

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88106625.2**

51 Int. Cl.4: **G03C 1/88**

22 Anmeldetag: **26.04.88**

30 Priorität: **02.07.87 DE 3721808**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.01.89 Patentblatt 89/01

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **Felix Schoeller jr. GmbH & Co KG**
Burg Gretesch
D-4500 Osnabrück(DE)

72 Erfinder: **Westfal, Horst, Dipl.-Ing.**
Niedersachsenstrasse 11
D-4500 Osnabrück(DE)
Erfinder: **Ruben, Frits Butters**
Hauweg 88
D-4508 Bohmte 1(DE)

74 Vertreter: **Rücker, Wolfgang, Dipl.-Chem.**
Hubertusstrasse 2
D-3000 Hannover 1(DE)

54 **Verfahren zur Herstellung eines Schichtträgers für lichtempfindliche Materialien mit Antirollschicht.**

57 Beschrieben wird ein wasserfester Schichtträger für lichtempfindliche Materialien mit rückseitig in zwei aufeinanderfolgenden Überzügen aufgebrachtener Antirollschicht.

Mit dem ersten Überzug wird Gelatine aus der Sol-Form heraus getrocknet und derart gehärtet, daß nach der Trocknung des ersten Überzugs der zweite Überzug, der weiteres Härtungsmittel enthält, sofort störungsfrei aufgebracht werden kann. Als Härtungsmittel sind in beiden Überzügen Chrom(III)-salze enthalten.

Durch die gewählte Kombination von 2 Verfahrensschritten werden Antirollschichten von äußerst geringem Wasseraufnahmevermögen erhalten.

EP 0 297 240 A2

Verfahren zur Herstellung eines Schichtträgers für lichtempfindliche Materialien mit Antirollschicht

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Schichtträgers für lichtempfindliche Materialien mit einer Antirollschicht auf der Rückseite.

Bei den meisten fotografischen Materialien wird Gelatine zum Aufbau der Silberhalogenidemulsionen, der Schutzschichten und der Rückenschichten verwendet. Gelatineschichten quellen jedoch mit Wasser und haben im gequollenen Zustand geringe mechanische Festigkeit. Deshalb werden sie üblicherweise durch geeignete Härtungsmittel gehärtet. Die Härtungsmittel vernetzen die Gelatinemoleküle miteinander und bewirken dadurch eine Verminderung der Wasseraufnahme bzw. Quellfähigkeit der Schicht, eine Erhöhung des Abschmelzpunktes und eine Verbesserung der mechanischen Festigkeit der Gelatineschicht. Gehärtete Gelatineschichten sind vor allem resistent gegenüber den fotografischen Behandlungsbädern.

Den lichtempfindlichen gelatinehaltigen Schichten auf der Vorderseite des Trägermaterials liegen meistens gelatinehaltige Schichten auf der Rückseite des Trägermaterials gegenüber. Durch Einsatz des gleichen Bindemittels Gelatine auf beiden Seiten des Trägermaterials soll das Quellverhalten in den fotografischen Behandlungsbädern und das Verhalten der Schichten bei anschließender Trocknung möglichst identisch gehalten werden, so daß während des gesamten Arbeitsprozesses sowie bei der späteren Verwendung das Material eine gute Planlage beibehält. Die auf die Rückseite aufgetragenen Schichten werden deshalb als Antiroll- oder Anticurischichten bezeichnet, und ihre Schichtdicke hängt ab vom Quellverhalten und von der Schichtdicke der Vorderseitenbeschichtung.

Üblicherweise enthalten die Antirollschichten noch verschiedene Zusatzstoffe. Diese können sein Netzmittel wie Saponin, Mattierungsmittel wie Kieselsäure, Weichmacher wie Glycerin, organische Säuren wie Zitronensäure, kleine Mengen anderer wasserlöslicher hochpolymerer Verbindungen wie Polyvinylalkohol oder Antistatika wie Natriumnitrat.

