

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer: **90107529.1**

⑤① Int. Cl.⁵: **G03C 1/76, G03C 1/95**

㉒ Anmeldetag: **20.04.90**

③① Priorität: **03.05.89 DE 3914567**

⑦① Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.11.90 Patentblatt 90/45

D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT

⑦② Erfinder: **Himmelmann, Wolfgang, Dr.**
Im Ziegelfeld 7

D-5090 Leverkusen 3(DE)

Erfinder: **Lalvani, Prem, Dipl.-Ing.**
Opladener Strasse 43

D-5090 Leverkusen(DE)

Erfinder: **Buschmann, Hans-Theo, Dr.**
Heinrichstrasse 69

D-5000 Köln 80(DE)

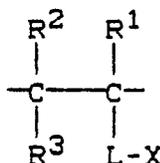
Erfinder: **Helling, Günter, Dr.**

In der Hildscheid 16

D-5068 Odenthal(DE)

⑤④ **Fotografisches Aufzeichnungsmaterial.**

⑤⑦ Fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger, wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, einer Schutzschicht auf der von Träger abgewandten Seite der wenigstens einen Silberhalogenidemulsionsschicht und gegebenenfalls einer Rückseitenschicht, wobei die Schutzschicht und/oder die Rückseitenschicht in Kombination (a) eine polymere Verbindung (I) mit wenigstens 0,2 Mol-% wiederkehrenden Einheiten der Formel



worin

R¹, R² und R³ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl oder Halogen,

L eine chemische Bindung oder ein übliches Bindeglied und

X eine reaktive Gruppe bedeuten,

und (b) eine feinteilige kristalline SiO₂-Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser (Zahlenmittel) von 0,7 bis 1,2 μm und einem Anteil an Teilchen > 4 μm von < 0,2 Volumen-% enthält,

zeichnet sich durch gute Retuschierbarkeit in Kombination mit guten mechanischen Eigenschaften aus.

Fotografisches Aufzeichnungsmaterial

Die Erfindung betrifft ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial, das eine gute Retuschierbarkeit in Kombination mit guten mechanischen Eigenschaften, z. B. geringer Verschrammbarkeit des Kontaktpartners zeigt und das in der Schutzschicht die Kombination bestimmter Quarzteilchen mit Polymeren, die reaktive Gruppen aufweisen, enthält.

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

Um diese Schwierigkeiten zu beheben, ist es bekannt, die Außenschichten von Aufzeichnungsmaterialien durch Einarbeiten feinpulvriger anorganischer Verbindungen, wie Siliciumdioxid, Magnesiumoxid, Titan-
 15 dioxid oder Calciumcarbonat, oder organischen Verbindungen, wie Polymethylmethacrylat oder Celluloseacetat-propionat, zu mattieren und so ihre Klebrigkeit zu vermindern.

Aus der DE-A 2 758 767 ist ein fotografisches lichtempfindliches Material bekannt, das eine äußere lichtunempfindliche Gelatineschicht aufweist, die kolloidale 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 Material eine erhöhte Bruch- und Dimensionsstabilität verleihen.

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

Außerdem lassen sich diese Materialien nach der Verarbeitung nicht retuschieren.

25 Aus der DE-OS 1 547 667 ist ein fotografisches Material bekannt, das verbesserte Retuschiereigenschaften und eine erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen Abrieb sowie Fingerabdrücke besitzt, und das sowohl weiche Mattierungsmittel mit relativ großen Teilchen (organische Polymere wie Äthylcellulose und polymere Ester der Acryl- und Methacrylsäure) als auch harte Mattierungsmittel mit kleinen Teilchen (Siliciumdioxid, Calciumcarbonat, Magnesiumoxid) aufweist.

30 Diese Materialien zeigen eine unzureichende Naßkratzfestigkeit.

Aufgabe der Erfindung war es, ein Material bereitzustellen, das neben guter Retuschierbarkeit gute mechanische Eigenschaften aufweist, insbesondere Naßkratzfestigkeit, Parallelbruchfestigkeit und Trocken-
 verschrammbarkeit, ohne daß die sensitometrischen Eigenschaften wie Empfindlichkeit, Schleier, Schärfe, Körnigkeit unerwünscht beeinträchtigt werden.

35 Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man in die oberste Schutzschicht und/oder die Rückseitenschicht sowohl eine feinteilige SiO₂-Dispersion mit bestimmter mittlerer Korngröße und enger Korngrößenverteilung als auch ein Polymer mit reaktiven Gruppen einbringt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger, wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, einer Schutzschicht auf der vom
 40 Träger abgewandten Seite der wenigstens einen Silberhalogenidemulsionsschicht und gegebenenfalls einer Rückseitenschicht, wobei die Schutzschicht und/oder die Rückseitenschicht in Kombination (a) eine polymere Verbindung (I) mit wenigstens 0,2 Mol-% wiederkehrenden Einheiten der Formel



50
 worin

R¹, R² und R³ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl oder Halogen,
 L eine chemische Bindung oder ein übliches Bindeglied und
 X eine reaktive Gruppe

bedeuten,

und (b) eine feinteilige kristalline SiO₂-Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser (Zahlenmittel) von 0,7 bis 1,2 μm, einem Anteil an Teilchen > 4 μm von < 0,2 Volumen-% und einem Anteil an Teilchen < 0,5 μm von < 5 Volumen-% enthält.

5 Vorzugsweise wird die Kombination aus SiO₂-Dispersion und Polymer (I) mit reaktiven Gruppen in der obersten Schutzschicht eingesetzt, wobei als Materialien vorzugsweise Colornegativfilme, Colorumkehrfilme und Schwarzweißfilme in Form von Planfilmen, Rollfilmen oder Kleinbildfilmen in Frage kommen.

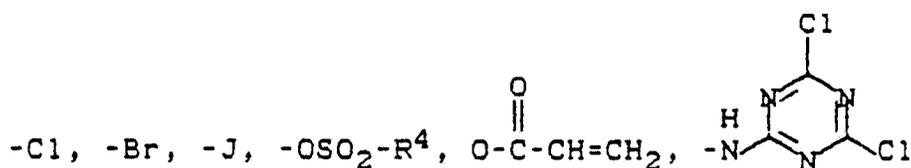
Die SiO₂-Dispersion wird insbesondere in einer Menge von 50 bis 500 mg/m², vorzugsweise 150 bis 250 mg/m², das Polymer (I) mit den reaktiven Gruppen in einer Menge von 50 bis 250 mg/m² eingesetzt.

10 Im allgemeinen enthält die Schutz- oder Rückseitenschicht weiterhin ein Bindemittel. Vorzugsweise entspricht das Gewichtsverhältnis Bindemittel : Polymer I : SiO₂ 1:0,2 bis 5,0:0,3 bis 2,0, insbesondere etwa 1:1,1:0,5. Die Dicke der Schutz- oder Rückseitenschicht beträgt vorzugsweise 0,2 bis 5 μm. Bevorzugte Bindemittel sind Gelatine und Gelatinederivate.

15 Unter einer reaktiven Gruppe wird eine Gruppe verstanden, die mit -NH₂-, -COOH- oder -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.

Bevorzugte reaktive Gruppen X sind

20

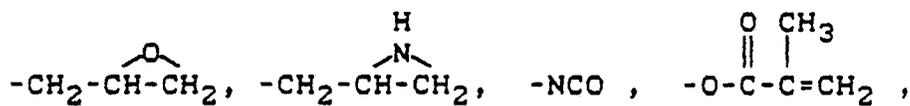


25

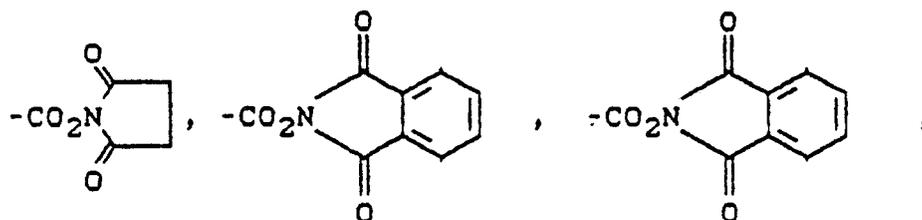
30



35



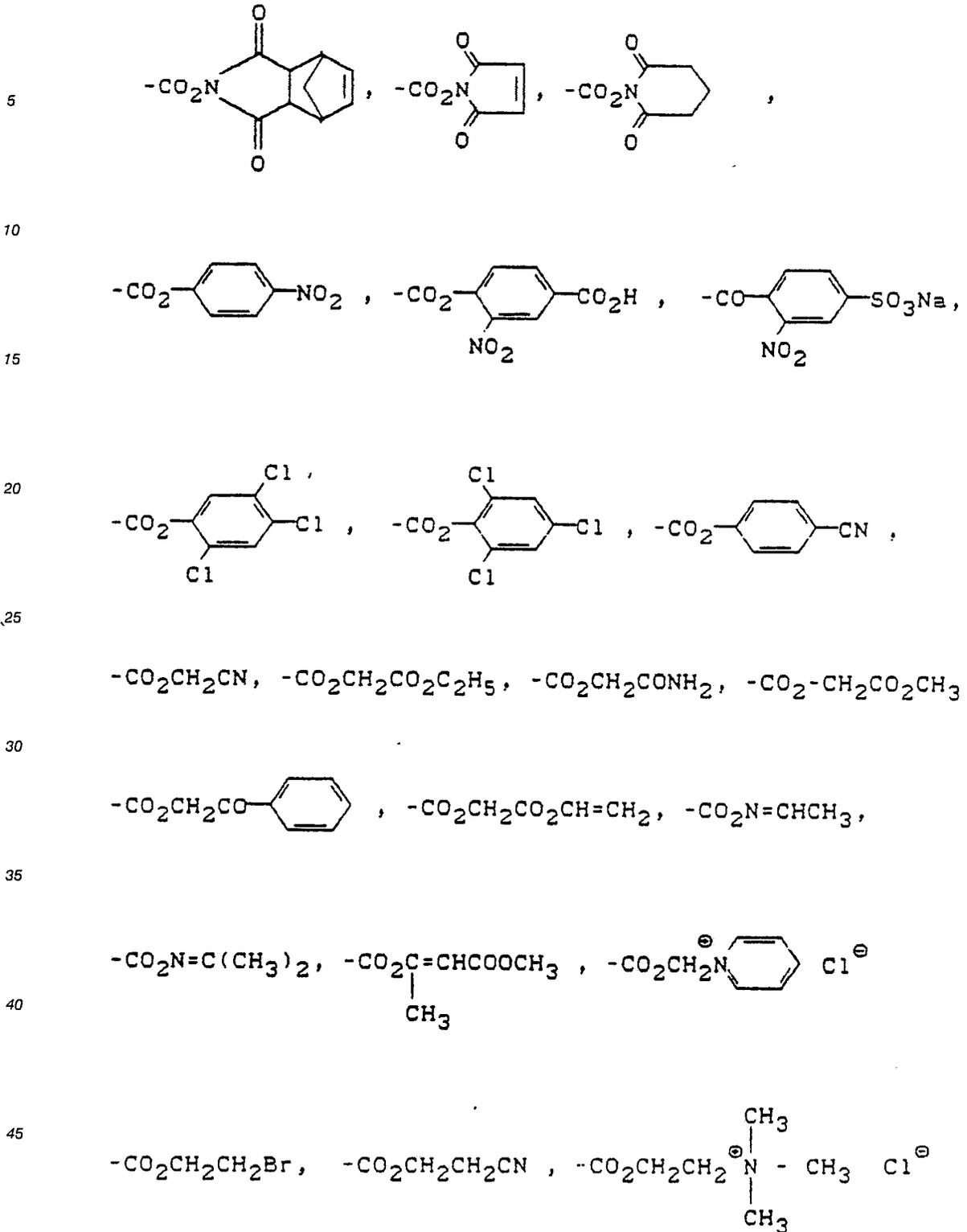
40



45

50

55

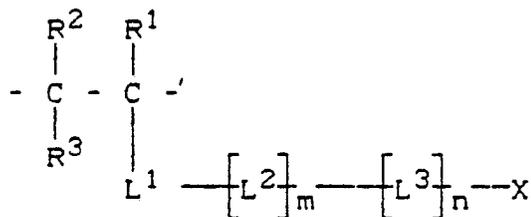


R⁴ Alkyl, Aryl, Aralkyl.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform haben die wiederkehrenden Einheiten des Polymers I folgende Struktur

