(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 429 932 B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
08.01.1997 Patentblatt 1997/02

(51) Int Cl.[6]: **G03C 1/76**, G03C 1/81, G03C 1/93

(21) Anmeldenummer: **90121559.0**

(22) Anmeldetag: **10.11.1990**

(54) **Fotografisches Material**

Photographic material

Matériau photographique

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

(30) Priorität: **24.11.1989 DE 3938914**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.06.1991 Patentblatt 1991/23

(73) Patentinhaber: **Agfa-Gevaert AG**
D-51373 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
- **Nittel, Fritz, Dr.**
  W-5090 Leverkusen (DE)
- **Randolph, Hartmut, Dr.**
  W-5090 Leverkusen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 222 045
EP-A- 0 312 892
FR-A- 2 441 871
GB-A- 2 068 004
US-A- 4 048 357

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 429 932 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein fotografisches Material mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und mindestens einer nicht lichtempfindlichen Bindemittelschicht, die als Bindemittel ein wasserlösliches Polymer und ein wasserunlösliches Polymer enthält.

Es ist bekannt, eine Gelatineschicht (Substratschicht) über polyethylenbeschichtete Papiere zu verziehen. Die Schichten werden nach einer Coronabehandlung über ein Rakel- oder Walzenantragssystem mit einem Naßauftrag von 3 bis 8 g/m^2 aufgetragen und getrocknet. Der Trockenauftrag liegt zwischen 100 und 400 mg/m^2.

Die Beschichtung mit der gelatinehaltigen Substratschicht ist im allgemeinen kombiniert mit der PE-Extrusion und dem gleichzeitigen Antrag einer Antistatikschicht.

Ein separater Antrag der Substratschicht würde zu erheblichen Schwierigkeiten (Verschmutzungen) führen, da die durch die Maschine laufende reine PE-Schicht eine starke statische Aufladung erfährt und vorhandene Schmutzteilchen und Staub anzieht.

Der mit der PE-Extrusion und Coronabestrahlung gemeinsam durchgeführte Substratschichtbeguß wird mit hoher Geschwindigkeit durchgeführt (etwa 100 bis 130 m/min), so das die angetragene Substratschicht bei dem niedrigen Naßauftrag so schnell getrocknet wird, das die Gelatine in reiner Solform mit einem Schmelzpunkt von 8 bis 12°C vorliegt.

Das Antragen weiterer Schichten auf diese Substratschicht führt zu erheblichen Schwierigkeiten. So sind vorhangähnliche Strukturen auf dem glatten Material zu beobachten, die auf ein Anschmelzen und Wegrutschen der Substratschicht zurückzuführen sind. Weiterhin wird bei der Verarbeitung eines solchen Matrials eine stark verschlechterte Naßhaftung beobachtet. In der Praxis bedeutet dies, das frisch gegossene Substratschichten nicht unmittelbar nach Begus weiterbeschichtet werden können.

Die Behebung dieser Schwierigkeiten kann so erfolgen, das die Sol/Gelumlagerung der Gelatine in der gelatinehaltigen Substratschicht abgewartet wird. Dies ist eine Reaktion, die eine gewisse Mindestzeit und eine Zufuhr von Feuchtigkeit erfordert und entweder durch Umrollen bei genügend hoher Feuchte (60 bis 70 % relative Feuchte) oder durch einen Ausgleich mit der Innenfeuchte des Rohstoffs durchgeführt wird. Aber auch dann ist nicht sichergestellt, daß die Sol/Gelumlagerung gleichmäßig über die gesamte Bahnbreite erfolgt. Zusätzlich erschwerend und aufwendig ist die Bereitstellung eines Zwischenlagers.

Eine spezielle Aufgabe der Erfindung war es, ein fotografisches Aufsichtsmaterial mit einer Substratschicht und wenigstens einer lichtempfindlichen Schicht bereitzustellen, bei dem eine oder mehrere der wesentlichen Schichten des lichtempfindlichen Materials unmittelbar nach dem Antrag und Trocknen der Substratschicht gegossen werden können.

Verallgemeinert bestand die Aufgabe darin, fotografische Materialien mit wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens einer Hilfsschicht bereitzustellen, die verbesserte Eigenschaften zeigen und/oder rationeller herstellbar sind.

In GB-A-2 068 004, Beispiel 1 und in US-A-4 048 357, Beispiel 3 ist eine Schicht (subbing layer) beschrieben, die etwa 8 g Gelatine und etwa 10 g eines Polymerlatex aus Butadien und Methylmethacrylat (50/50) auf 30 bzw. 35 m^2 enthält.

Gegenstand der Erfindung ist ein fotografisches Material mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und mindestens einer nicht lichtempfindlichen Bindemittelschicht (Hilfsschicht), dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel mindestens einer Hilfsschicht zu 10-80 Gew.-% aus einem hydrophilen Polymer und zu 20-90 Gew.-% aus einem schichtförmig zusammengeflossenen Polymerlatex besteht, und daß der Polymerlatex der Hilfsschicht ein Polymerisat eines Monomerengemisches aus

(a) 90 bis 97 Gew.-Teilen eines Gemisches aus 70 bis 97 Gew.-Teilen eines oder mehrerer acyclischer konjugierter Diene mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen und 0 bis 27 Gew.-Teilen (Meth)Acrylnitril,

(b) 3 bis 10 Gew.-Teilen einer oder mehrerer α,β-monoethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren und

(c) 0 bis 27 Gew.-Teilen eines oder mehrerer Arylvinylmonomeren mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen

ist, wobei bis zu 25 Gew.-% der vorstehend aufgeführten nicht-dissoziierenden Monomeren durch ein oder mehrere mit den vorstehend aufgeführten Monomeren copolymerisierbare Monomere ersetzt sein können.