Die Resistenz der Antirollschichten gegenüber den fotografischen Behandlungsbädern wird erreicht durch Härtung der Gelatine mit sogenannten Härtungsmitteln.

Zu den bekannten Härtungsmitteln für Gelatine gehören Chrom(III)-salze, Aldehyde, Dialdehydpolysaccharide, polyfunktionelle Epoxide, Aziridine, polyfunktionelle Vinylverbindungen, Triacrylformal, substituierte Dichlors-Triazine und andere in Kap.2 des Buches "The Theory of the Photographic Process" von T.H.James (London, 1977) beschriebene Substanzen.

Die Härtungsmittel werden entweder den gelatinehaltigen Lösungen vor der Verarbeitung zugesetzt oder sie werden als gesonderte Lösung auf die bereits auf einem Träger befindliche Gelatineschicht aufgetragen. Im zweiten Fall diffundieren die Härtungsmittel in die Gelatineschicht, wo sie mit den Peptidketten in Reaktion treten. Beide Verfahren können auch in der Weise miteinander kombiniert werden, daß ein Teil des Härtungsmittels der Gelatinelösung zugesetzt und ein anderer Teil nachträglich auf die Schicht gebracht wird.

Alle als Härtungsmittel gebräuchlichen Substanzen haben aber ein bevorzugtes Verwendungsgebiet und sind für andere Anwendungen nicht optimal. D.h. alle genannten Härtungsmittel sind mit einem oder mehreren Nachteilen behaftet. Aliphatische Aldehyde und Diketone eignen sich nicht für farbfotografische Schichten, weil sie mit üblichen Farbkupplern oder anderen Emulsionszusätzen in Reaktion treten können. Polyepoxide, Triazine und Polysaccharide eignen sich zwar gut für farbfotografische Schichten, reagieren aber sehr langsam und sind deshalb nicht für solche Gelatineschichten geeignet, die kurz nach Trocknung der Schicht bereits mechanisch beansprucht werden sollen, beispielsweise in einem weiteren Beschichtungsvorgang. Andere Härtungsmittel, z.B. Chromsalze, sind so reaktionsfähig, daß eine damit versetzte Gelatinelösung bereits während der Verarbeitung einen Viskositätsanstieg zeigt. Wieder andere Härtungsmittel sind nicht ausreichend diffusionsfest und verändern den Härtungszustand benachbarter Schichten während der Lagerung.

Jedes bisher bekannte Härtungsmittel hat also den einen oder anderen Nachteil und besitzt nicht die breite Anwendungsmöglichkeit, wie sie vor allem bei Gelatinehilfsschichten erwünscht ist, die vor der Emulsionierung auf einem Träger aufgebracht werden und später mit den eigentlichen fotografischen Schichten in Kontakt sind. Hauptnachteil ist jedoch, daß die Reaktion der meisten Härtungsmittel mit Gelatine zu langsam erfolgt und vielfach erst nach Tagen oder Wochen der Zwischenlagerung eine weitere Verarbeitung des beschichteten Materials möglich ist. Chrom(III)-salze zeigen bekannterweise ebenfalls diese zeitabhängige Nachhärtung. (Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Bd. 57, 1963, Heft 9-12, Seite 155 Abs.2 und DOS 24 17 779, Seite 45 Abs.3).