55

5



10

worin
 R^1, R^2, R^3 und X die oben angegebene Bedeutung haben und
 worin

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

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

15

L^3 eine $-COO-$, $-OCO-$, $-CONH-$, $-NH-CO-O-$, $-NHCO-$, $-SO_2NH-$, $-NHSO_2-$, $-SO_2$ -Gruppe oder $-O-$,

m 0, 1 oder 2 und

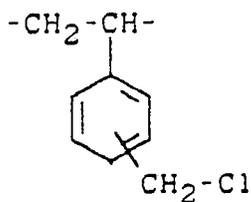
n 0, 1 oder 2 bedeuten.

Vorzugsweise bedeuten R_1 Wasserstoff oder Methyl und R_2 und R_3 Wasserstoff.

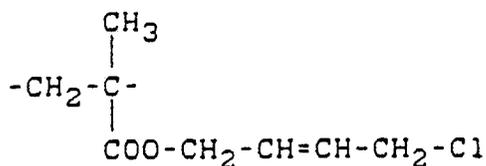
20

In einer weiteren besonderen Ausführungsform steht X für Halogen, Epoxy, Imido, $-NCO-$, $-CH=CH_2$, $-C(CH_3)=CH_2$ oder CN . Besonders bevorzugte Beispiele für die wiederkehrenden Einheiten sind im folgenden angegeben:

25

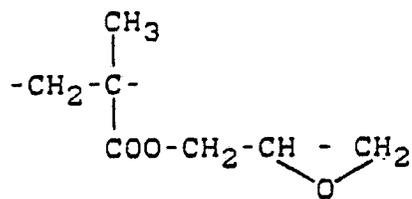


30

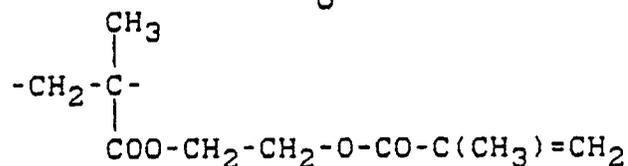


35

40

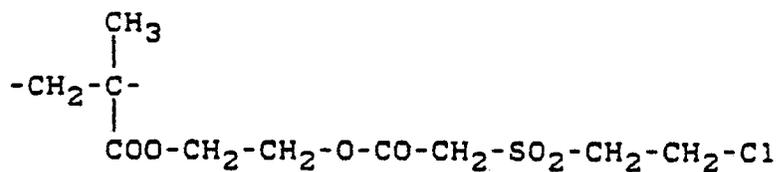
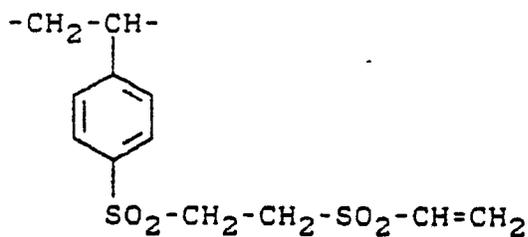
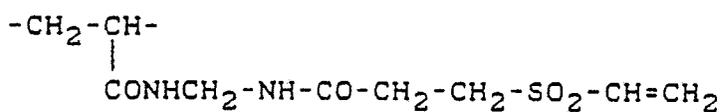
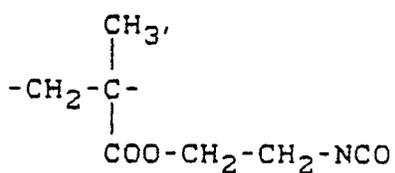
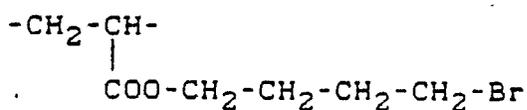
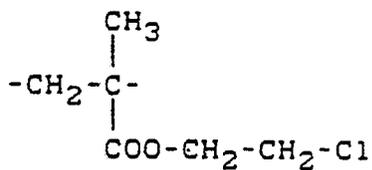
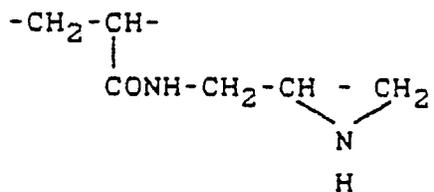


45

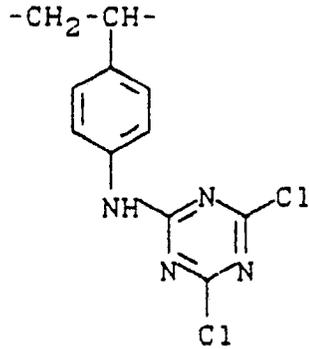


50

55

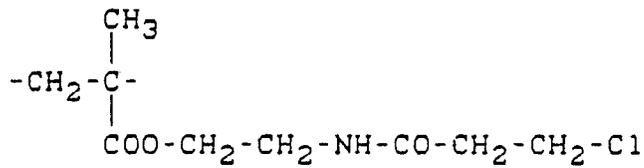


5



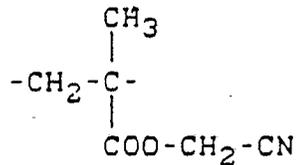
10

15



20

25



0 bis 99,8 Mol-% der Bestandteile des Polymers I sind Monomere ohne reaktive Gruppe, die sich von gegebenenfalls substituierten Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, Vinylaromaten und Acrylnitrilen ableiten. In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die Polymeren I eine Glasübergangstemperatur von mindestens 50 °C auf. Die Glasübergangstemperatur kann durch Wahl geeigneter Monomere gezielt eingestellt werden. Die mittleren Molekulargewichte M_n der Polymeren sind > 10.000 , vorzugsweise $> 100.000 < 2.000.000$, wobei sich für vernetzte Polymere, die als Latices eingesetzt werden, Molekulargewichte bis 10^{12} ergeben. Vorzugsweise sind 0,5 bis 25 Mol-% des Polymers I Monomere mit reaktiven Gruppen.

Beispiele für Monomere ohne reaktive Gruppe sind in Polymer Handbook Abschnitt III "The Glass Transition Temperatures of Polymers" beschrieben. Einige Beispiele sind Ethylmethacrylat, Methylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Phenylmethacrylat, Cyclohexylchloracrylat, Methylchloracrylat, 4-tert.-Butylstyrol, 2,5-Dimethylstyrol, Styrol, Vinyltoluol, Acrylnitril, Methacrylnitril.

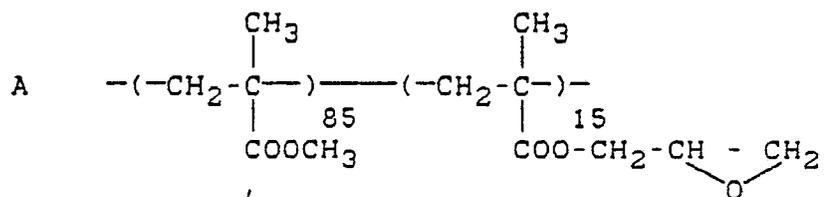
Beispiele für geeignete Polymere, wobei der Monomeranteil in Mol.-% angegeben ist, sind:

