsulfon-
 20 säureverbindungen mit der allgemeinen Formel



30 worin R' Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 18
 Kohlenstoffatomen, R'' eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Koh-
 lenstoffatomen, M ein Alkalimetall- oder Ammoniumion, m
 eine positive ganze Zahl von 0 bis 20 und n die Zahl 3
 oder 4 bedeuten.

35

A-G 5098

Bei den erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien handelt es sich vorzugsweise um Materialien mit wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Schichten liegen vorzugsweise als äußerste Schichten vor, d.h. als äußerste Schicht auf der Vorderseite und/oder der Rückseite des Materials. Es können die üblichen Silberhalogenidemulsionstypen verwendet werden, die vorzugsweise chemisch und spektral sensibilisiert sind. Im Material können weiterhin die üblichen Zusätze sein wie Aufheller, Antischleiermittel, Stabilisatoren, Filterschichten, Bindemittel, Härtungsmittel, Weichmacher, Gleitmittel, Antistatika, Farbkuppler usw. Verwiesen wird hierzu auf die Research Disclosure 17643 aus 1978, Seite 22 bis 31; Research Disclosure 18716 aus 1979, Seiten 647 bis 651. Bei den Aufzeichnungsmaterialien kann es sich beispielsweise um Colornegativ, Colorumkehr und um Papiermaterialien handeln. Diese können in an sich bekannter Weise bearbeitet werden. Verarbeitungsgänge für Farbumkehrmaterialien werden beispielsweise angegeben in der DE-A-3 113 009 und der DE-A-3 226 163. Die Verarbeitung von Colorpapiermaterialien wird beispielsweise angegeben in der DE-A-3 107 173. Die Verarbeitung von Colornegativfilmen wird beispielsweise angegeben in der DE-A-3 029 209.

Die erfindungsgemäßen Schichten können dazu verwendet werden, den Gelatineschichten des fotografischen Materials das Härtungsmittel zuzuführen. Bei diesem bekannten Härtungsverfahren durch Überschichtung eines Härtungsmittels gelangt das Härtungsmittel durch Diffusion in die

5 tiefer liegenden Schichten. Es ist so möglich, z.B. ein
farbfotografisches Mehrschichtenmaterial in einem Schritt
zu härten. Gebräuchlich für diese Arbeitsweise sind vor
1 allem die sogenannten schnellwirkenden Härtungsmittel. Als
Beispiele für solche Härtungsmittel seien N-carbamoyl- und
N-carbamoyloxipyridinium-Verbindungen (US-PS 3 880 665),
10 Sulfogruppen enthaltende N-carbamoylpyridinium-Verbin-
dungen in Form der freien Betaine oder deren Metallsalze
(US-PS 4 036 952), 2-Alkoxy-N-carboxidihydrochinolinester
(US-PS 4 013 468), Isoxazoliumsalze (US-PS 3 321 313) oder
Carbodiimide (DE-PS 1 148 446 und DE-OS 2 439 553) ge-
15 nannt.

Unerwartet und überraschend war die gleichzeitige Ver-
besserung von Bruchfestigkeit und Naßkratzfestigkeit
(Oberflächenverschrämbarkeit) durch die erfindungsgemäßen
20 Verbindungen bei guter Antiklebewirkung. Normalerweise
erzielt man mit Verbindungen, die die Klebewirkung ver-
ringern, wie z.B. Kieselsole, deutlich verringerte Bruch-
festigkeit und Oberflächenverschrämbarkeit.

25

30

35

Beispiel

5

Es werden Gießlösungen für Deckschichten mit folgenden Substanzen hergestellt:

	A	B	C
10 Gelatinelösung (15 gew.-%ig in Wasser)	200 g	200 g	400 g
Wasser, entsalzt	2.700 g	2.650 g	2.650 g
polystyrolsulfonsaures Natrium (10 %ig in Wasser)	30 g	30 g	30 g
15 Alkalilösliche Abstandshalter ¹⁾	15 g	15 g	15 g
Kieselöl, 30 gew.-%ig in Wasser	150 g	-	-
Polymethylmethacrylat 20 gew.-%ig in Wasser	-	200 g	-
20 hochmolekulare Verbindung B gemäß Erfindung	-	-	200 g
Silicongleitmittel, 30 gew.-%ig in Wasser	20 g	20 g	20 g
Netzmittel, 4 gew.-%ig in Wasser	80 g	80 g	80 g
25 Härtungsmittel, 5 gew.-%ig in Wasser	2.000 g	2.000 g	2.000 g

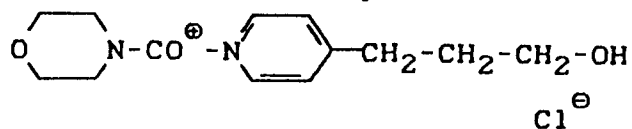
Als Abstandshalter wurde Pfcopolymerisat 1 der DE-A-3 331 542 verwendet.

30

Der pH-Wert der Lösungen beträgt 6,0 bis 6,5, der Naßauftrag 50 g/m².

Das Härtungsmittel entspricht der Formel

35



A-G 5098

Die Deckschichtlösung wird auf einen ungehärteten Color-
5 negativfilm gegossen und getrocknet.