Erstrebenswert ist der Einsatz von Härtungsmitteln, die schnell wirken und bei Lagerung ihren Härtungszustand nicht mehr verändern. Diese Aufgabe hat auch DOS 2417779, in der die allgemeine Problematik und die Lösung in Form von zwei nacheinander aufzutragenden Schichten, von denen die erste

eine Gelatineschicht und die zweite eine Härtungsschicht, kombiniert mit Polysacchariden, ist. Als Härtungsmittel werden organische Verbindungen im Deckstrich aufgetragen, die jedoch unverträglich sind mit Polyvinylalkohol, wie auf Seite 55 der DOS beschrieben ist. Als wesentliches Merkmal der Beurteilung der gehärteten Schichten wird der Quelfaktor nach 10 Minuten Behandlung eines Probestreifens in destilliertem Wasser bei 22° C gemessen. Er ist definiert

$$\text{Quelfaktor} = \frac{\text{Schichtgewicht naß}}{\text{Schichtgewicht trocken}}$$

10

Nach den Beispielen 1 und 2 der DOS 24 17 779 besteht das Schichtgewicht (trocken) aus ca. 60 Gew.-% Gelatine, die gehärtet wurde.

Die niedrigsten Quelfaktoren liegen in der DOS bei 3,0; bezogen auf Gelatine bedeutet das eine Wasseraufnahme von 5g/1g Gelatine.

Üblicherweise werden Gelatinelösungen warm auf Schichtträger aufgetragen und durchlaufen dann eine Erstarrungszone, in der sie sich von der Sol-Form in die Gel-Form umwandeln. Erst nach dieser Umwandlung werden die Schichten getrocknet. (Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4.Auflage, Band 18, Seite 443). Diese Umwandlung der Gelatine von der Sol-Form in die Gel-Form ist ein wesentlicher Schritt. Gelatinelösungen sind beispielsweise nur dann mit Chrom(III)-salzen härtbar, wenn sie im Gel-Zustand reagieren können. Gelatinesole vernetzen nicht mit Chrom(III)-salzen. (Photographic Science And Engineering, Volume 3, Nr.6, Nov.-Dez. 1959, Seite 277ff). Deshalb ist zur Erreichung eines hohen Schmelzbereiches und einer hohen Festigkeit von Gelatinebeschichtungen vor der eigentlichen Trocknung der aufgetragenen Lösungen die beschriebene Erstarrungszone Stand der Technik. Die Umwandlung der Sol-Form in die Gel-Form nimmt im allgemeinen über 2 min. in Anspruch, wobei Temperaturen von unter 30° C notwendig sind. Dieses verlangt zwangsläufig langsame Beschichtungsmaschinengeschwindigkeiten oder lange Erstarrungszonen.

Die Wasseraufnahme der Gelatineschichten aus DOS 2417779 ist für Emulsionsschichten sicher richtig gewählt, für rückseitig aufgetragene Antirollschichten aber zu hoch. Je höher die Wasseraufnahme ist, umso mehr Gelatine löst sich aus der Antirollschicht und verunreinigt die photographischen Entwicklungsbäder. Bei Erhalt eines notwendigen Quellvermögens, das zum störungsfreien Durchlauf durch die Entwicklungsbäder erforderlich ist, sollte das Wasseraufnahmevermögen der Antirollschicht jedoch so gering wie möglich sein.

Es ist daher die Aufgabe dieser Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Schichtträgern für lichtempfindliche Materialien mit einer Antirollschicht auf der Rückseite zu entwickeln, die eine Wasseraufnahme von <2,5g Wasser/1g Gelatine besitzt, gemessen nach einer Einwirkzeit von 10 Minuten durch destilliertes Wasser von 22° C.

Eine weitere Aufgabe dieser Erfindung ist es, aus wirtschaftlichen Gründen auf eine Erstarrungszone in der Beschichtungsanlage zu verzichten und die Gelatinelösung aus der Sol-Form heraus zu härten, wobei die bei Chrom(III)-salzen bekannte zeitabhängige Nachhärtung vermieden werden soll.

Gelöst wird diese Aufgabe durch die in den Ansprüchen angegebenen Verfahrensmaßnahmen und Stoffe.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß Chrom(III)-salz, aufgebracht als separater Überzug auf Gelatineschichten, die direkt aus der Sol-Form heraus getrocknet sind, nicht zu der bekannten zeitabhängigen Nachhärtung führt.