45

50

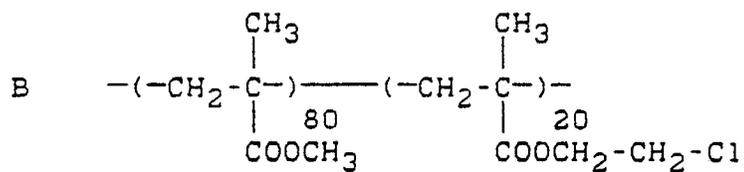
55

5



Mn = 140.000

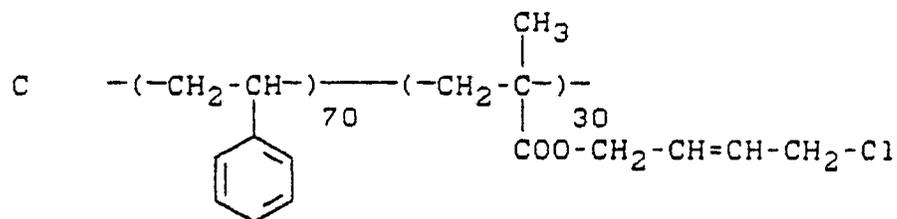
10



15

Mn = 320.000

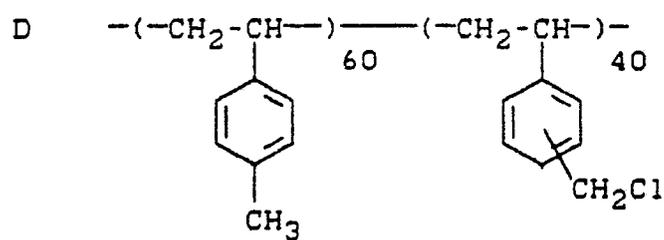
20



25

Mn = 530.000

30



35

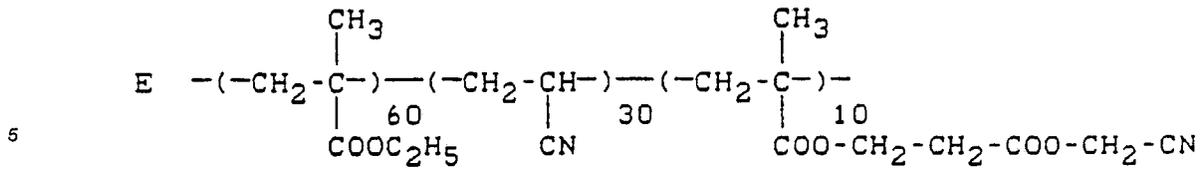
Mn = 85.000

40

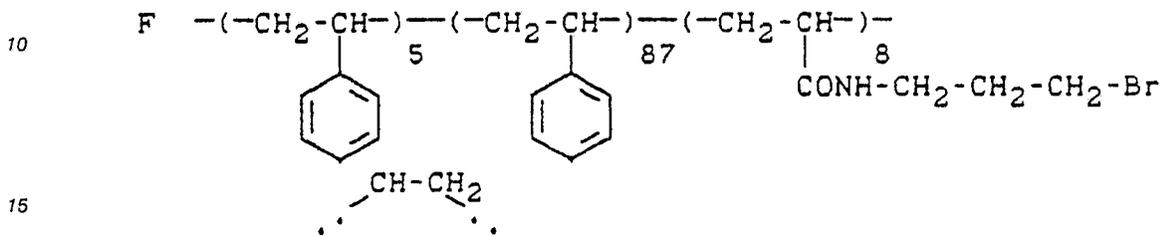
45

50

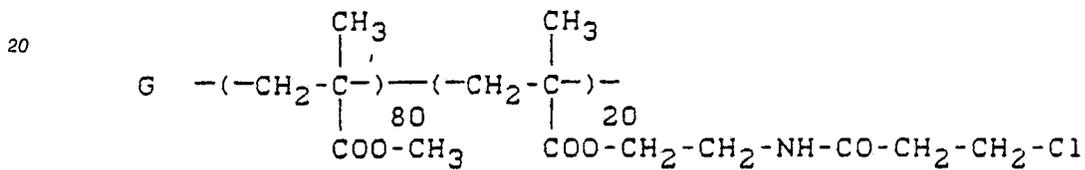
55



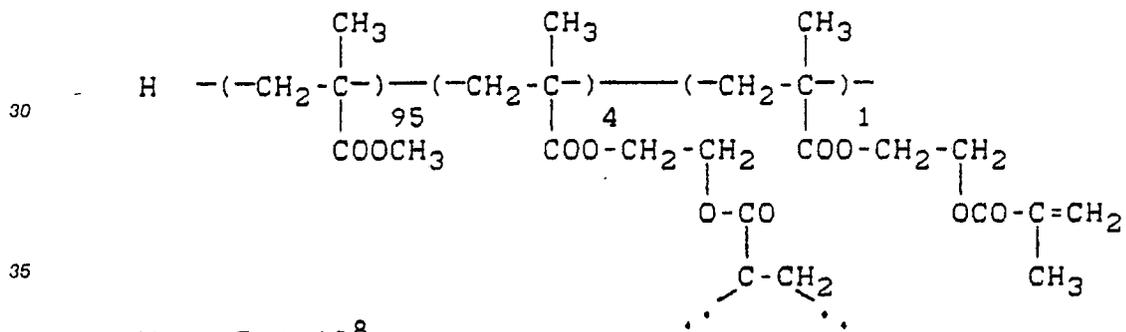
Mn = 210.000



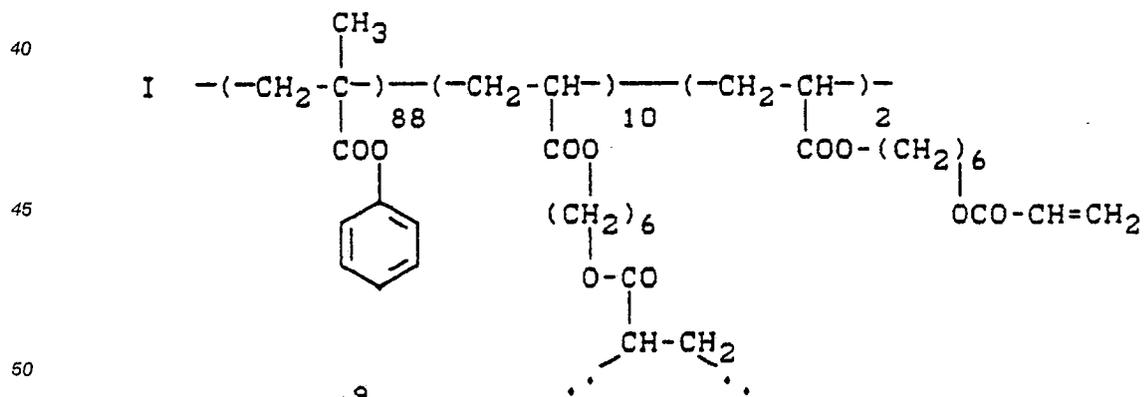
Mn = 10⁹



25 Mn = 1.100.000

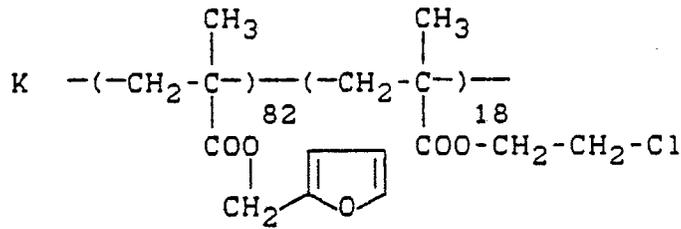


Mn = 5 · 10⁸



Mn = 6 · 10⁹

55



Mn = 880.000

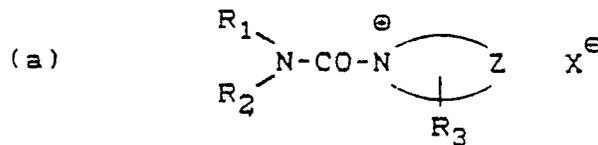
Die Polymeren werden vorzugsweise als Polymerlatices eingesetzt. Sie weisen in diesem Fall einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,02 μ bis 0,8 μ , vorzugsweise 0,04 μ bis 0,3 μ , auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Schichten des erfindungsgemäßen fotografischen Aufzeichnungsmaterials mit einem Soforthärter gehärtet. Unter Soforthärtern werden Verbindungen verstanden, die geeignete Bindemittel so vernetzen, daß unmittelbar nach Beugß, spätestens nach 24 Stunden, vorzugsweise spätestens nach 8 Stunden die Härtung so weit abgeschlossen ist, daß keine weitere durch die Vernetzungsreaktion bedingte Änderung der Sensitometrie und der Quellung des Schichtverbandes auftritt. Unter Quellung wird die Differenz von Naßschichtdicke und Trockenschichtdicke bei der wäßrigen Verarbeitung des Films verstanden (Photogr. Sci., Eng. 8 (1964), 275; Photogr. Sci. Eng. (1972), 449).

Die Soforthärter werden insbesondere in einer Menge von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Bindemittelgehalt, vorzugsweise 4 bis 7 Gew.-%, eingesetzt.

Bei diesen mit Gelatine sehr schnell reagierenden Härtungsmitteln handelt es sich z.B. um Carbamoylpyridiniumsalze, die mit freien Carboxylgruppen der Gelatine zu reagieren vermögen, so daß letztere mit freien Aminogruppen der Gelatine unter Ausbildung von Peptidbindungen und Vernetzung der Gelatine reagieren.

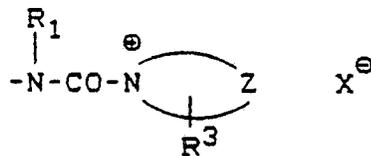
Geeignete Beispiele für Soforthärter sind z.B. Verbindungen der allgemeinen Formeln



worin

R₁ Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet,

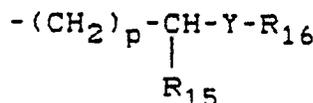
R₂ die gleiche Bedeutung wie R₁ hat oder Alkylen, Arylen, Aralkylen oder Alkaralkylen bedeutet, wobei die zweite Bindung mit einer Gruppe der Formel



verknüpft ist, oder

R₁ und R₂ zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome bedeuten, wobei der Ring z.B. durch C₁-C₃-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

R₃ für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy, -NR₄-COR₅, -(CH₂)_m-NR₈R₉, -(CH₂)_n-CONR₁₃R₁₄ oder



oder ein Brückenglied oder eine direkte Bindung an eine Polymerkette steht, wobei
 $R_4, R_6, R_7, R_9, R_{14}, R_{15}, R_{17}, R_{18},$ und R_{19} Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,
 R_5 Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder NR₆R₇,
 R_8 -COR₁₀

5 R_{10} NR₁₁R₁₂

R_{11} C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R_{12} Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R_{13} Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R_{16} Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, COR₁₈ oder CONHR₁₉,

10 m eine Zahl 1 bis 3

n eine Zahl 0 bis 3

p eine Zahl 2 bis 3 und

Y O oder NR₁₇ bedeuten oder

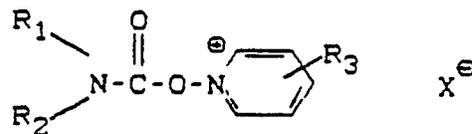
15 R_{13} und R_{14} gemeinsam die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome darstellen, wobei der Ring z.B. durch C₁-C₃-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

Z die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen aromatischen heterocyclischen Ringes, gegebenenfalls mit anelliertem Benzolring, erforderlichen C-Atome und

20 X^\ominus ein Anion bedeuten, das entfällt, wenn bereits eine anionische Gruppe mit dem übrigen Molekül verknüpft ist;

(b)

25



30

worin

R_1, R_2, R_3 und X^\ominus die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzen.

Beispiele für solche Härtungsmittel (H-) sind im folgenden aufgeführt:

35

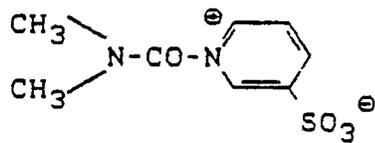
40

45

50

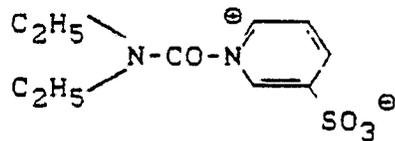
55

H-1



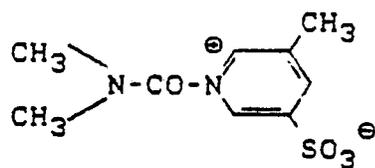
5

H-2



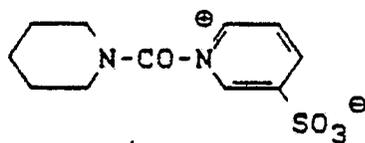
10

H-3



15

H-4



20

25

30

35

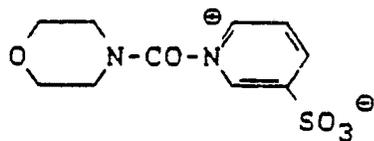
40

45

50

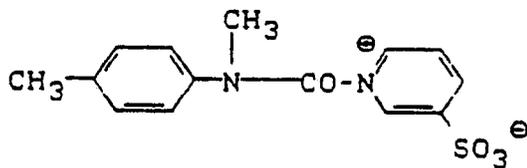
55

H-5



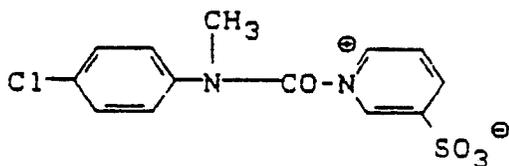
5

H-6



10

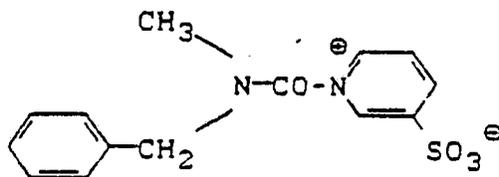
H-7



15

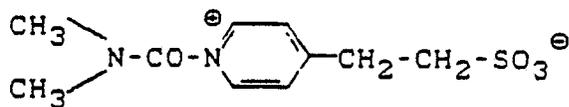
20

H-8



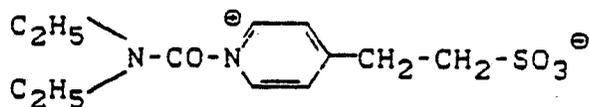
25

H-9



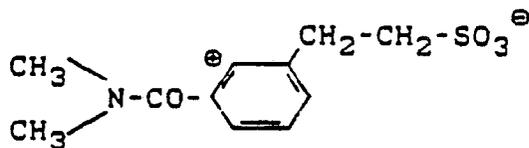
30

H-10



35

H-11

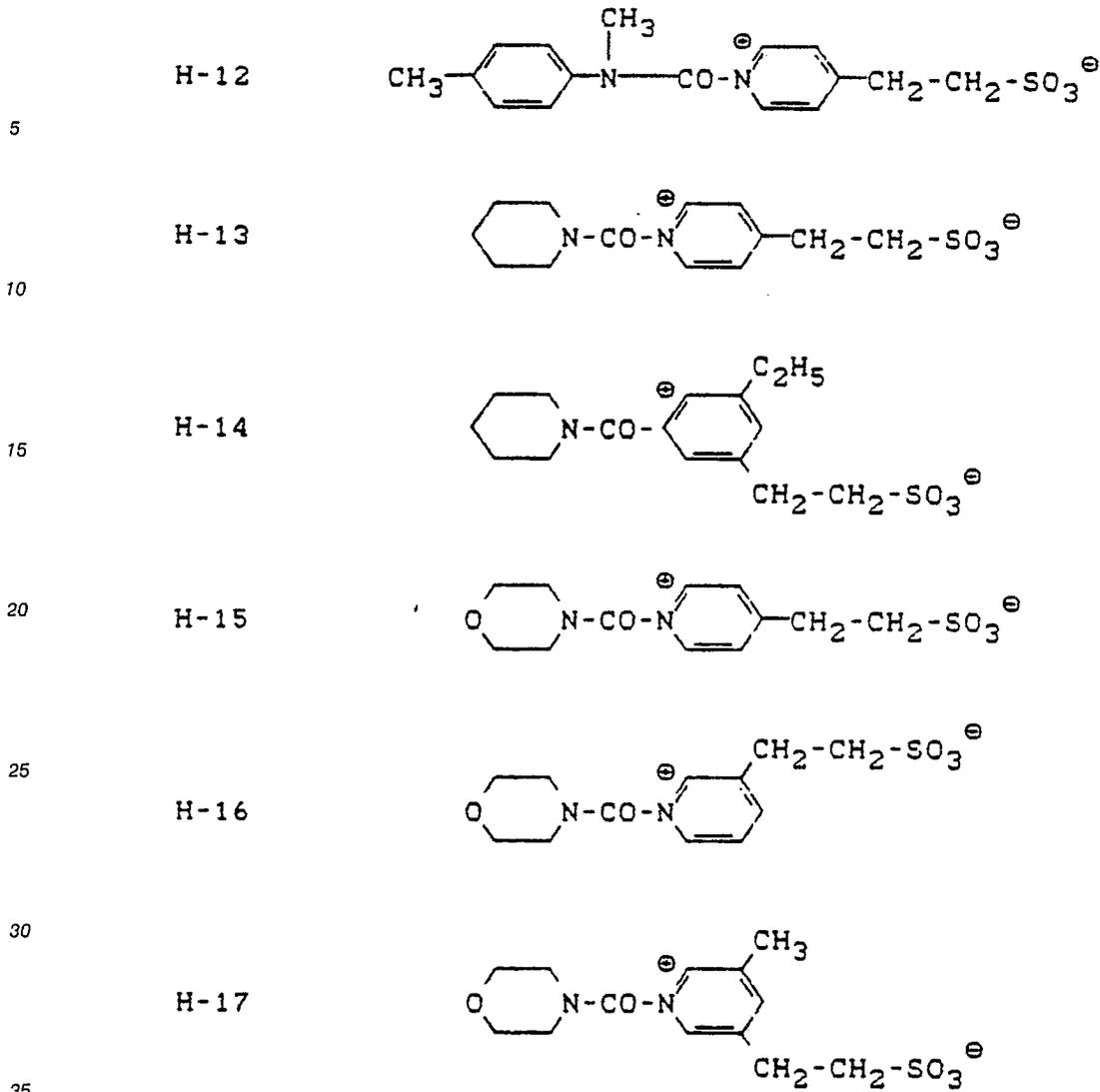


40

45

50

55



Das verwendete zu härtende Bindemittel in den Schichten, die dem erfindungsgemäßen Härtungsverfahren unterworfen werden, ist ein proteinartiges Bindemittel, das freie Aminogruppen und freie Carboxylgruppen enthält. Gelatine ist ein bevorzugtes Beispiel. In fotografischen Aufzeichnungsmaterialien wird hauptsächlich Gelatine als Bindemittel für die lichtempfindlichen Substanzen, die farbgebenden Verbindungen und gegebenenfalls weitere Zusätze verwendet. Häufig weisen solche Aufzeichnungsmaterialien eine Vielzahl verschiedener Schichten auf. Die Härtung mittels Carboxylgruppen-aktivierender Härtungsmittel wird meist in der Weise durchgeführt, daß das Härtungsmittel im Überschuß als letzte Schicht auf die zu härtenden Schichten aufgetragen wird, wobei der Härtungsbeschichtungslösung weitere Substanzen, wie UV-Absorber, Antistatika, Mattierungsmittel und polymere organische Teilchen zugesetzt werden können.

Als Mattierungsmittel (Abstandshalter) können neben dem erfindungsgemäßen kristallinen SiO_2 anorganische und organische Mattierungsmittel eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführung enthält die äußerste Schutzschicht oder die Rückseitenschicht alkalilösliche Abstandshalter.

Unter alkalilöslichen Abstandshaltern werden vorzugsweise derartige Abstandshalter verstanden, die sich in den üblichen alkalischen Verarbeitungsbädern lösen. Insbesondere lösen sie sich bei pH-Werten oberhalb von pH 9,0. Die Abstandshalter weisen vorzugsweise eine mittlere Größe von 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 Pfropfpolymerisates aus Methacrylsäure und Methacrylsäuremethylester auf der Pfropfgrundlage eines α -Olefin- oder Styrol-Maleinsäurehalbamid- oder Maleinsäurecopolymerisates einer Teilchengröße von 0,5 bis 8 μm und einer Teilchengrößenverteilung von $\pm 1 \mu\text{m}$, die aus der DE-A-3 331 542 bekannt sind.

Weiterhin sind als alkalilösliche Abstandshalter Cellulosederivate geeignet, die mit Alkylhydroxyalkyl-

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.

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

5 Bei diesen Verbindungen handelt es sich vorzugsweise um Copolymere. Sie können nach einem Emulsionspolymerisationsverfahren oder durch Polymerisation eines Monomeren in einem organischen Lösungsmittel und anschließendes Dispergieren der Lösung in Latexform in einer wäßrigen Lösung von Gelatine hergestellt werden. Die Herstellung der Polymeren mit reaktiven Gruppen kann auch nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren der core/shell-Technik erfolgen (s. z.B. US-PS 4 714 671). In diesem
10 Fall kann die Zusammensetzung der Teilchenhülle und des Teilchenkerns unterschiedlich sein.

Die radikalische Polymerisation eines ethylenisch ungesättigten Monomeren wird durch Zusatz freier Radikale initiiert, die durch thermische Zersetzung eines chemischen Initiators, durch Einwirkung eines Reduktionsmittels auf eine oxidierende Verbindung (Redox-Initiator) oder durch physikalische Einwirkung, wie Bestrahlung mit Ultraviolettstrahlen oder anderen hochenergetischen Strahlungen, hohen Frequenzen,
15 gebildet werden. Beispiele für chemische Initiatoren umfassen Persulfate (beispielsweise Ammoniumpersulfat oder Kaliumpersulfat), Wasserstoffperoxid, Peroxide (beispielsweise Benzoylperoxid oder tert. Butylperoxyoctoat) und Azonitrilverbindungen (beispielsweise 4,4'-Azobis-4-cyanovaleriansäure und Azobisisobutyronitril). Beispiele für konventionelle Redox-Initiatoren sind Wasserstoff-Eisen(II)-salz, Kaliumpersulfat, Natriummetabisulfit und Cer IV-Salz-Alkohol. Beispiele für die Initiatoren und deren Funktionen werden von F.A.
20 Bovey, in Emulsion Polymerization, Interscience Publishers Inc., New York, 1955, Seiten 59 bis 93 beschrieben. Als Emulgator, der bei der Emulsionspolymerisation verwendet werden kann, wird eine Verbindung mit oberflächenaktiver Wirkung verwendet. Bevorzugte Beispiele dafür umfassen Seife, Sulfonate, Sulfate, kationische Verbindungen, amphotere Verbindungen und Schutzkolloide mit hohem Molekulargewicht. Spezielle Beispiele für Emulgatoren und deren Funktionen werden in Belgische Chemische Industrie,
25 Bd. 28, Seiten 16 bis 20, 1963 beschrieben.

Herstellungsbeispiel (Polymer B)

30 Unter Stickstoff wird eine Lösung aus 4 g Alkyldiphenyletherdisulfonat 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 Gew.-% erzielt wird.

35 Die erfindungsgemäße SiO₂-Dispersion wird insbesondere durch Naßvermahlung hergestellt und als wäßrige Dispersion möglichst schnell weiter verarbeitet, weil beim Trocknen oder längeren Lagern die Gefahr der Teilchenagglomeration besteht. Um diese Gefahr auszuschalten, werden in einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung die SiO₂-Kristalle an ihrer Oberfläche mit einem wasserlöslichen Polymer beladen. Als wasserlösliche Polymere eignen sich: Polyacrylsäuren, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidon,
40 Polyacrylamide, Mischpolymerisate dieser Verbindungen wie Co- und Pfropfpolymerisate, Polymerisatsulfonsäure. Es eignen sich ebenfalls polymere, wasserlösliche Naturstoffe, wie Gelatine, Gelatinederivate, Carboxymethylcellulose, Cellulosesulfat.

Die wasserlöslichen Polymere werden insbesondere in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-% auf kristallines SiO₂ eingesetzt.

45

Herstellung der Vorratsdispersion von Quarzteilchen

Die frisch hergestellte wässrige Quarzteilchen-Dispersion mit 30 - 50 Gew.-% Quarzteilchen wird mit
50 jeweils 0,1 - 1 Gew.-% des Antikoagulierzusatzes versetzt, 5 min gerührt und bei Raumtemperatur 2 - 8 Wochen stehengelassen (Sedimentation).