Die Hilfsschicht kann dabei die Substratschicht sein, auf die die weiteren Schichten gegossen werden; sie kann aber auch in Kombination mit Antistatika eine Antistatikschicht sein, oder eine sogenannte NC-Schicht (non-curling-Schicht), d.h. eine auf die Rückseite der Unterlage angetragene Schicht, die das Wellen des Materials verhindern soll und die gegebenenfalls beschriftbar ist, oder die oberste Schutzschicht, die nach dem Antrag der lichtempfindlichen Schichten auf den Schichtverband aufgebracht wird, oder aber auch eine Schutz- oder Zwischenschicht innerhalb des

gesamten Schichtverbandes.

Vorzugsweise ist die Hilfsschicht die Substratschicht, insbesondere bei polyethylenbeschichtetem Papier.

Der Ausdruck "Polymerlatex" bezieht sich dabei auf die Form, in der betreffende Polymerisate zur Anwendung gelangen. Naturgemäß liegt in der fertigen Hilfsschicht kein Latex im eigentlichen Wortsinn vor, sondern allenfalls ein Latex in schichtförmig koagulierter Form.

Die Hilfsschicht wird erfindungsgemäß hergestellt durch Beschichten mit einer wäßrigen Beschichtungsflüssigkeit, die das betreffende hydrophile Polymer, vorzugsweise Gelatine, und einen Polymerlatex enthält, wobei der Polymerlatex zur Erleichterung des Zusammenfließens beim Auftrocknen thermosensibilisiert sein kann. Die frisch vergossene Hilfsschicht wird bei einer Temperatur im Bereich von 30-80°C getrocknet. Hierbei koaguliert der Polymerlatex und bildet eine feste zusammenhängende Schicht, die mit dem hydrophilen Polymer durchsetzt ist.

Polymerdispersionen werden als thermosensibel bezeichnet, wenn sie bei Raumtemperatur stabil sind, bei erhöhter, definierter Temperatur jedoch koagulieren. Man erreicht diese Thermosensibilität, indem man geeigneten Polymerdispersionen sogenannte, dem Fachmann bekannte Thermosensibilisierungsmittel zusetzt. In der Patentliteratur werden als Thermosensibilisierungsmittel beispielsweise emulgierbare Salze, kationenaktive Stoffe wie organische, quartäre und polyquartäre Ammoniumsalze sowie insbesondere Verbindungen mit inverser Löslichkeit genannt. Zu den letzteren zählen Polyether, Polyetherthioether, Polyvinylalkylether, Organopolysiloxane und alkoxylierte Amine.

Laufstabile, thermosensibel einstellbare Synthesekautschuk-Dispersionen lassen sich herstellen durch Polymerisation eines Monomerengemisches aus (a) 90 bis 97 Gew.-Teilen eines Gemisches aus 70 bis 97 Gew.-Teilen eines oder mehrerer acyclischer konjugierter Diene mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen und 0 bis 27 Gew.-Teilen (Meth)Acrylnitril, (b) 3 bis 10 Gew.-Teilen einer oder mehrerer α,β-monoethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren und (c) 0 bis 27 Gew.-Teilen eines oder mehrerer Arylvinylmonomeren mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei bis zu 25 Gew.-% der vorstehend aufgeführten nicht-dissoziierenden Monomeren durch ein oder mehrere mit den vorstehend aufgeführten Monomeren copolymerisierbare Monomere ersetzt sein können, in Gegenwart von 0,2 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomeren, eines Peroxodisulfates und 3,0 bis 8,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomeren, Emulgatoren, wobei das Gewichtsverhältnis Wasser zu Monomeren 1:1 bis 2:1 beträgt und die erhaltenen Polymerteilchen der Polymerdispersionen einen mittleren Teilchendurchmesser <150 nm haben, bei Temperaturen zwischen 20 und 50°C und pH-Werten von 2 bis 7, wobei als Emulgatoren solche vom Sulfat- und/oder Sulfonat-Typ verwendet werden.

Geeignete acyclische konjugierte Diene mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen sind z.B. Butadien-(1,3), 2-Methylbutadien-(1,3), 2,3-Dimethylbutadien-(1,3), Piperylen, 2-Neopentylbutadien-(1,3) und andere substituierte Diene wie 2-Chlorbutadien-(1,3), 2-Cyanobutadien-(1,3) sowie substituierte geradkettige konjugierte Pentadiene und geradkettige oder verzweigte Hexadiene. Die Fähigkeit, mit Arylvinylmonomeren und (Meth)Acrylnitril besonders gut zu copolymerisieren, macht Butadien-(1,3) zum bevorzugten Monomer.

Geeignete Arylvinylmonomere sind solche, bei denen die gegebenenfalls in α-Stellung alkylsubstituierte Vinylgruppe direkt an einen aus 6 bis 10 Kohlenstoffatomen bestehenden aromatischen Kern gebunden ist. Beispielhaft seien genannt: Styrol und substituierte Styrole wie 4-Methylstyrol, 3-Methylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, 2,4-Diethylstyrol, 4-Isopropylstyrol, 4-Chlorstyrol, 2,4-Dichlorstyrol, Divinylbenzol, α-Methylstyrol und Vinylnaphthalin. Aus Gründen der Zugänglichkeit und wegen der Fähigkeit insbesondere mit Butadien-(1,3) hervorragend zu copolymerisieren, stellt Styrol das bevorzugte Monomer dar.

Als α,β-monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren eignen sich beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Fumarsäure und Maleinsäure sowie die Monoester der erwähnten Dicarbonsäuren wie Mono-C_1-C_4-alkylitaconat, -fumarat und -maleat.

Die weiteren, mit den vorstehend angeführten Monomeren copolymerisierbaren Monomere sind beispielsweise Ester der Acryl- und/oder Methacrylsäure von Alkoholen mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Diester aus Alkandiolen und α,β-monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren wie Ethylenglykoldiacrylat und Butandiol-(1,4)-diacrylat, Amide der α,β-monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren wie Acrylamid und Methacrylamid und deren N-Methylolderivate sowie N-Alkoxymethyl und N-Acyl(meth)acrylamide mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkoxygruppe, z.B. N-Methylol-(meth)acrylamid, N-Methoxymethyl-(meth)acrylamid, N-n-Butoxymethyl-(meth)acrylamid und N-Acetoxymethyl-(meth)acrylamid. Als weitere Comonomere kommen Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere Vinylacetat und Vinylpropionat, Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, Vinylether wie Vinylmethylether, Vinylketone wie Vinylethylketon und heterocyclische Monovinylverbindungen wie Vinylpyridin in Frage.