Die Proben wurden nach der Trocknung in der aus der DE-A-
3 331 542 angegebenen Weise auf Glanzstellen, Patronen-
auszug, Gelbflecken und Körnigkeit geprüft. Weiterhin
10 wurde der Bruchdurchmesser und die Naßkratzfestigkeit in
N wie folgt bestimmt:

a) Bruchfestigkeit

Der Bruchdurchmesser der fotografischen Aufzeich-
nungsmaterialien wird gemessen wie in der Research
15 Disclosure 25 302, Mai 1985 beschrieben.

b) Naßkratzfestigkeit

Die fotografischen Aufzeichnungsmaterialien befinden
sich mit der Schichtseite nach oben auf einer
horizontalen Probenhalterung in einem mit Wasser von
20 10° DH und 38° C gefüllten Wanne. Die zu messende
Probe ist völlig mit Wasser bedeckt. Nach 5-minütiger
Quelldauer wird eine fest arretierte Stahlkugel
($\varnothing$ 3,2 mm) mit einer Geschwindigkeit von $v =$
30 mm/sec über die Oberfläche des Prüflings geführt.
25 Die Kraft (in N), mit der die obengenannte Stahlkugel
auf die äußerste Schutzschicht der Probe drückt, wird
so eingestellt, daß sie auf einer Meßstrecke von
20 cm Länge kontinuierlich von 0 bis 10 N ansteigt.
Als Maß für die Naßkratzfestigkeit des fotografischen
30 Aufzeichnungsmaterials (in N) wird diejenige Kraft
angegeben, bei der nach Probentrocknung die erste
Schichtverletzung auf der Meßstrecke mittels des
menschlichen Auges erkennbar ist.

35 Aus der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Werte
ersichtlich:

A-G 5098

A-G 5098

	Glanz- stellen in %	Patronen- auszug in g	Farb- flecken in %	Körnig- keiten, δ_D -Wert	Bruchdurch- messer in mm	Naßkratz- festigkeit in N
A (Vergl.)	0-5	150-200	0	1,8	2,8	3,8
B (Vergl.)	0-5	150-200	0	1,9	2,7	4,6
C (Erfdg.)	0-5	150-200	0	1,8	2,5	4,9

5 Das erfindungsgemäße Material C zeigt bei gleicher Anti-
klebewirkung und gleicher Körnigkeitsbeeinflussung
deutlich verbesserte Bruchfestigkeit bei verringerter
Oberflächenverschrammbarkeit in gequollenem Zustand.

10

15

20

25

30

35

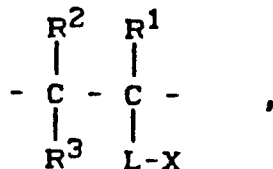
Patentansprüche

5

1. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial, das eine Unterlage, wenigstens eine Schicht zur Aufzeichnung von Informationen und gegebenenfalls weitere Schichten enthält, wobei wenigstens eine Schicht einen alkali-löslichen Abstandshalter sowie eine wasserunlösliche hochmolekulare Verbindung HM enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die hochmolekulare Verbindung HM wiederkehrende Einheiten folgender Struktur enthält:

10

15



20

worin bedeuten

$\text{R}^1 - \text{R}^3$ die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff, Alkyl oder Halogen,

25

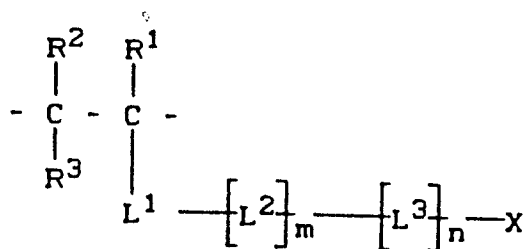
L chemische Bindung oder ein übliches Bindeglied

X eine reaktive Gruppe.

30

2. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wiederkehrenden Einheiten folgender Struktur entsprechen

35



worin

5

$R^1 - R^3$ und X die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

worin

10

L^1 eine -CONH-, -COO- oder eine Phenylengruppe ist,

15

L^2 eine Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder Arylengruppe mit 6 bis 20 C-Atomen,

L^3 eine -COO-, -OCO-, -CONH-, -NH-CO-O-, -NHCO-, -SO₂NH-, -NHSO₂-, -SO₂-Gruppe oder -O- ist,

20

m 0 oder eine ganze Zahl ist.

n 0 oder eine ganze Zahl ist.

25

3. Material nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß X für einen Rest steht, der endständig substituiert ist mit Halogen, Epoxy, Imido, -NCO, -CH=CH₂, -C(CH₃)=CH₂ oder CN.

30

4. Material nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die hochmolekulare Verbindung HM ein Copolymer ist, welches zusätzlich wiederkehrende Einheiten enthält, die sich ableiten von gegebenenfalls substituierten Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, Vinylaromaten oder Acrylnitrilen.

35

5. Material nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis
5 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Material wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht enthält.
6. Material nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis
10 5, dadurch gekennzeichnet, daß als alkalilöslicher Abstandshalter Teilchen eines Pffropfcopolymerisates aus Methacrylsäure und Methacrylsäuremethylester auf der Pffropfgrundlage eines α -Olefin- oder Styrol-Maleinsäurehalbamid- oder Maleinsäurecopolymerisates
15 verwendet wird.
7. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis
20 5, dadurch gekennzeichnet, daß als alkalilöslicher Abstandshalter ein substituiertes Cellulosederivat verwendet wird.
8. Material nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die hochmolekulare Verbindung HM teilchenförmig mit einem
25 mittleren Teilchendurchmesser von 0,02 bis 0,5 μ m vorliegen.
9. Material nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die hochmolekulare Verbindung HM ein Copolymer ist, welches eine
30 Glasübergangstemperatur von mindestens 50°C aufweist.
- 35

0226120

5 10. Material nach wenigstens einem der vorhergehenden An-
 sprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht mit
 dem alkalilöslichen Abstandhalter und der wasser-
 unlöslichen hochmolekularen Verbindungen HM eine
 äußere Schicht des fotografischen Aufzeichnungs-
 materials ist.

10

15

20

25

30

35

A-G 5098