Nach 2 Wochen und 2 Monaten wird die Aufrührbarkeit mit einem Laborrührer mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 300 µ/min nach 10 min geprüft.

Die Dispersion muß dann vollständig redispersiert sein.

55 In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Gießlösung für die erfindungsgemäße Schutz- und/oder Rückseitenschicht eine Polysiloxandispersion, z.B. eine Dimethylpolysiloxandispersion, insbesondere in einer Menge von 5 bis 60 mg/m² zugesetzt. Dadurch können die mechanischen Eigenschaften weiter verbessert werden.

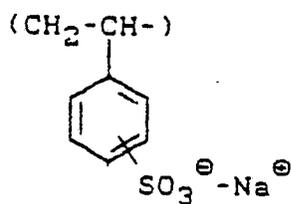
Beispiele

Quarzteilchen-Dispersion mit Antikoagulierzusatz:

5

QD 1) Polystyrolsulfonsaures Natrium

10

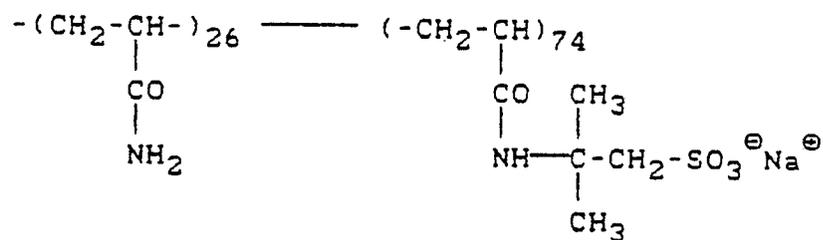


15

Molgewicht Mn 20.000

QD 2) Copolymerisat aus Acrylamid und Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure

20

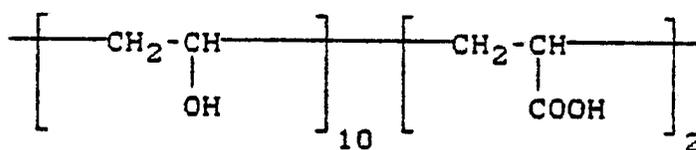


25

Molgewicht Mn: 500.000

QD 3) Blockcopolymerisat aus 10 Teilen Polvinylalkohol und 2 Teilen Acrylsäure (als Na-Salz)

30

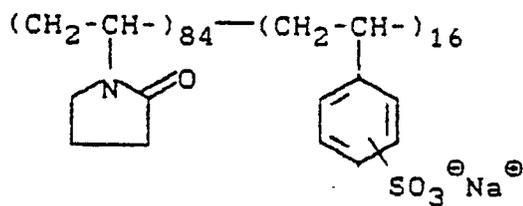


35

Mn: 100.000

QD 4) Copolymerisat von Vinylpyrrolidon und Styrolsulfonsäure 84 : 16 Gew.-% als Natriumsalz

40

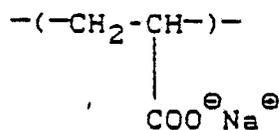


45

Mn: 20.000

QD 5) Polyacrylsaures Natrium

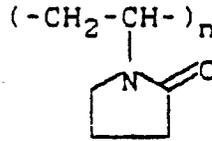
50



55

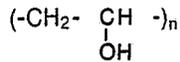
Mn: 80.000

QD 6) Polyvinylpyrrolidon K 90



10 Mn: 50.000

QD 7) Polyvinylalkohol



Mn: 40.000

15 QD 8) Gelatine

QD 9) Phthaloylgelatine mit 5 Gew.-% Phthaloylgruppen

QD 10) Carboxymethylsulfoethylcellulose

2 Gew.-% Carboxygruppen; 4 Gew.-% Sulfoethylgruppen; Mn: 20.000

QD 11) Sulfoethylcellulose

20 4,5 Gew.-% Sulfoethylgruppen; Mn: 40.000

QD 12) Cellulosesulfat

2 Gew.-% Sulfatgruppen; Mn: 40.000

QD 13) Polydextran

Mn: 100.000

25 Bei fotografischen, insbesondere farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien gemäß vorliegender Erfindung handelt es sich bevorzugt um mehrschichtige Materialien, die mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten oder Emulsionsschichteneinheiten mit unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit aufweisen. Als Emulsionsschichteneinheiten werden dabei Lamine von 2 oder mehr Silberhalogenidemulsionsschichten gleicher Spektralempfindlichkeit verstanden, wobei das Material üblicherweise wenigstens eine blauempfindliche, wenigstens eine grünempfindliche und wenigstens eine rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht enthält. Schichten gleicher Spektralempfindlichkeit müssen aber nicht notwendigerweise benachbart zueinander angeordnet sein, sondern können auch durch andere Schichten, insbesondere auch durch Schichten anderer Spektralempfindlichkeit voneinander getrennt sein. Das Bindemittel in diesen Schichten ist in der Regel ein proteinartiges Bindemittel mit freien Carboxylgruppen und freien Aminogruppen, bevorzugt Gelatine. Das Schichtbindemittel kann aber neben dem proteinartigen Bindemittel bis zu 50 Gew.-% nicht proteinartige Bindemittel wie Polyvinylalkohol, N-Vinylpyrrolidon, Polyacrylsäure und deren Derivate, insbesondere Mischpolymerisate oder Cellulosederivate enthalten.

40 Den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten bzw. Emulsionsschichteneinheiten ist mindestens eine farbgebende Verbindung, in der Regel ein Farbkuppler zugeordnet, der mit Farmentwickleroxidationsprodukten unter Bildung eines nichtdiffundierenden Farbstoffes zu reagieren vermag. Zweckmäßigerweise sind die Farbkuppler nichtdiffundierend und in der lichtempfindlichen Schicht selbst oder in enger Nachbarschaft hierzu untergebracht. Die den zwei oder mehr Teilschichten einer Emulsionsschichteneinheit zugeordneten Farbkuppler brauchen nicht notwendigerweise identisch zu sein. Sie sollen lediglich bei der Farmentwicklung die gleiche Farbe ergeben, normalerweise eine Farbe, die komplementär ist zu der Farbe des Lichtes, gegen das die lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten empfindlich sind.

45 Den rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist folglich mindestens ein nichtdiffundierender Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes zugeordnet, in der Regel ein Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp. Besonders hervorzuheben sind beispielsweise Blaugrünkuppler, wie sie beschrieben sind in US-A 2 474 293, US-A 2 367 531, US-A 2 895 826, US-A 3 772 002, EP-A-0 028 099, EP-A-0 112 514.

50 Die grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten enthalten mindestens einen nichtdiffundierenden Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes, wobei üblicherweise Farbkuppler vom Typ des 5-Pyrazolons oder des Indazolons Verwendung finden. Weiter kommen als Purpurkuppler auch Cyanacetylverbindungen, Oxazolone und Pyrazoloazole in Frage. Besonders hervorzuheben sind beispielsweise Purpurkuppler, wie sie beschrieben sind in US-A 2 600 788, US-A 4 383 027, DE-A 1 547 803, DE-A 1 810 464, DE-A 24 08 665, DE-A 32 26 163.

Die blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten schließlich enthalten mindestens einen nichtdiffundierenden Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes, in der Regel einen Farbkuppler mit

einer offenkettigen Ketomethylengruppierung. Besonders hervorzuheben sind beispielsweise Gelbkuppler, wie sie beschrieben sind in US-A 3 408 194, US-A 3 933 501, DE-A 23 29 587, DE-A 24 56 976.

Farbkuppler dieser Arten sind in großer Zahl bekannt und in einer Vielzahl von Patentschriften beschrieben. Beispielhaft sei hier ferner auf die Veröffentlichungen "Farbkuppler" von W. Pelz, 5 "Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der AGFA, Leverkusen/München", Band III (1961) S. 111, und von K. Venkataraman in "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. 4., 341 bis 387, Academic Press (1971), verwiesen.

Bei den Farbkupplern kann es sich um 4-Äquivalentkuppler, aber auch um 2-Äquivalentkuppler handeln. Letztere leiten sich bekanntlich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab, daß sie in der Kupplungsstelle 10 einen Substituenten enthalten, der bei der Kupplung abgespalten wird. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind sowohl solche zu rechnen, die praktisch farblos sind, als auch solche, die eine intensive Eigenfarbe aufweisen, die bei der Farbkupplung verschwindet bzw. durch die Farbe des erzeugten Bildfarbstoffes ersetzt wird (Maskenkuppler). Zu den 2-Äquivalentkupplern sind im Prinzip auch die bekannten Weißkuppler zu rechnen, die jedoch bei Reaktion mit Farbentwickleroxidationsprodukten im wesentlichen farblose 15 Produkte ergeben. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind ferner solche Kuppler zu rechnen, die in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Rest enthalten, der bei Reaktion mit Farbentwickleroxidationsprodukten in Freiheit gesetzt wird und dabei entweder direkt oder nachdem aus dem primär abgespaltenen Rest eine oder mehrere weitere Gruppen abgespalten worden sind (z. B. DE-A 27 03 145, DE-A 28 55 697, DE-A 31 05 026, DE-A 33 19 428), eine bestimmte erwünschte fotografische Wirksamkeit entfaltet, z. B. als 20 Entwicklungsinhibitor oder -acceletator. Beispiele für solche 2-Äquivalentkuppler sind die bekannten DIR-Kuppler wie auch DAR- bzw. FAR-Kuppler.

Geeignete DIR-Kuppler sind beispielsweise beschrieben in GB-A 953 454, DE-A 1 800 420, DE-A 20 15 867, DE-A 24 14 006, DE-A 28 42 063, DE-A 34 27 235.

Geeignete DAR- bzw. FAR-Kuppler sind beispielsweise beschrieben in DE-A 32 09 110, EP-A 0 089 25 834, EP-A 0 117 511, EP-A 0 118 087.

Da bei den DIR-, DAR- bzw. FAR-Kupplern hauptsächlich die Wirksamkeit des bei der Kupplung freigesetzten Restes erwünscht ist und es weniger auf die farbbildenden Eigenschaften dieser Kuppler ankommt, sind auch solche DIR-, DAR- bzw. FAR-Kuppler geeignet, die bei der Kupplung im wesentlichen farblose Produkte ergeben, wie beispielsweise beschrieben in DE-A 1 547 640.

Der abspaltbare Rest kann auch ein Ballastrest sein, so daß bei der Reaktion mit Farbentwickleroxidationsprodukten Kupplungsprodukte, z. B. Farbstoffe, erhalten werden können, die diffusionsfähig sind oder 30 zumindest eine schwache bzw. eingeschränkte Beweglichkeit aufweisen, wie beispielsweise in US-A 4 420 556 beschrieben.