Zur Lösung der Aufgabe gehört auch, daß mit sofortiger Trocknung des ersten Überzugs gemeint ist, daß direkt nach dem Auftragen der Schicht die Trocknung beginnt, ohne daß die Umwandlung der Sol-Form der Gelatine in die Gel-Form durchgeführt wird.

Der erste Überzug besteht aus einer Gelatinelösung, die Härtungsmittel in der Menge und Art enthält, die eine unmittelbare Weiterverarbeitung nach Trocknung z.B. im Tandemverfahren möglich macht, aber nicht ausreicht für eine ordnungsgemäße Funktion einer Antirollschicht, wie oben beschrieben.

Da der Auftrag des zweiten Überzugs bevorzugt unmittelbar nach dem Trocknen des ersten Überzugs erfolgt, so muß der erste Überzug sofort nach seiner Trocknung eine Festigkeit und Oberflächenhärte aufweisen, die es erlaubt, den zweiten Überzug anzutragen und zu dosieren.

Werden für Auftrag und Dosierung der Lösung des zweiten Überzugs Auftragsaggregate eingesetzt, die die Oberfläche des ersten Überzugs mechanisch stark beanspruchen, so können sich Festigkeit und Härte des ersten Überzugs als unzureichend erweisen. Dieses ist beispielsweise der Fall, wenn zur Dosierung Rollraket eingesetzt werden.

Es hat sich gezeigt, daß Glyoxal eine beschleunigende Wirkung auf die Härtung mit Chrom(III)-salzen hat, so daß in einer speziellen Form des erfindungsgemäßen Verfahrens die Härterkombination für den ersten Überzug Chrom(III)-salz und Glyoxal im Verhältnis 1:3 bis 3:1 besteht. Dadurch wird die Gelatine so - schnell vorgehärtet, daß in Tandembeschichtungsanlagen unmittelbar nach Trocknung der ersten Über-

5 zugslösung störungsfrei die zweite Überzugslösung aufgetragen werden kann.

Durch die erfindungsgemäße Aufeinanderfolge von Verfahrensschritten wird es erst möglich, die Oberfläche von Antirollschichten, die in Kontakt kommt mit den fotografischen Behandlungsbädern, so zu härten, daß Wasseraufnahmen von <2,5g Wasser/1g Gelatine erreicht werden. Gleichzeitig bleibt die gehärtete Gelatineschicht in der Tiefe so elastisch, daß keine Versprödungsrisse auftreten und die Planlage

10 des gesamten Trägermaterials erhalten bleibt.

Die Elastizität der Antirollschicht kann noch dadurch erhöht werden, daß dem ersten Überzug Weichmacher zugesetzt werden wie Glycerin, Glykole, Sorbit, Montmorillonite u.ä..

Zusätzliche Härtungsmittel für den ersten Überzug können alle dem Stand der Technik entsprechende und für fotografische Verfahren geeignete Stoffe sein, sofern diese kombiniert mit Chrom(III)-salz oder

15 Chrom(III)-salz und Glyoxal so dosiert werden, daß das Gesamtsystem schnell und intensiv genug reagiert. Eine bevorzugte Form der Chrom(III)-salze ist Chromalaun, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

Als besonders gut abgestimmt auf den erfindungsgemäßen Chrom(III)-salz-haltigen zweiten Überzug hat sich im ersten Überzug die Härtungsmittelmischung von Chrom(III)-salz:Glyoxal = 3:1 bis 1:3 in einer Zusatzmenge von 0,06 Gew.-% bis 0,18 Gew.-% Cr^{3+} bezogen auf Gelatine erwiesen. Mit dieser Rezeptur

20 für den ersten Überzug können beide Schichten auch in einer Tandem-Streichmaschine mit Walzenantrag und Rakeldosierung nacheinander aufgetragen werden.