Als Initiatoren verwendet man beispielsweise Salze der Peroxodischwefelsäure wie Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxodisulfat in Mengen von 0,2 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren.

Als Emulgatoren werden zweckmäßigerweise höhere Fettalkoholsulfate, höhere Alkylsulfonate und Alkylarylsulfonate sowie deren Kondensationsprodukte mit Formaldehyd, höhere Hydroxyalkylsulfonate, Salze der Sulfobernsteinsäureester und sulfatierte Ethylenoxidaddukte eingesetzt. Die Mengen betragen 3,0 bis 8,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren.

Gegebenenfalls kann die Emulsionspolymerisation in Gegenwart von Polymerisationshilfsmitteln wie Puffersub-

stanzen, Chelierungsmitteln und Beschleunigern durchgeführt werden. Ebenso können Kettenübertragungsmittel wie Tetrabrommethan, Bromethylbenzol, Alkohole, höhere Alkylmercaptane und Dialkyldixanthogenate bei der Polymerisation mitverwendet werden. Die zu verwendende Art und Menge hängt u.a. von der Wirksamkeit der Verbindungen und der Menge des eingesetzten Diens ab und ist dem Fachmann geläufig.

Die erhaltenen Polymerdispersionen haben in der Regel mittlere Teilchendurchmesser <150 nm. Die Methoden zur Herstellung solcher feinteiliger Latices sind dem Fachmann bekannt und z.B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, S. 335 und 375 ff beschrieben.

Die auf diese Weise hergestellten Synthesekautschuk-Dispersionen ergeben mit allen bekannten Thermosensibilisierungsmitteln laufstabile Mischungen und lassen sich bereits bei Temperaturen ab 35°C zur Koagulation bringen.

Bevorzugte wärmesensibilisierbare Polymerlatices enthalten überwiegend ≧70 Gew.-% acyclisch konjugierte Diene und 3 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer α,β-monoethylenisch ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren.

Beispiele (Teile sind Gewichtsteile):

Verb. 1
Mischpolymerisat aus 96 Teilen 2-Chlorbutadien-(1,3) und 4 Teilen Methacrylsäure.

Verb. 2
Mischpolymerisat aus 95 Teilen Butadien-(1,3) und 5 Teilen Methacrylsäure.

Verb. 3
Mischpolymerisat aus 96 Teilen 2-Methylbutadien-(1,3) und 4 Teilen Maleinsäure.

Verb. 4
Mischpolymerisat aus 95 Teilen 2-Chlorbutadien-(1,3) und 5 Teilen Acrylsäure.

Verb. 5
Mischpolymerisat aus 92 Teilen 2,3-Dimethylbutadien-(1,3) und 8 Teilen Methacrylsäure.

Verb. 6
Mischpolymerisat aus 80 Teilen Butadien, 15 Teilen Acrylnitril und 5 Teilen Methacrylsäure.

Verb. 7
Mischpolymerisat aus 85 Teilen 2-Chlorbutadien-(1,3), 10 Teilen Acrylnitril und 5 Teilen Methacrylsaure.

Verb. 8
Mischpolymerisat aus 92 Teilen 2-Chlorbutadien-(1,3) und 8 Teilen Methacrylsäure.

Verb. 9
Mischpolymerisat aus 85 Teilen Butadien-(1,3), 10 Teilen Styrol und 5 Teilen Acrylsäure.

Verb. 11
Mischpolymerisat aus 70 Teilen Butadien-(1,3), 25 Teilen Acrylnitril und 5 Teilen Methacrylsäure.

Verb. 12
Mischpolymerisat aus 80 Teilen Butadien-(1,3), 15 Teilen Acrylnitril und 5 Teilen Methacrylsäure.

Geeignete Thermosensibilisierungsmittel sind beispielsweise beschrieben in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band E26, Makromolekulare Stoffe Teil 2, Seite 816. Besonders geeignet sind:

emulgierbare Salze
Sulfonamide
Polyethersulfone
Polyetherurethane
Polyvinylalkoholether
Organopolysiloxane

Letztere werden besonders bevorzugt verwendet, z.B. in Form der auf dem Markt erhältlichen Organopolysiloxane

Koagulant WS® und Koagulant AW®. Ein Beispiel eines thermosensibilisierten Latex aus 1,3-Butadien, Styrol und Methacrylsäure und dessen Herstellung ist in Houben-Weyl, Band E20, Teil 2, Seite 816 ebenfalls beschrieben.

Die Thermosensibilisierungsmittel werden nach der Literatur in Konzentrationen von 0,5-2 % eingesetzt. Bei den erfindungsgemäßen thermosensibilisierten Latex/Gelatine-Mischungen kann die Konzentration dagegen wegen der stärkeren Verdünnung des Latices zwischen 1 und 15 % liegen.