Hochmolekulare Farbkuppler sind beispielsweise beschrieben in DE-C 1 297 417, DE-A 24 07 569, DE- 35 A 31 48 125, DE-A 32 17 200, DE-A 33 20 079, DE-A 33 24 932, DE-A 33 31 743, DE-A 33 40 376, EP-A 27 284, US-A 4 080 211. Die hochmolekularen Farbkuppler werden in der Regel durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten monomeren Farbkupplern hergestellt. Sie können aber auch durch Polyaddition oder Polykondensation erhalten werden.

Über die genannten Bestandteile hinaus können die Schichten weitere Zusätze enthalten, zum Beispiel 40 Härtungsmittel, Antioxidantien, farbstoffstabilisierende Mittel und Mittel zur Beeinflussung der mechanischen und elektrostatischen Eigenschaften. Um die nachteilige Einwirkung von UV-Licht auf die mit dem erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien hergestellten Farbbilder zu vermindern oder zu vermeiden, können die Schichten auch UV-Licht absorbierende Verbindungen enthalten.

Geeignete Träger zur Herstellung farbfotografischer Materialien sind z.B. Filme und Folien von halbsyn- 45 thetischen und synthetischen Polymeren, wie Cellulosenitrat, Celluloseacetat, Cellulosebutyrat, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylenterephthalat und Polycarbonat und mit einer Barytschicht oder α -Olefinpolymer-schicht (z.B. Polyethylen) laminiertes Papier. Diese Träger können mit Farbstoffen und Pigmenten, beispielsweise Titandioxid, gefärbt sein. Sie können auch zum Zwecke der Abschirmung von Licht schwarz gefärbt sein. Die Oberfläche des Trägers wird im allgemeinen einer Behandlung unterzogen, um die 50 Adhäsion der fotografischen Emulsionsschicht zu verbessern, beispielsweise einer Corona-Entladung mit nachfolgendem Antrag einer Substratschicht.

Das als lichtempfindlicher Bestandteil in dem fotografischen Material befindliche Silberhalogenid kann als Halogenid Chlorid, Bromid oder Iodid bzw. Mischungen davon enthalten. Beispielsweise kann der Halogenidanteil wenigstens einer Schicht zu 0 bis 15 Mol-% aus Iodid, zu 0 bis 100 Mol-% aus Chlorid und 55 zu 0 bis 100 Mol-% aus Bromid bestehen. Im Falle von Farbnegativ- und Farbumkehrfilmen werden üblicherweise Silberbromidiodidemulsionen, im Falle von Farbnegativ- und Farbumkehrpapier üblicherweise Silberchloridbromidemulsionen mit unter schiedlichem Chloridanteil bis zu reinen Silberchloridemulsionen verwendet. Es kann sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z.B. regulär kubisch oder

oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen können. Vorzugsweise können aber auch plättchenförmige Kristalle vorliegen, deren durchschnittliches Verhältnis von Durchmesser zu Dicke bevorzugt wenigstens 5:1 ist, wobei der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kornes. Die Schichten können aber auch tafelförmige Silberhalogenidkristalle aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke wesentlich größer als 5:1 ist, z.B. 12:1 bis 30:1.

Die Silberhalogenidkörner können auch einen mehrfach geschichteten Kornaufbau aufweisen, im einfachsten Fall mit einem inneren und einem äußeren Kornbereich (core/shell), wobei die Halogenidzusammensetzung und/oder sonstige Modifizierungen, wie z.B. Dotierungen der einzelnen Kornbereiche unterschiedlich sind. Die mittlere Korngröße der Emulsionen liegt vorzugsweise zwischen 0,2 μm und 2,0 μm , die Korngrößenverteilung kann sowohl homo- als auch heterodispers sein. Homodisperse Korngrößenverteilung bedeutet, daß 95 % der Körner nicht mehr als $\pm 30\%$ von der mittleren Korngröße abweichen. Die Emulsionen können neben dem Silberhalogenid auch organische Silbersalze enthalten, z.B. Silberbenzotriazol oder Silberbehenat.

Es können zwei oder mehrere Arten von Silberhalogenidemulsionen, die getrennt hergestellt werden, als Mischung verwendet werden.

Die fotografischen Emulsionen können nach verschiedenen Methoden (z.B. P. Glafkides, *Chimie et Physique Photographique*, Paul Montel, Paris (1967), G.F. Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry*, The Focal Press, London (1966), V.L. Zelikman et al, *Making and Coating Photographic Emulsion*, The Focal Press, London (1966) aus löslichen Silbersalzen und löslichen Halogeniden hergestellt werden.

Die Emulsionen können in üblicher Weise gereift, stabilisiert und spektral sensibilisiert sein.

Beispiel 1

25

Ein farbfotographisches Aufzeichnungsmaterial für die Colornegativentwicklung wurde hergestellt, indem auf einen transparenten Schichtträger aus Celluloseacetat die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m^2 . Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO_3 angegeben. Alle Silberhalogenidemulsionen waren pro 100 g AgNO_3 mit 0,5 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden stabilisiert.

30

Schicht 1 (Antihaloschicht)

Schwarzes kolloidales Silbersol mit 0,5 g Ag, 0,2 g Octylhydrochinon und 1,5 g Gelatine

Schicht 2 (1. rotsensibilisierte Schicht)

rotsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion aus 3,5 g AgNO_3 (Gemisch aus 80 Gew.-% einer Emulsion mit 5 Mol-% Iodid und mittlerem Teilchendurchmesser von 0,2 μm und 20 Gew.-% einer Emulsion mit 7 Mol-% Iodid und mittlerem Teilchendurchmesser von 0,8 μm), 1,7 g Gelatine und 0,7 g Kupplergemisch C 1, emulgiert mit 0,7 g Trikresylphosphat

35

Schicht 3 (2. rotsensibilisierte Schicht)

rotsensibilisierte Silberbromidiodid emulsion aus 2,0 g AgNO_3 (Gemisch aus 20 Gew.-% einer Emulsion mit 7 Mol-% Iodid, mittlerem Teilchendurchmesser von 0,8 μm und enger Korngrößenverteilung und 80 Gew.-% einer Emulsion mit 10 Mol-% Iodid, mittlerem Teilchendurchmesser von 0,8 μm und breiter Korngrößenverteilung),

40

2,0 g Gelatine und

0,2 g Kupplergemisch C 1, emulgiert mit

45

0,2 g Trikresylphosphat

Schicht 4 (Zwischenschicht)

0,7 g Gelatine und

0,009 g 2,5-Diisooctylhydrochinon

Schicht 5 (1. grünsensibilisierte Schicht)

grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion aus 2,2 g AgNO_3 (Gemisch aus 65 Gew.-% einer Emulsion mit 5 Mol-% Iodid und mittlerem Teilchendurchmesser von 0,2 μm und 35 Gew.-% einer Emulsion mit 7 Mol-% Iodid und mittlerem Teilchendurchmesser von 0,8 μm),

50

1,7 g Gelatine und

0,5 g Kuppler M 1 emulgiert mit 0,5 g Trikresylphosphat

55

Schicht 6 (2. grünsensibilisierte Schicht)

grünsensibilisierte Silberbromidiodidemulsion aus 1,5 g AgNO_3 (Gemisch aus 70 Gew.-% einer Emulsion mit 7 Mol-% Iodid, mittlerem Teilchendurchmesser von 0,8 μm und enger Teilchengrößenverteilung und 30 Gew.-% einer Emulsion mit 10 Mol-% Iodid, mittlerem Teilchendurchmesser von 0,8 μm und breiter

- Teilchengrößenverteilung), 1,7 g Gelatine und 0,2 g Kuppler M 1, emulgiert mit 0,2 g Trikresylphosphat
 Schicht 7 (Zwischenschicht)
 0,5 g Gelatine und
 0,06 g 2,5-Diisooctylhydrochinon
- 5 Schicht 8 (Gelbfilterschicht)
 gelbes kolloidales Silbersol mit
 0,1 g Ag
 0,35 g Gelatine und
 0,2 g Verbindung WM-1
- 10 Schicht 9 (1. blauempfindliche Schicht)
 Silberbromidiodidemulsion aus 0,6 g AgNO₃ (Gemisch aus 90 Gew.-% einer Emulsion mit 5 Mol-% Iodid und einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,2 μm und 10 Gew.-% einer Emulsion mit 7 Mol-% Iodid und einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,8 μm), 1,4 g Gelatine und 0,85 g Kuppler Y 1 emulgiert mit 0,85 g Trikresylphosphat
- 15 Schicht 10 (2. blauempfindliche Schicht)
 Silberbromidiodidemulsion aus 1,0 g AgNO₃ (Gemisch aus 50 Gew.-% einer Emulsion mit 7 Mol-% Iodid, einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,8 μm und enger Korngrößenverteilung und 50 Gew.-% einer Emulsion mit 10 Mol-% Iodid, einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,8 μm und breiter Korngrößenverteilung),
- 20 0,6 g Gelatine und 0,3 g Kuppler Y 1, emulgiert mit 0,3 g Trikresylphosphat
 Schicht 11 (UV-Absorberschicht)
 1,5 g Gelatine und
 0,8 g Verbindung UV-1
 Schicht 12 (Zwischenschicht)
- 25 0,9 g Gelatine
 0,45 g Verbindung WM-1
 Schicht 13
 Material 1 erfindungsgemäß
 0,36 g Gelatine
- 30 0,05 g alkalilöslicher Abstandhalter, mittlerer Durchmesser 2 μm aus Hydroxypropylmethylcellulosehexahydrophthalat
 0,1 g Polymer H
 0,032 g Dimethylpolysiloxan als Dispersion in Gelatine, mittlerer Durchmesser 0,1 μm
 0,015 g Verbindung II
- 35 0,1 g SiO₂ Quarzfeinstkristalle in umhüllter Form QD 8, mittlerer Durchmesser 1,0 μm
 0,05 g Verbindung I-1
 0,75 g Soforthärter H-15
 Material 2 erfindungsgemäß
 Zusammensetzung wie 1, aber mit 0,15 g Quarzdispersion QD 8
- 40 Material 3 erfindungsgemäß
 Zusammensetzung wie 1, aber mit 0,2 g Quarzdispersion QD 8
 Material 4 erfindungsgemäß
 Zusammensetzung wie 1, aber mit 0,25 g Quarzdispersion QD 8
 Material 5 nicht erfindungsgemäß
- 45 Material 6 nicht erfindungsgemäß
 Zusammensetzung wie 1, aber ohne Quarzdispersion QD 8
 Material 6 nicht erfindungsgemäß
 Zusammensetzung wie 1, aber mit 0,1 g Quarzdispersion eines mittleren Durchmessers von 3 μm anstelle der Quarzfeinstkristalle
 Material 7 nicht erfindungsgemäß
- 50 Material 7 nicht erfindungsgemäß
 Zusammensetzung wie 1, aber mit 0,1 g Quarzdispersion eines mittleren Durchmessers von 5 μm anstelle der Quarzfeinstkristalle
 Material 8 nicht erfindungsgemäß
 Zusammensetzung wie 3, aber ohne Polymer H
 Material 9 nicht erfindungsgemäß
- 55 Material 9 nicht erfindungsgemäß
 Zusammensetzung wie 3, aber mit 0,1 g kolloidalem SiO₂ vom mittleren Durchmesser 0,3 μm anstelle der Quarzfeinstkristalle
 Material 10 nicht erfindungsgemäß
 Zusammensetzung wie 9, aber mit 0,4 g kolloidalem SiO₂

Material 11 nicht erfindungsgemäß

0,35 g Gelatine

0,2 g SrSO₄ anstelle von SiO₂, mittlerer Durchmesser 2 µm

0,75 g Soforthärter H 15

5 Material 12 nicht erfindungsgemäß

Zusammensetzung wie 11, aber mit 0,5 g SrSO₄

Nach dem Trocknen wurde die Naßkratzfestigkeit, die Parallelbruchfestigkeit, der Reibwert, das Drehmoment, die Trockenverschrämbarkeit von den unverarbeiteten Proben gemessen.