Die zweite Überzugslösung enthält Chrom(III)-salze, wobei Chromalaun bevorzugt ist. Die Konzentration dieser Lösung an Chrom(III)-salz liegt vorzugsweise zwischen etwa 0,5 Gew.-% und etwa 5 Gew.-% und hängt ab von der aufgetragenen Schichtdicke, die durch die maschinentechnische Einrichtung und durch

25 die Rheologie der Lösung vorgegeben wird und von der Art des Chromsalzes.

Der Gesamtgehalt an Chrom(III)-ionen der Antirollschicht soll erfindungsgemäß höher als 20 mg Cr/m² sein, wobei mehr als die Hälfte der Menge durch den zweiten Überzug aufgetragen wird. Entgegen der Darstellung aus DOS 24 17 779, Seite 55, ist es möglich, und sogar besonders vorteilhaft, wenn dieser Härterlösung Polyvinylalkohol zugesetzt wird. Der Zusatz eines voll verseiften Polyvinylalkohols verbessert

30 das rheologische Verhalten der Härterlösung, es läßt sich die Schichtdicke besser einstellen, die Benetzung ist einwandfrei und es wird ein exakter gradliniger Kantenlauf des Naßauftrags möglich.

Übliche Hilfsmittel, wie sie in Antirollschichten auf der Rückseite von Schichtträgern für lichtempfindliche Materialien bekannt sind, können auch in der erfindungsgemäßen Antirollschicht enthalten sein, wobei sie bevorzugt der ersten Überzugslösung zugesetzt werden.

35 Die folgenden Beispiele sollen die Ausführungen verdeutlichen.

Beispiel 1

40 Ein Schichtträger bestehend aus 175 g/m² Papier und je einer Schicht von 35 g/m² Polyethylen pro Seite wurde mit einem ersten Überzug folgender Zusammensetzung beschichtet:

Wasser 84,75 Gew.-%

Gelatine 12 Gew.-%

Natriumnitrat 1 Gew.-%

45 Kieselsäure 1 Gew.-%

Glycerin 1 Gew.-%

Netzmittel 0,1 Gew.-%

Zitronensäure 0,02 Gew.-%

Chromalaun 0,1 Gew.-%

50 Triacryloylhexahydrotriazin NatronlaugeLösung bis pH 6,6 0,03 Gew.-%

Dieser auf die Rückseite aufgetragene erste Überzug wurde im Heißluftkanal getrocknet, das Auftragsgewicht betrug 6,0 g/m².

Auf diesen ersten Überzug wurden unmittelbar nach seiner Trocknung einer der folgenden zweiten Überzüge aufgetragen:

55 a) 1 Gew.-% $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Chromalaun)

1 Gew.-% Polyvinylalkohol (PVA), vollverseift, mittlerer Polymerisationsgrad = 5100

98 Gew.-% Wasser

- b) 3 Gew.-% Chromalaun
 1 Gew.-% PVA, wie bei 1a
 96 Gew.-% Wasser
 c) 5 Gew.-% Chromalaun
 5 1 Gew.-% PVA, wie bei 1a
 94 Gew.-% Wasser
 d) 5 Gew.-% Chromalaun
 95 Gew.-% Wasser
 e) 5 Gew.-% Formaldehyd
 10 95 Gew.-% Wasser
 f) 5 Gew.-% Natriumsalz des 2-Hydroxy-4,6dichlor-s-triazin
 95 Gew.-% Wasser
 g) 5 Gew.-% Glyoxal
 95 Gew.-% Wasser
 15 h) 5 Gew.-% Mucochlorsäure
 95 Gew.-% Wasser

Der auf der Rückseite aufgetragene zweite Überzug wurde im Heißluftkanal getrocknet. Das Auftragsgewicht betrug bei

- a) 180 mg/m²
 20 b) 260 mg/m²
 c) 320 mg/m²
 d) 280 mg/m²
 e) 280 mg/m²
 f) 280 mg/m²
 25 g) 265 mg/m²
 h) 270 mg/m²

Die Maschinengeschwindigkeit bei beiden Aufträgen war 100 m/min..