In Kombination mit Gelatine werden die Latices auch in Gegenwart von Thermosensibilisierungsmitteln deutlich stabiler, so das in Lösung keine Koagulation auftritt. Eine Verfestigung des Gemisches tritt erst auf, wenn die Lösung vergossen und getrocknet wird. Dies äußert sich in einer deutlichen Erhöhung des Schmelzpunktes, verglichen mit reiner Gelatine. Der Unterschied wird besonders deutlich, wenn die Trocknung so erfolgt, das die Gelatine fast vollständig in Silform vorliegt (Schmp. 8-12°C). Auch unter solchen Bedingungen liegt der Schmelzpunkt der erfindungsgemäßen Gemische um 20-40°C höher. Gleichzeitig beobachtet man eine ganz deutliche Erhöhung der Naßhaftung, d.h. wenn eine frisch hergestellte erfindungsgemäße Hilfsschicht direkt danach mit einer fotografischen Schicht begossen und sofort gehärtet wird, kann sie anschließend bei hoher Temperatur verarbeitet werden, ohne daß Randablösung eintritt. Durch die erhöhte Schichtfestigkeit wird ein Anschmelzen während des Emulsionsbegusses vermieden, wodurch ein wesentlich ruhigeres Gußbild erreicht wird. Vor allem die durch Anschmelzvorgänge entstehenden vorhangähnlichen Strukturen werden nicht beobachtet. Dies gilt nicht nur für die übliche Substratschichtdicke von 0,1-0,3 µm, sondern bevorzugt auch für Schichten mit einer Schichtdicke in der Größenordnung von 1-1,5 µm. Es hat sich ferner gezeigt, daß bei NC-Schichten oder Spezialschichten von 4-5 µm und hohem Füllgrad mit SiO_2 oder TiO_2 die Abriebfestigkeit bedeutend besser wird, wenn die erfindungsgemäßen Gemische eingesetzt werden. Beim Einsatz der Gemische in Nachleimungen kann anstelle von Gelatine beispielsweise auch Stärke oder Polyvinylalkohol (PVA) verwendet werden. Man erhält dabei Schichten mit sehr guter Haftung zum Polyethylen und hoher Glätte.

Auch beim Einsatz der erfindungsgemäßen Gemische aus Gelatine und Latex kann die Gelatine ganz oder teilweise durch andere Substanzen ersetzt werden, so z.B. durch andere synthetische, halbsynthetische oder auch natürlich vorkommende hydrophile Polymere. Anstelle reiner Gelatine können auch o/w-Emulsionen von organischen Substanzen in Gelatine verwendet werden. Synthetische Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrolidon, Polyacrylamide, Polyacrylsäure und deren Derivate, insbesondere deren Mischpolymerisate. Natürlich vorkommende Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise andere Proteine wie Albumin oder Casein, Cellulose, Zucker, Stärke oder Alginate. Halbsynthetische Gelatineersatzstoffe sind in der Regel modifizierte Naturprodukte. Cellulosederivate wie Hydroxyalkylcellulose, Carboxymethylcellulose und Phthalylcellulose sowie Gelatinederivate, die durch Umsetzung mit Alkylierungs- oder Acylierungsmitteln oder durch Aufpfropfung von polymerisierbaren Monomeren erhalten worden sind, sind Beispiele hierfür. Ebenfalls geeignet zur Abmischung mit Gelatine sind kolloidale Dispersionen von Siliciumdioxid-Partikeln, wie sie beispielsweise in Form von Ludox® auf dem Markt angeboten werden.

Der Trockenauftrag der oben beschriebenen Schichten liegt bei Substratschichten vorzugsweise zwischen 80 und 500 mg/m^2 in Sonderfällen bei 1-1,5 g/m^2 , bei NC-Schichten zwischen Z und 8 g/m^2 und bei Nachleimungen zwischen 1 und 3 g/m^2. Der pH-Wert liegt vorzugsweise schwach sauer.

Als Härtungsmittel werden bei Substratschichten in der Regel Chromalaun, bei NC-Schichten in der Regel konventionelle Härtungsmittel eingesetzt.

Beispiele für konventionelle Härtungsmittel sind z.B. aktivierte Vinylverbindungen wie Divinylsulfon, N,N′-Ethylen-bis-(vinylsulfonylacetamid), 1,3-Bis-(vinylsulfonyl)-2-propanol, Methylenbismaleinimid, 5-Acetyl-1,3-diacryloyl-hexahydro-S-triazin, 1,3,5-Triacryloylhexahydro-S-triazin und 1,3,5-Trivinylsulfonyl-hexahydro-S-triazin; aktivierte Halogenverbindungen wie 2,4-Dichlor-6-hydroxy-S-triazin, Natriumsalz, 2,4-Dichlor-6-methoxy-S-triazin, 2,4-Dichlor-6-(4-sulfoanilino)-5-triazin, Natriumsalz, 2,4-Dichlor-6-(2-sulfoethylamino)-S-triazin und N,N-Bis-(2-chlorethylcarbamoyl)-piperazin; Epoxidverbindungen wie Bis-(2,3-epoxypropyl)-methylpropylammonium-p-toluolsulfonat, 1,4-Bis-(2′, 3′-epoxypropyloxy)butan, 1,3,5-Triglycidylisocyanurat und 1,3-Diglycyl-4-(γ-acetoxy-β-oxipropyl)-isocyanurat; Ethyleniminoverbindungen wie 2,4,6-Triethylen-S-triazing 1,6-Hexamethylen-N,N′-bis-ethylenharnstoff und Bis-β-ethyleniminoethylthioether; Methansulfonsäureesterverbindungen wie 1,2-Di-(methansulfonoxy)ethan, 1,4-Di-(methansulfonoxy)-butan und 1,5-Di- (methansulfonoxy)pentan; anorganische Härtungsmittel wie Chromalaun, Chromsulfat, Aluminiumsulfat, Kalialaun und Aluminiumchlorid.

Bei NC-Schichten kann aber auch vorteilhafterweise ein Soforthärtungsmittel eingesetzt werden.

Neben dern bereits beschriebenen Einsatzmöglichkeiten kann die erfindungsgemäße Mischung vorteilhafterweise zur Herstellung von Schutzschichten von Colorpapieren oder Filmen eingesetzt werden. Dabei wird neben einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften (Naßfestigkeit, Wasseraufnahme) auch eine Reduzierung der Mitkupplung beobachtet. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit liegt in der Nachleimung fotografischer Rohpapiere, die anschließend mit Polyethylen überschichtet werden. Eine Verbesserung der PE-Haftung und eine Reduzierung der Kantenpenetration wird dabei beobachtet.