10 Die Körnigkeit und Schärfe sowie die Bleistiftannahme und Verkratzungsprüfung wurde an verarbeiteten Proben durchgeführt.

Naßkratzfestigkeit

15 Die fotografischen Aufzeichnungsmaterialien befinden sich mit der Schichtseite nach oben auf einer horizontalen Probenhalterung in einem mit Wasser von 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 (Ø 3,2 mm) mit einer Geschwindigkeit von $v = 30$ mm/sec über die Oberfläche des Prüflings geführt. Die Kraft (in N), mit der die obengenannte Stahlkugel auf die äußerste Schutzschicht der Probe

20 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 Aufzeichnungsmaterials (in N) wird diejenige Kraft angegeben, bei der nach Probentrocknung die erste Schichtverletzung auf der Meßstrecke mittels des menschlichen Auges erkennbar ist. Angegeben ist der Mittelwert aus jeweils 9 Meßstrecken.

Die Parallelbruchfestigkeit wurde durch die Parameter Bruchdurchmesser (mm) und Bruchkraft (N) charakterisiert. Hierbei wurde ein 35 mm breiter Streifen des Materials, der längs einer Querlinie perforiert war, zu einer Schleife geformt und diese zwischen zwei Parallelen einander stetig annähernden Backen zusammengepresst. Bruchdurchmesser ist der innere Durchmesser der Schleife und Bruchkraft ist die Kraft, mit der die beiden Backen auf die Schleife einwirken, und zwar in dem Moment, wo die Schleife entlang der Perforationslinie bricht. Mittelwert aus jeweils 15 Messungen. Methode beschrieben in Research Disclosure

30 25 302, 5/85.

Der Reibwert (Reibwert = Zugkraft/Normalkraft x 100) ist ein Maß für die Haftreibung, wenn das Material mit der beschichteten Seite unter der Einwirkung einer Zugkraft über eine Oberfläche aus V₂A-Stahl (V₂A/S) bzw. über die Rückseite des gleichen Materials (R/S) zu gleiten beginnt; gemessen bei 35° C, 90 % relative Feuchte).

35 Das Umspuldrehmoment (Ncm) bei Vor- und Rücktransport wird an fertig konfektionierten Kleinbildfilmen wie folgt bestimmt.

Die konfektionierten Filme wurden in der Patrone ohne Umdose 7 d an das Prüfklima (35° C, 90 % relative Feuchte) angeglichen, danach in eine Orthomat-Kassette der Firma Leitz eingelegt und im Sekundenrhythmus um je eine Kleinbildlänge weitertransportiert. Sofort nach Beendigung des Vortransports wurde der Film innerhalb 7 sec zurückgespult. Von den obigen Werten wurden die jeweiligen Beiträge für die Reibung der Kassettenmechanik subtrahiert.

40

Als Maßgröße für den Vortransport wird das maximal auftretende Drehmoment und der Mittelwert aus 36 Transportvorgängen angegeben. Für den Rücktransport wird das Drehmoment vom Anfang des Transports und das maximal auftretende Drehmoment am Ende des Transportes angegeben.

45 Die Trockenverschrämbarkeit wird mit einem Gerät der Fa. Heidon nach der JIS-Norm 6178 gemessen. Stylus Sapphire Radius 0,050 mm. Winkel 90°. Die Saphirespitze wurde über die trockene Schicht geführt und mit zunehmendem Gewicht belastet. Die Proben wurden vor der Messung 24 h bei 23° C, 50 % RF konditioniert. Die Schrammfestigkeit wird durch die Kraft (mN) angegeben, bei dem die Spitze eine mikroskopisch sichtbare Verletzung auf der Schicht hinterläßt. Mittelwert aus jeweils 20

50 Kratzspuren.

Körnigkeit: RMS-granularity beschrieben in SPSE Handbook of Photographic science and Engineering, 1973, S. 935, Meßblende 48 µm.

Schärfe: MTF beschrieben in SPSE Handbook of Photographic science and Engineering, 1973, S. 946.

55 Bleistiftannahme: Nach Verarbeitung wurde die Bleistiftannahme mit Bleistift im Härtegrad HB, H, 2H, 3H, 4H und 5H durch Retuschierungs- und Beschriftungsversuche geprüft. Wenn ein Material sich ohne Schichtverletzung mit einem Bleistift in Härte 5H beschriften läßt, ist es sehr gut (Benotung 1 = sehr gut; Benotung 6 = mangelhaft).

Verkratzungsprüfung: Die unverarbeiteten und verarbeiteten Proben wurden Schicht gegen Schicht sowie Schicht gegen Rückseite unter Belastung mit einem Gewicht von 10 N über eine Strecke von 100 mm bewegt. Die auf der feststehenden Probe nach Behandlung festgestellten Kratzspuren wurden visuell beurteilt; (Benotung 1 = sehr gut; Benotung 6 = mangelhaft).

5 Die Ergebnisse sind in den Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 1

Material	Naßkratzfestigkeit (N)	Paralldruckfestigkeit		Reibwert		TKF (mN)	Bemerkung
		Bruchdurchmesser (mm)	Bruchkraft (N)	V ₂ A/S	R/S		
1	6,5	2,8	8	180	190	65	erfindungsgemäß
2	6,6	2,8	8	185	190	65	erfindungsgemäß
3	6,5	2,8	8	180	190	68	erfindungsgemäß
4	6,6	2,8	8	185	195	65	erfindungsgemäß
5	6,5	2,8	8	180	190	65	nicht erfindungsgemäß
6	5,8	3,2	7	200	210	52	nicht erfindungsgemäß
7	5,4	3,4	7	220	240	45	nicht erfindungsgemäß
8	5,4	2,8	8	180	190	62	nicht erfindungsgemäß
9	5,4	3,1	7	185	190	45	nicht erfindungsgemäß
10	5,1	3,5	6	185	195	48	nicht erfindungsgemäß
11	5,5	3,1	7	250	330	47	nicht erfindungsgemäß
12	5,6	3,3	7	240	330	49	nicht erfindungsgemäß

Tabelle 2

Material	Drehmoment (Ncm)				Körnigkeit RMS				Bemerkung
	Vortransport		Rücktransport		visuelles Blende		Filter 48 µm		
	max	\bar{x}	A	E	D = 0,6	0,8	1,0	1,2	
1	2,5	1,5	1,8	3,8	12,2	10,4	8,8	7,7	erfindungsgemäß
2	2,3	1,6	1,7	3,7	12,0	9,6	8,7	7,7	erfindungsgemäß
3	2,4	1,5	1,6	3,8	12,1	10,0	8,8	7,7	erfindungsgemäß
4	2,5	1,5	1,8	3,7	12,3	10,3	8,8	7,7	erfindungsgemäß
5	2,4	1,6	1,8	4,0	11,8	9,8	9,0	7,8	nicht erfindungsgemäß
6	2,6	1,6	2,0	4,8	12,5	10,9	9,2	8,5	nicht erfindungsgemäß
7	2,8	1,8	2,0	4,6	12,6	11,2	9,3	8,8	nicht erfindungsgemäß
8	2,6	1,6	1,8	3,9	12,7	10,7	8,7	8,4	nicht erfindungsgemäß
9	2,4	1,5	1,6	3,8	12,2	9,9	9,0	7,8	nicht erfindungsgemäß
10	2,3	1,6	1,7	4,0	12,2	10,3	9,0	8,1	nicht erfindungsgemäß
11	3,5	3,0	2,5	6,2	13,0	11,8	9,6	9,1	nicht erfindungsgemäß
12	3,6	3,2	2,6	6,0	13,1	11,7	9,5	9,2	nicht erfindungsgemäß

Tabelle 3

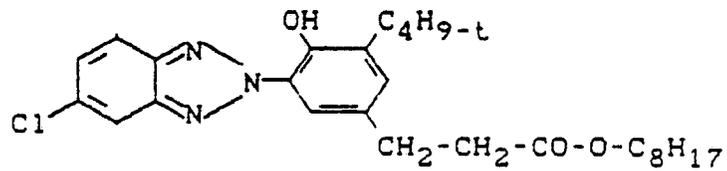
5 10	Schärfe MTF			Bleistiftannahme		Verkratzung Benotung		Bemerkung	
	Material	visuelles Filter			Härte des Bleistifts	Benotung	Schicht/Schicht		Schicht/Rückseite
		5	10	20 l/mm					
1	1,05	0,95	0,75	3H	2 - 3	1 - 2	1 - 2	erfindungsgemäß	
2	1,05	0,96	0,75	3H-4H	2	1 - 2	1 - 2	erfindungsgemäß	
3	1,06	0,95	0,76	4H-5H	1 - 2	1 - 2	1 - 2	erfindungsgemäß	
4	1,04	0,95	0,74	5H	1	1 - 2	1 - 2	erfindungsgemäß	
15	5	1,05	0,96	0,75	HB	6	1	nicht erfindungsgemäß	
6	1,00	0,90	0,70	5H	1	5	5 - 6	nicht erfindungsgemäß	
7	0,96	0,87	0,67	5H	1	6	6	nicht erfindungsgemäß	
8	1,05	0,96	0,75	4H	1 - 2	1 - 2	1 - 2	nicht erfindungsgemäß	
9	1,03	0,94	0,74	H	5	1 - 2	1 - 2	nicht erfindungsgemäß	
20	10	1,03	0,93	0,74	H	5	1 - 2	nicht erfindungsgemäß	
11	1,00	0,92	0,72	H-2H	4	2	2	nicht erfindungsgemäß	
12	0,98	0,90	0,70	2H	3	2	2	nicht erfindungsgemäß	

25

Folgende Verbindungen wurden verwendet
 WM - 1 handelsübliche wäßrige Dispersion eines anionischen, modifizierten Polyurethans