30 Beispiel 2

Der Schichtträger aus Beispiel 1 wurde eingesetzt. Die Zusammensetzung der Rezeptur des ersten Überzugs wurde folgendermaßen verändert:

35

Grundrezept

- Gelatine 12 Gew.-%
 40 Natriumnitrat 1 Gew.-%
 Kieselsäure 3 Gew.-%
 Glycerin 1 Gew.-%
 Netzmittel 0,1 Gew.-%
 Zitronensäure 0,02 Gew.-%
 45

50

55

Weitere Zusätze in Gew.-%:					
	Chromalaun	Chrom(III)-chlorid-6-hydrat	Triacrylhexahydrotriazin	Formaldehyd	Glyoxal
5	a	0,09	-	-	0,09
	b	0,045	-	-	0,045
	c	0,045	-	-	0,135
	d	0,135	-	-	0,045
	e	-	0,09	-	0,09
10	f	0,045	-	0,03	-
	g	-	-	0,045	0,09
Jeweils Wasser zu 100 Gew.-% ergänzt.					

15 Der pH-Wert wurde auf pH = 6,6 eingestellt (NaOH). Der auf die Rückseite aufgetragene erste Überzug wurde im Heißluftkanal getrocknet, das Auftragsgewicht betrug 8,5 g/m².

Auf diesen ersten Überzug wurde unmittelbar nach seiner Trocknung als zweiter Überzug eine Lösung gemäß Rezeptur 1b aufgetragen und im Heißluftkanal getrocknet. Das Auftragsgewicht betrug konstant 250 mg/m².

20 Die Maschinengeschwindigkeit bei beiden Aufträgen war 100 m/min..

Aus den Beispielen 1 und 2 ergeben sich folgende Beziehungen:						
25	Beispiele	1. Überzug			2.Überzug	Gesamtgehalt
		Härter,bezogen auf Gelatine	Chrom(III)-ionen, bezogen auf Gelatine	Chrom(III)-ionen	Chrom(III)-ionen	Chrom(III)-ionen
		(Gew.-%)	(Gew.-%)	(mg/m ²)	(mg/m ²)	(mg/m ²)
30	1a	1,1	0,09	4,1	9	13
	b	1,1	0,09	4,1	20	24
	c	1,1	0,09	4,1	28	32
	d	1,1	0,09	4,1	29	33
	e	1,1	0,09	4,1	0	4
	f	1,1	0,09	4,1	0	4
	g	1,1	0,09	4,1	0	4
	h	1,1	0,09	4,1	0	4
40	2a	1,5	0,08	4,6	19	24
	b	0,8	0,04	2,3	19	21
	c	1,5	0,04	2,3	19	21
	d	1,5	0,12	6,9	19	26
	e	1,5	0,15	8,6	19	28
	f	0,6	0,04	2,3	19	21
	g	0,8	0,00	0,0	19	19

50 Prüfergebnisse:

Die Wasseraufnahme, bezogen auf die Gelatinemenge in der Antirollschicht, wurde ermittelt durch gravimetrische Auswertung nach 10 Minuten Behandlung eines Probestreifens in destilliertem Wasser von 22° C mit anschließender Trocknung

55

Beispiele	Wasseraufnahme	
	sofort	nach 4 Wochen
1a	3,9 ¹⁾	3,3 ¹⁾
1b	1,8	1,7
1c	0,9	1,0
1d	0,9	1,0
1e,Vergleich	2,9	2,6
1f,Vergleich	3,6	2,8
1g,Vergleich	2,8	2,3
1h,Vergleich	3,1	2,6
Vergleich Literaturbeispiel aus DOS 2417779	5,0	

1) Ursache der relativ hohen Werte ist die unzureichende Menge an Chrom(III)-ionen im zweiten Überzug.