Beim Beguß fotografischer Schichten wird im allgemeinen wesentlich milder getrocknet als bei den Hilfsschichten für die fotografische Unterlage. Trotz allem wird man nicht erreichen, daß die gelatinehaltigen Schichten nach Beguß vollständig in der Gelform vorliegen. Das ist beim Einsatz konventioneller Härtungsmittel auch nicht notwendig, da

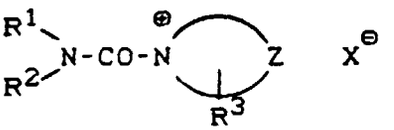
beim Vorliegen einer geeigneten Angleichsfeuchte die Sol/Gel-Umlagerung innerhalb der ersten 2 Tage erfolgt, während die Härtungsreaktion meist einen noch längeren Zeitraum erfordert. Anders ist dies bei Soforthärtung. Hier werden direkt nach der Trocknung Sol- und Gel-Anteile sofort gehärtet, wobei man trotz hohen Schmelzpunktes je Anteil Gel/Sol unterschiedliche physikalische Beschaffenheit erhält. Dies äußert sich vornehmlich in einer stärkeren Quellung bzw. einer geringeren Naß- und Trockenkratzfestigkeit.

Es wurde nun gefunden, das durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Verbindung in der Obergußschutzschicht die genannten beiden Eigenschaften deutlich verbessert werden können. Die Konzentration des Polymerlatex liegt dabei vorzugsweise bei 0,5 bis 1 Gew.-Teile auf 1 Gew.-Teil Gelatine.

Unter Soforthärtern werden Verbindungen verstanden, die geeignete Bindemittel so vernetzen, daß unmittelbar nach Beguß, spätestens nach 24 Stunden, vorzugsweise spätestens nach 8 Stunden die Härtung so weit abgeschlossen ist, das 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).

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.

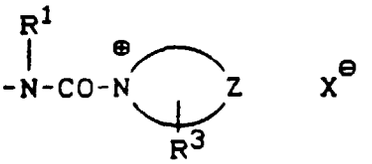
Geeignete Beispiele für Soforthärter sind z.B. Verbindungen der allgemeinen Formeln

(a) 

worin

R^1 Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet,

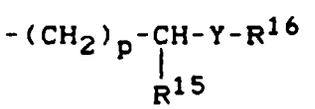
R^2 die gleiche Bedeutung wie R^1 hat oder Alkylen, Arylen, Aralkylen oder Alkaralkylen bedeutet, wobei die zweite Bindung mit einer Gruppe der Formel



verknüpft ist, oder

R^1 und R^2 zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome bedeuten, wobei der Ring z.B. durch C_1-C_3-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

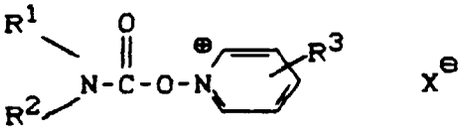
R^3 für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy, $-NR^4-COR^5$, $-(CH_2)_m-NR^8R^9$, $-(CH_2)_n-CONR^{13}R^{14}$ oder



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 C_1-C_4-Alkyl,
R^5	Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl oder NR^6R^7,
R^8	$-COR^{10}$
R^{10}	$NR^{11}R^{12}$
R^{11}	C_1-C_4-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,
R^{12}	Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,
R^{13}	Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,
R^{16}	Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, $-COR^{18}$ oder $-CONHR^{19}$,
m	eine Zahl 1 bis 3
n	eine Zahl 0 bis 3
p	eine Zahl 2 bis 3 und
Y	O oder NR^{17} bedeuten oder
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 C_1-C_3-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
$X^{\ominus}$	ein Anion bedeuten, das entfällt, wenn bereits eine anionische Gruppe mit dem übrigen Molekül verknüpft ist;

(b)



worin

R^1, R^2, R^3 und $X^{\ominus}$ die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzen.

Die erfindungsgemäßen, aus hydrophilem Polymer und schichtförmig zusammengeflossenen Latexpolymer bestehenden Hilfsschichten können weitere Substanzen zusätzlich enthalten, z.B. Pigmente, Filterfarbstoffe, UV-Absorber, Antioxidantien, Scavenger, Antistatika und dergleichen.

So können bstimmte Hilfsschichten, beispielsweise die vom Träger am weitesten entfernte Schicht, aber auch gelegentlich Zwischenschichten, insbesondere, wenn sie während der Herstellung zeitweise die vom Träger am weitesten entfernte Schicht darstellen, fotografisch inerte Teilchen anorganischer oder organischer Natur enthalten, z.B. als Mattierungsmittel oder als Abstandshalter (DE-A-33 31 542, DE-A-34 24 893, Research Disclosure 17643 (Dez. 1978) Kapitel XVI). Der mittlere Teilchendurchmesser der Abstandshalter liegt insbesondere im Bereich von 0,2 bis 10 µm. Die Abstandshalter sind wasserunlöslich und können alkaliunlöslich oder alkalilöslich sein, wobei die alkalilös-

lichen im allgemeinen im alkalischen Entwicklungsbad aus dem fotografischen Material entfernt werden. Beispiele für geeignete Polymere sind Polymethylmethacrylat, Copolymere aus Acrylsäure und Methylmethacrylat sowie Hydroxypropylmethylcellulosehexahydrophthalat.

Beispiele für fotografische Materialien sind Schwarzweißfilme, Schwarzweißpapiere, Farbnegativfilme, Farbumkehrfilme, Farbpositivfilme, farbfotografisches Papier, farbumkehrfotografisches Papier, farbempfindliche Materialien für das Farbdiffusionstransfer-Verfahren oder das Silberfarb-Bleichverfahren.

Geeignete Träger zur Herstellung fotografischer Materialien sind z.B. Filme und Folien von halbsynthetischen und synthetischen Polymeren, wie Cellulosenitrat, Celluloseacetat, Cellulosebutyrat, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylenterephthalat und Polycarbonat und mit einer Barytschicht oder α-Olefinpolymerschicht (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 Adhäsion der fotografischen Emulsionsschicht zu verbessern, beispielsweise einer Corona-Entladung mit nachfolgendem Antrag einer Substratschicht.