UV - 1

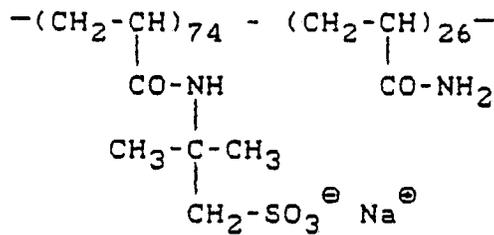
30



35

I - 1

40

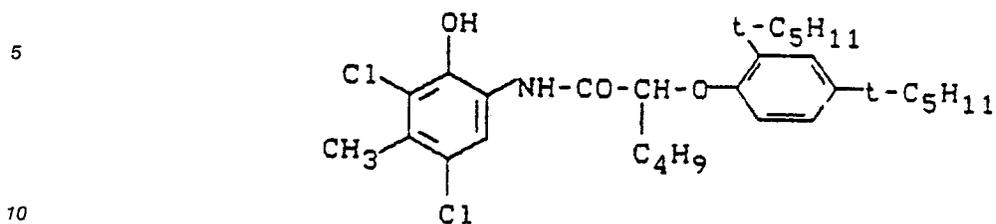


45

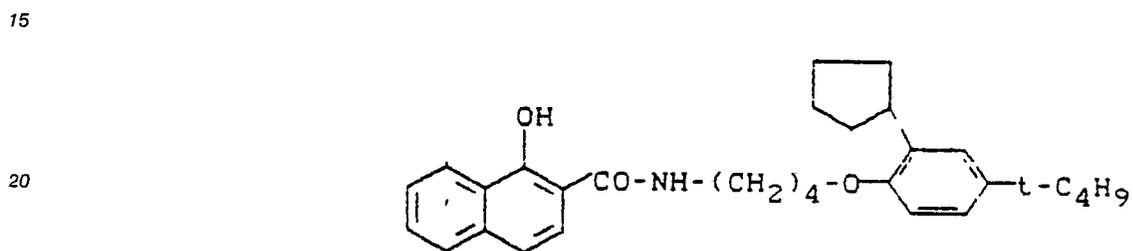
II Copolymerisat von
 98 Gew.-% Methacrylsäuremethylester
 2 Gew.-% Methacrylsäurestearylester
 50 in Form von Perlen mit mittlerem Durchmesser von 3 µm

55

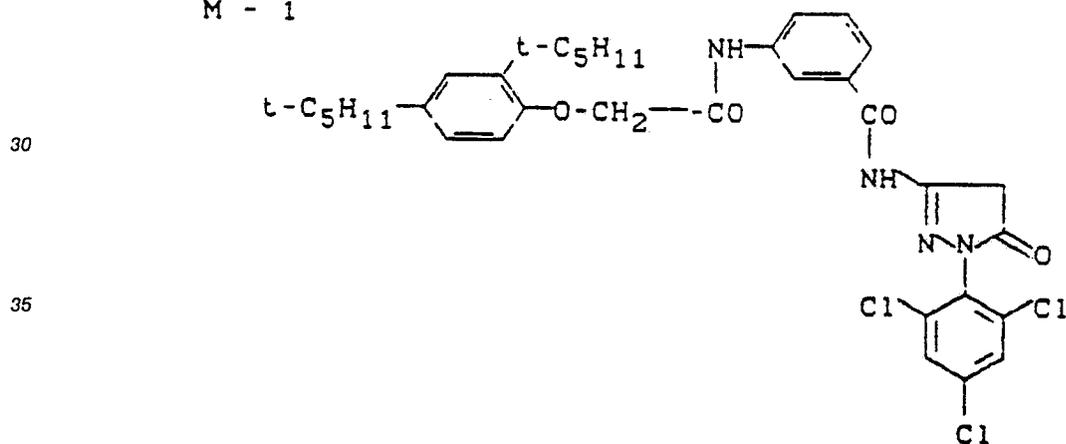
C-1 5 Gew.-%



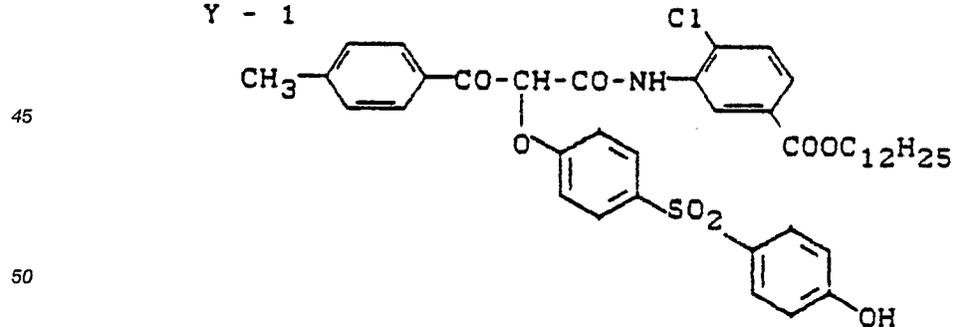
95 Gew.-%



M - 1



Y - 1



55 Aus den Tabellen 1 bis 3 ist zu ersehen, daß die erfindungsgemäßen Materialien 1 bis 4 gute Retuschierbarkeit, hohe Naßkratzfestigkeit sowie gute sonstige mechanische Eigenschaften und geringe Verkratzungsanfälligkeit aufweisen, ohne daß Körnigkeit und Schärfe verschlechtert werden.

Ohne die erfindungsgemäße Feinstquarz-Dispersion (Material 5) ist die Retuschierbarkeit mangelhaft.

Die Naßkratzfestigkeit wird deutlich ungünstiger ohne Verwendung eines erfindungsgemäßen Polymers

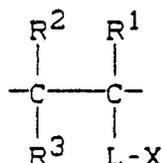
(Material 8).

Ansprüche

5

1. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger, wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, einer Schutzschicht auf der vom Träger abgewandten Seite der wenigstens einen Silberhalogenidemulsionsschicht und gegebenenfalls einer Rückseitenschicht, wobei die Schutzschicht und/oder die Rückseitenschicht in Kombination (a) eine polymere Verbindung (I) mit wenigstens 0,2 Mol-% wiederkehrenden Einheiten der Formel

10



15

worin

20

R¹, R² und R³ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl oder Halogen, L eine chemische Bindung oder ein übliches Bindeglied und X eine reaktive Gruppe bedeuten,

und (b) eine feinteilige kristalline SiO₂-Dispersion mit einem mittleren Teilchendurchmesser (Zahlenmittel) von 0,7 bis 1,2 μm und einem Anteil an Teilchen > 4 μm von < 0,2 Volumen-% enthält.

25

2. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 wobei die SiO₂-Dispersion in einer Menge von 50 bis 500 mg/m² und das Polymer (I) mit den reaktiven Gruppen in einer Menge von 50 bis 250 mg/m² eingesetzt wird.

3. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, wobei die Schutz- oder Rückseitenschicht zusätzlich ein Bindemittel enthält und das Gewichtsverhältnis Bindemittel zu Polymer zu SiO₂ 1:0,2 bis 5:0,3 bis 2,0 beträgt.

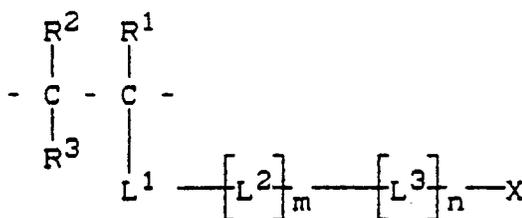
30

4. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, wobei unter einer reaktiven Gruppe eine Gruppe verstanden wird, die mit -NH₂-, -COOH- oder -OH-Gruppen enthaltenden Substanzen in einer Additions- oder Kondensationsreaktion so reagieren kann, daß eine chemische Verknüpfung mit der entsprechenden Substanz erfolgt.

35

5. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, bei dem das Polymer I wiederkehrende Einheiten der folgenden Struktur aufweist

40



45

worin

R¹, R², R³ und X die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

worin

50

L¹ eine -CONH-, -COO- oder eine Phenylengruppe,

L² eine Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen oder Arylengruppe mit 6 bis 20 C-Atomen,

L³ eine -COO-, -OCO-, -CONH-, -NH-CO-O-, -NHCO-, -SO₂NH-, -NHSO₂-, -SO₂-Gruppe oder -O-, m 0, 1 oder 2 und

n 0, 1 oder 2 bedeuten.

55

6. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 5, worin

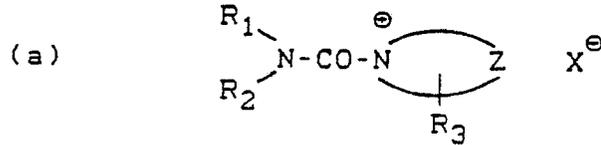
X für Halogen, Epoxy, Imido, -NCO, -CH=CH₂, -C(CH₃)=CH₂ oder CN steht.

7. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dessen Schichten mit einem Soforthärter gehärtet sind, wobei unter einem Soforthärter eine Verbindung verstanden wird, die geeignete Bindemittel

so vernetzt, daß unmittelbar nach Beugß, spätestens nach 24 Stunden, die Härtung so weit abgeschlossen ist, daß keine weitere durch die Vernetzungsreaktion bedingte Änderung der Sensitometrie und der Quellung des Schichtverbandes auftritt.

8. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 7, wobei der Soforthärter der Formel

5



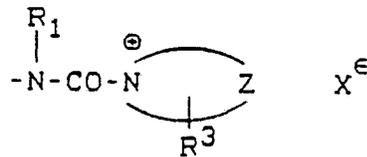
10

worin

R₁ Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet,

15 R₂ die gleiche Bedeutung wie R₁ hat oder Alkylen, Arylen, Aralkylen oder Alkaralkylen bedeutet, wobei die zweite Bindung mit einer Gruppe der Formel

20

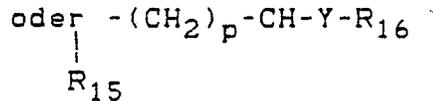


25 verknüpft ist, oder

R₁ und R₂ zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome bedeuten ,wobei der Ring z.B. durch C₁-C₃-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

R³ für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy, -NR₄-COR₅, -(CH₂)_m-NR₈R₉, -(CH₂)_n-CONR₁₃R₁₄

30



35 oder ein Brückenglied oder eine direkte Bindung an eine Polymerkette steht, wobei

R₄, R₆, R₇, R₉, R₁₄, R₁₅, R₁₇, R₁₈, und R₁₉ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

R₅ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder NR₆R₇,

R₈ -COR₁₀

R₁₀ NR₁₁R₁₂

40 R₁₁ C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R₁₂ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R₁₃ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

R₁₆ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, COR₁₈ oder CONHR₁₉,

m eine Zahl 1 bis 3

45 n eine Zahl 0 bis 3

p eine Zahl 2 bis 3 und

Y O oder NR₁₇ bedeuten oder

R₁₃ und R₁₄ gemeinsam die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome darstellen, wobei der Ring z.B. durch C₁-C₃-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

50

Z die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen aromatischen heterocyclischen Ringes, gegebenenfalls mit anelliertem Benzolring, erforderlichen C-Atome und

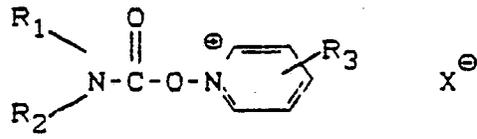
X[⊖] ein Anion bedeuten, das entfällt, wenn bereits eine anionische Gruppe mit dem übrigen Molekül verknüpft ist;

55

oder der Formel

(b)

5



worin
10 R_1 , R_2 , R_3 und X^{\ominus} die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzen.

15

20

25

30

35

40

45

50

55