Der zweite Überzug ließ sich störungsfrei mittels Walze und Luftbürste auf den ersten Überzug auftragen. Beim Einsatz des Drahrakels zur Dosierung der Lösung des zweiten Überzugs traten Rakelstreifen auf.

Beispiele	Wasseraufnahme	
	sofort	nach 4 Wochen
2a	0,8	0,8
2b	2,3	2,4
2c	2,1	2,0
2d	0,6	0,6
2e	0,5	0,6
2f	2,4	2,3
2g, Vergleich	3,0	2,6

Der zweite Überzug ließ sich bei den Beispielen 2a bis 2e störungsfrei mittels Walze und Luftbürste auftragen. Die Beispiele 2f und 2g waren nur unter Schwierigkeiten herstellbar.

Beim Einsatz eines Drahrakels zur Dosierung der Lösung des zweiten Überzugs traten bei den Beispielen 2b und 2c leichte Rakelstreifen auf, und die Beispiele 2f und 2g ließen sich nicht mehr herstellen. Nur die Beispiele 2a, 2d und 2e gaben auch bei Dosierung mit Drahrakel keine Probleme.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Schichtträgers für lichtempfindliche Materialien mit Antirollschicht aus Gelatine auf der Rückseite des Schichtträgers, dadurch gekennzeichnet, daß ein erster Überzug aufgetragen wird, der proteinhaltige Bindemittel und Härtungsmittel enthält, von denen mindestens eine Komponente ein Chrom(III)-salz ist und daß dieser erste Überzug ohne vorherige Erstarrung bereits in der Sol-Form getrocknet wird, danach auf den ersten Überzug eine zweite gelatinefreie härtungsmittelhaltige Überzugslösung aufgetragen wird, die ein Chrom(III)-salz enthält und der zweite Überzug getrocknet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese härtungsmittelhaltige Lösung Chrom(III)-salz und einen voll verseiften Polyvinylalkohol enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Überzug neben Chrom(III)-salzen als Härtungsmittel weitere organische, anorganische oder ein Gemisch beider Härtungsmittel enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Überzug Glyoxal in einem Massenverhältnis von Chrom(III)-salz:Glyoxal = 3:1 bis 1:3 enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Härtungsmittels im ersten Überzug 0,5 bis 2,0 Gew.-% der Gelatinemenge ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Härtungsmittel im ersten Überzug 0,06 bis 0,18 Gew.-% Cr^{3+} , bezogen auf die Gelatinemenge, enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 2 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Chrom(III)-salz Chromalaun der Formel $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ist.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Auftragsgewicht des ersten Überzuges nach dem Trocknen zwischen 1,0 und 10 g/m^2 liegt.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Überzug übliche Zusätze der Rückseitenbeschichtungen, wie Mattierungsmittel, Antistatika und/oder Netzmittel enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Überzug Weichmacher enthält.

11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Überzug eine organische Säure enthält, die mit Chromionen Komplexe bilden kann.

12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Überzug vor dem Auftragen in der Lösung einen pH-Wert von 6,3 bis 6,9 aufweist.

13. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Massenverhältnis von Chrom(III)-salz:Polyvinylalkohol (voll verseift) = 1:1 bis 30:1 ist.

14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Auftragsgewicht des zweiten Überzuges nach dem Trocknen zwischen 0,1 und 1,0 g/m^2 liegt.

15. Schichtträger für lichtempfindliche Materialien mit Antirollschicht, hergestellt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Schichtträger in der rückseitigen Antirollschicht einen Gehalt an Chrom(III)-ionen besitzt, der höher als 20 mg Cr/m^2 ist.

16. Härtungsmittelhaltige Überzugslösung für proteinhaltige Schichten für fotografische Zwecke, dadurch gekennzeichnet, daß sie Chrom-III-salz und voll verseiften Polyvinylalkohol enthält.

30

35

40

45

50

55