Auf den Schichtträger der fotografischen Materialien sind Schichten aufgetragen, von denen mindestens eine lichtempfindliches Silberhalogenid und im Fall farbfotografischer Materialien geeignete farbbildende Komponenten, z. B. Farbkuppler, enthält, und mindestens eine weitere nicht lichtempfindlich ist und als erfindungsgemäße Hilfsechicht ausgebildet ist. Im übrigen weisen die erfindungsgemäßen fotografischen Materialien den üblichen Aufbau auf.

Beispiele

1 Substratschichten

1.1 Standardrezept für eine Substratschicht (Standard 1)

Wasser	95,37 %
Gelatine	3,75 %
Chromalaun (2 %ig)	0,38 %
Sulfobernsteinsäuredioctylester (4 %ig)	0,5 %

Bei einem zweiten Standard (Standard 2) wurden 50 % der Gelatine durch ein Polymerisat aus 2-Chlorbutadien in Form eines 20 %igen Latex ersetzt.

1.2 Rezept für eine erfindungsgemäße Kombination Gelatine/Latex (1:1)

Wasser	83,33 %
Gelatine	1,88 %
Latex (20 %ig)	9,40 %
Organopolysiloxan (1 %ig)	4,7 %
Chromalaun (2 %ig)	0,19 %
Sulfobernsteinsäuredioctylester (4 %ig)	0,5 %

1.3 Gießdaten für 1.1 bzw. 1.2

Naßauftrag: 8 g/m² (Rakel)

Trockenauftrag: 300 mg/m²

Temperatur Trockenluft: 80° C

Gutstemperatur nach Trocknung: 55° C
Unterlage: PE-beschichtetes Papier
Beguß nach Coronabestrahlung

Nach der Rezeptur 1.2 oder analog dazu wurden Substratschichten 1.3.1 bis 1.3.13 hergestellt wie aus folgender Tabelle 1 ersichtlich (Proben 1.3.1 bis 1.3.13). Bei einer Änderung des Verhältnisses Latex zu Gelatine wurde dabei die eingesetzte Menge Organopolysiloxan stets bei 2,5 %, bezogen auf das Trockengewicht Latex gehalten. Die Menge Chromalaun betrug 0,2 %, bezogen auf das Trockengewicht Gelatine. Für die Probe 1.3.14 wurde das Standardrezept Standard 1 (kein Latex) verwendet. Für die Probe 1.3.15 wurde das Standardrezept Standard 2 (mit Latex, aber nicht thermosensibilisierbar) verwendet.

Die Prüflinge wurden nach einem Tag Lagerung mit einer fotografischen Emulsion begossen und mit einem Soforthärtungsmittel gehärtet.

Ergebnisse:

A) Naßhaftung

Nach dem Durchgang durch die Entwicklungsbäder werden die nassen Proben mit einem spitzen Kunststoff-Stift kreuzweise angekratzt und die angekratzten Stellen mit einem Gummistopfen gerieben. Die Beurteilung erfolgt durch Benotung von 5-1. Bei Note 5 wird beim Reiben mit dem Gummistopfen der angekratzte Strich kaum verbreitert, während bei Note 1 die Schicht großflächig abgeht. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 1 zu ersehen (Spalte A).

B) PE-Cracking

Prüfmethode: Die Prüfung wird mit SW-Material durchgeführt. Ein Schwarzblatt 5 x 7 cm wird mit einer sehr gut haftenden Doppelklebefolie auf ein Brett aufgeheftet und dann im Wechselklima (Rythmus: 2 h 20 % rel. F., 2 h 85 % rel. F.) behandelt, während es gleichzeitig mit einer Xenonlampe bestrahlt wird. Da sich durch das Aufheften die Zugkraft der Gelatine nicht durch eine Krümmung des Materials ausgleichen kann, wirkt die ganze Kraft auf das vorderseitige Polyethylen. Nach einer bestimmten Zahl von Stunden treten dann deutlich sichtbare Risse im PE auf. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 1 zu ersehen (Spalte B).

Tabelle 1

Probe	Latex	(%)	% Gelatine	A Naßhaftung (Benotung)	B PE-Cracking erste Rißbildung nach [h]
1.3.1	Verb. 1	20	80	3	140
1.3.2	Verb. 1	30	70	3	140
1.3.3	Verb. 1	40	60	5	210
1.3.4	Verb. 1	50	50	5	300
1.3.5	Verb. 1	60	40	5	340
1.3.6	Verb. 1	70	30	5	400
1.3.7	Verb. 1	80	20	4	400
1.3.8	Verb. 8	50	50	5	
1.3.9	Verb. 2	50	50	4	
1.3.10	Verb. 4	50	50	5	
1.3.11	Verb. 3	50	50	5	
1.3.12	Verb. 5	50	50	5	
1.3.14	Standard 1 (kein Latex)			1	120
1.3.15	Standard 2 (nicht thermosensibilisiert)			1	

C) Vergleich der Schmelzpunkte der Substrate

Verglichen wurde der Standard 1 mit den Substratproben 1.3.4 und 1.3.6.
Der Schmelzpunkt wurde nach folgender Methode bestimmt:
Ermittlung des Sol/Gel-Anteils bei einer mit einer Haftschicht versehenen Probe.
Die Methode beruht auf der Tatsache, daß eine Gelatineschicht mit einem Schmelzpunkt von >20°C sich nicht mehr

in Wasser von 20°C löst, während eine Sol-Gelatine sich nicht mehr bei 20°C umlagert und sich sofort löst. Die Gelatine wird mit dem Farbstoff Rose-Bengale angefärbt. Die Intensität der Färbung nach dem Eintauchen in Wasser ist ein Maß für die Menge der Gelform in der Schicht.

Eine Probe der Unterlage wird zur Hälfte in Leitungswasser getaucht.

Temperatur:	20°C; 25°C bzw. bei jeder anderen gewünschten Temperatur
Rührer:	Magnetrührer, ca. 3 U/min
Dauer:	3 min

Danach wird bei 6°C mit einer 1 gew.-%igen Rose-Bengale-Lösung 1 min angefärbt, zweimal in kaltem Wasser (6°C) abgewaschen und getrocknet. Der mit Wasser von 20°C bzw. 25°C behandelte Teil zeigt nun entweder keine Anfärbung (Vorliegen von Solform) oder eine mehr oder weniger starke Anfärbung verglichen mit dem nicht behandelten Teil der Probe. Man kann hinter einem Grünfilter an einem Macbeth-Densitometer messen und gibt das Verhältnis behandelt/unbehandelt in Prozenten an.

C1) Ermittlung des Schmelzpunktes direkt nach Beguß

Standard 1:	<10°C
Probe 1.3.4:	>70°C
Probe 1.3.6:	>70°C

C2) Ermittlung des Schmelzpunktes nach Lagerung des Materials bei 60 % rel. Feuchte (12 h)

Standard 1:	25°C
Probe 1.3.4:	>70°C
Probe 1.3.6:	>70°C

C3) Versuch wie bei C2, wobei völlig ohne Chromalaun gearbeitet wurde

Standard 1:	<20°C
Probe 1.3.4:	>70° C
Probe 1.3.6	>70° C

2 NC-Schichten

Bei modernen PE-Papieren wird der durch die Zugkraft der Gelatine der fotografischen Emulsion entstehende Curl (bei niedrigen rel. Feuchten) durch Einstellung (Vorkrümmung) des rückseitigen Polyethylens (Abmischung EP mit HD-PE) ausgeglichen.

Denselben Effekt hat man in der Vergangenheit durch eine Gelatine-NC-Schicht erreicht, wobei die Curl-Wirkung noch verstärkt wurde, wenn man unlösliche Silikate (zur Verbesserung der Beschriftbarkeit) zusetzte.

Wenn heute ein Material mit beschriftbarer Rückschicht gewünscht wird, muß man wegen der Rauhtiefe der Rückseite Silikate mit einer Teilchengröße von ca. 5 µm einsetzen. Zur Vermeidung von Abrieb ist dazu ein Gelatineauftrag von ca. 4 µm erforderlich, d.h. man erhält wieder eine Schicht mit starker Curl-Wirkung und müßte die Einstellung des Rückseiten-PE wieder ändern um nicht beträchtlich über das Ziel hinauszuschießen. Da solche Materialien mit beschriftbaren Rückseiten oft Sondermaterialien sind, wäre die Herstellung einer separaten Unterlage unwirtschaftlich.

Gewünscht sind silikathaltige Schichten ohne Curl-Wirkung. Beim Einsatz normaler Latices in hoher Konzentration ist die Haftung, vor allem die Naßhaftung, äußerst schlecht.

Dagegen zeigte sich, daß durch Abmischung von Gelatine mit thermosensibilisierten Latices des beschriebenen Typs der Curl beliebig vom Wert der reinen Gelatine bis zu Null eingesetzt werden kann. Einen stark reduzierten Curl erreicht man bei Abmischungen von Gelatine/Latex 0,5:0,5, der Curl verschwindet bei einem Verhältnis von 0,25:0,75.

Beispiele

Naßauftrag:	70 g/m^2
Trockenauftrag:	4,4 g/m^2
Härtung:	Soforthärtung wie vorne beschrieben Beguß nach Coronabestrahlung

2.1 (Standard)

Wasser entsalzt	338 ml
Gelatine 10 %ig	630 ml
Kieselsäure	22 g
Sulfobernsteinsäuredioctylester (4 %ig)	10 ml

Sehr starker Curl (80°C), nicht abriebfest.

2.2

Wasser entsalzt	322 ml
Gelatine (10 %ig)	315 ml
Verbindung 4 (10 %ig)	315 ml
Organopolysiloxan (5 %ig)	16 ml
Kieselsäure (Syloid 72)	22 g
Sulfobernsteinsäuredioctylester (4 %ig)	10 ml

Curl etwa auf die Hälfte des Standards reduziert (80°C), hohe Abriebfestigkeit.

2.3

Wasser entsalzt	316 ml
Gelatine (10 %ig)	157 ml
Verbindung 4 (10 %ig)	471 ml
Organopolysiloxan (5 %ig)	24 ml
Kieselsäure (Syloid 72)	22 g
Sulfobernsteinsäuredioctylester (4 %ig)	10 ml

Curl gleich einer unbegossenen Rückschicht, hohe Abriebfestigkeit.

3 Nachleimung

Naßauftrag: 40 g/m^2
Trockenauftrag 4 g/m^2 und pro Seite

3.1 Standard

Wasser entsalzt	885 g
Stärke	100 g
NaCl	15 g

3.2

Wasser entsalzt	185 g
Stärke	50 g
Verb. 8 (10 %ig)	700 g
Organopolysiloxan (5 %ig)	50 g
NaCl	15 g

3.3

Wasser entsalzt	608 g

(fortgesetzt)

Polyvinylalkohol (100 % verseift, niedrigviskos) Polyviol 05-20	75 g
Verb. 8 (30 %ig)	250 g
Organopolysiloxan (5 %ig)	52 g
NaCl	15 g

Ergebnis: PE-Haftung (1 cm Breite)

Vers. 3.1:	200 pond
Vers. 3.2:	320 pond
Vers. 3.3:	410 pond

Kanteneindringen Entwicklerlösung

Vers. 3.1:	3,5 mm
Vers. 3.2:	2 mm
Vers. 3.3:	0,8 mm

4 Schutzschichten

4.1 Standard
Gesamtaufbau Colorpapier mit einer typgemäßen Obergrußschutzschicht (Gelatine). Härtung des Gesamtaufbaus mit 3 % des obengenannten Soforthärtungsmittels.
Naßkratzfestigkeit: 2,5 N

4.2 Versuch wie 4.1, bei dem 50 % der Gelatine durch Verbindung 1 und der entsprechenden Menge Organopolysiloxan ersetzt wurde.
Naßkratzfestigkeit: 5,8 N

Patentansprüche

1. Fotografisches Material mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und mindestens einer nicht lichtempfindlichen Bindemittelschicht (Hilfsschicht), dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel mindestens einer Hilfsschicht zu 10-80 Gew.-% aus einem hydrophilen Polymer und zu 20-90 Gew.-% aus einem schichtförmig zusammengeflossenen Polymerlatex besteht, und daß der Polymerlatex der Hilfsschicht ein Polymerisat eines Monomerengemisches aus

(a) 90 bis 97 Gew.-Teilen eines Gemisches aus 70 bis 97 Gew.-Teilen eines oder mehrerer acyclischer konjugierter Diene mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen und 0 bis 27 Gew.-Teilen (Meth)-Acrylnitril,

(b) 3 bis 10 Gew.-Teilen einer oder mehrerer α,β-monoethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren und

(c) 0 bis 27 Gew.-Teilen eines oder mehrerer Arylvinylmonomeren mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen

ist, wobei bis zu 25 Gew.-% der vorstehend aufgeführten nicht-dissoziierenden Monomeren (a, c) durch ein oder mehrere mit den vorstehend aufgeführten Monomeren copolymerisierbare Monomere ersetzt sein können.

2. Fotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das acyclische konjugierte Dien 2-Chlorbutadien-(1,3) ist.

3. Fotografisches Material nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die α,β-monoethyle-

nisch ungesättigte Säure Methacrylsäure ist.

4. Fotografisches Material nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymerlatex der Hilfsschicht (vor dem Zusammenfließen) thermosensibilisiert ist.

5. Fotografisches Material nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymerlatex der Hilfsschicht (vor dem Zusammenfließen) als Thermosensibilisierungsmittel ein Organopolysiloxan enthielt.

6. Fotografisches Material nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymerlatex der Hilfsschicht (vor dem Zusammenfließen) das Organopolysiloxan in einer Menge von 1 bis 10 %, bezogen auf das Trockengewicht Latex, enthielt.

Claims

1. Photographic material having at least one photosensitive silver halide emulsion layer and at least one non-photosensitive binder layer (auxiliary layer), characterised in that 10-80 wt.% of the binder of at least one auxiliary layer consists of a hydrophilic polymer and 20-90 wt.% consists of a polymer latex which has coalesced in layer form, and that the polymer latex of the auxiliary layer is a polymer of a monomer mixture of

   (a) 90 to 97 parts by weight of a mixture of 70 to 97 parts by weight of one or more acyclic conjugated dienes having 4 to 9 carbon atoms and 0 to 27 parts by weight of (meth)acrylonitrile,

   (b) 3 to 10 parts by weight of one or more α,β-monoethylenically unsaturated mono- or dicarboxylic acids and

   (c) 0 to 27 parts by weight of one or more arylvinyl monomers having 8 to 12 carbon atoms,

   wherein up to 25 wt.% of the above-stated non-dissociating monomers (a, c) may be replaced by one or more monomers which are copolymerisable with the above-stated monomers.

2. Photographic material according to claim 1, characterised in that the acyclic conjugated diene is 2-chloro-1,3-butadiene.

3. Photographic material according to one of claims 1 and 2, characterised in that the α,β-monoethylenically unsaturated acid is methacrylic acid.

4. Photographic material according to one of claims 1 to 3, characterised in that the polymer latex of the auxiliary layer (prior to coalescence) is heat-sensitised.

5. Photographic material according to claim 4, characterised in that the polymer layer of the auxiliary layer (prior to coalescence) contained an organopolysiloxane as a heat-sensitising agent.

6. Photographic material according to claim 5, characterised in that the polymer latex of the auxiliary layer (prior to coalescence) contained the organopolysiloxane in a quantity of 1 to 10%, relative to latex dry weight.

Revendications

1. Matériau photographique contenant au moins une couche photosensible d'émulsion à l'halogénure d'argent et au moins une couche de liant non photosensible (couche auxiliaire), caractérisé en ce que le liant d'au moins une couche auxiliaire est constitué à concurrence de 10 à 80% en poids par un polymère hydrophile et à concurrence de 20 à 90% én poids par un latex polymère coulé de manière conjointe pour obtenir un stratifié et en ce que le latex polymère de la couche auxiliaire est un polymère d'un mélange de monomères constitué par

   (a) de 90 à 97 parties en poids d'un mélange constitué par de 70 à 97 parties en poids d'un ou de plusieurs diènes conjugués acycliques contenant de 4 à 9 atomes de carbone et par de 0 à 27 parties en poids de (méth)acrylonitrile,

(b) de 3 à 10 parties en poids d'un ou plusieurs acides mono- ou dicarboxyliques à insaturation monoéthylénique α,β et

(c) de 0 à 27 parties en poids d'un ou de plusieurs monomères arylvinyliques contenant de 8 à 12 atomes de carbone,

dans lequel jusqu'à 25% en poids des monomères (a, c) non dissociables indiqués ci-dessus peuvent être remplacés par un ou plusieurs monomères copolymérisables avec les monomères indiqués ci-dessus.

2. Matériau photographique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le diène conjugué acyclique est le 2-chlorobutadiène-(1,3).

3. Matériau photographique selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'acide à insaturation mono-éthylénique α,β est l'acide méthacrylique.

4. Matériau photographique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le latex polymère de la couche auxiliaire est soumis à une thermosensibilisation (avant la coulée conjointe).

5. Matériau photographique selon la revendication 4, caractérisé en ce que le latex polymère de la couche auxiliaire contient (avant la coulée conjointe) un organopolysiloxane comme agent de thermosensibilisation.

6. Matériau photographique selon la revendications 5, caractérisé en ce que le latex polymère de la couche auxiliaire contient (avant la coulée conjointe) l'organopolysiloxane en une quantité de 1 à 10%, rapportés au poids à sec du latex.