

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 737 888 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

16.10.1996 Patentblatt 1996/42

(51) Int. Cl.⁶: **G03C 1/76**

(21) Anmeldenummer: **96105012.7**

(22) Anmeldetag: **29.03.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE DE FR GB

(30) Priorität: **11.04.1995 DE 19513709**

(71) Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

D-51373 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:

- **Peters, Manfred, Dr.**
51373 Leverkusen (DE)

- **Kolberg, Alfred**
51061 Köln (DE)
- **Weber, Beate, Dr.**
42799 Leichlingen (DE)
- **Helling, Günter, Dr.**
51519 Odenthal (DE)
- **Jonas, Friedrich, Dr.**
52066 Aachen (DE)
- **Krafft, Werner, Dr.**
51377 Leverkusen (DE)

(54) **Fotographisches Material**

(57) Ein fotografisches Material mit einem Träger, der auf der einen Seite wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und auf der anderen Seite wenigstens eine Rückseitenschicht aufweist, wobei in der wenigstens einen Rückseitenschicht wenigstens ein Vinylidenchloridcopolymer und wenigstens eine niedermolekulare Glycidolverbindung enthalten ist, zeichnet sich durch gute Bedruckbarkeit und gute Schmutzabweisung aus.

EP 0 737 888 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein fotografisches Material mit einem Träger, der auf der einen Seite wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und auf der anderen Seite (Rückseite) wenigstens eine Rückseiten-
 5 schicht aufweist, und das sich durch gute Bedruckbarkeit und gute Schmutzabweisung auszeichnet. Der Träger ist vorzugsweise reflektierend.

Fotografische Materialien mit reflektierendem Träger, wie sie für Aufsichtsbilder verwendet werden, sollen auf ihrer Rückseite bedruckbar sein.

Verwendet werden unter anderem Nadeldrucker, Thermodrucker und Ink-Jet-Drucker. Erforderlich ist zunächst
 10 eine rasche Aufnahmefähigkeit, dann aber auch ein hohes Rückhaltevermögen und eine hohe Wischfestigkeit für die aufgetragenen Druckfarben, damit das Druckbild auch nach der Verarbeitung noch gut lesbar ist.

Die Bedruckung erfolgt üblicherweise vor der Verarbeitung. Es wird daher verlangt, daß das Druckbild nicht durch die Verarbeitung in seinen Eigenschaften verschlechtert wird.

Andererseits sollen aber Verschmutzungen des fotografischen Materials, die z.B. durch oxidierte Entwicklerbe-
 15 standteile eintreten können, vermieden oder leicht wieder entfernt werden.

Mit anderen Worten: Druck soll haften, Schmutz nicht.

Aufgabe der Erfindung war die Bereitstellung eines solchen Materials.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe durch die Kombination von zwei Substanzen gelöst werden kann, die sich in der Rückseitenschicht befinden.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein fotografisches Material der eingangs genannten Art, das in der wenigstens
 20 einen Rückseitenschicht wenigstens ein Vinylidenchloridcopolymer und wenigstens eine niedermolekulare Glycidol-
 bindung enthält.

Unter niedermolekularen Verbindungen werden solche Verbindungen verstanden, deren Molekulargewicht bis
 etwa 2 000 reicht.

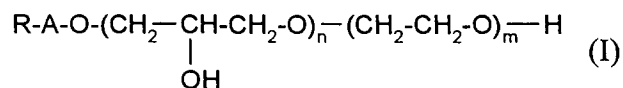
Die Vinylidenchloridpolymere enthalten vorzugsweise 20 bis 95 Mol-%, vorzugsweise 70 bis 93 Mol-% Vinyliden-
 25 chlorid und 5 bis 80 Mol-%, vorzugsweise 7 bis 30 Mol-% ein oder mehrere Comonomere, insbesondere Vinylchlorid,
 (Meth)Acrylsäure oder (Meth)Acrylsäurederivate, z.B. Amide, Nitrile und C₁-C₄-Alkylester.

Die Vinylidenchloridpolymere werden insbesondere in einer Menge von 10 bis 300 mg/m², vorzugsweise 50 bis
 150 mg/m² eingesetzt. Sie werden bevorzugt als Dispersionen mit mittleren Teilchendurchmessern von 10 bis 1 000
 30 nm, insbesondere 30 bis 300 nm eingesetzt.

Beispiele für erfindungsgemäß zu verwendende Vinylidenchloridpolymere sind:

		Gew.-%	mittlerer Teilchen- durchmes ser
P1	Vinylidenchlorid-Vinylchlorid	(85/15)	80 nm
P2	Vinylidenchlorid-Acrylsäurebutylester	(87/13)	65 nm
P3	Vinylidenchlorid-Acrylsäuremethylester	(90/10)	134 nm
P4	Vinylidenchlorid-Methacrylsäurebutylester	(80/20)	210 nm
P5	Vinylidenchlorid-Methacrylsäuremethylester	(84/16)	95 nm
P6	Vinylidenchlorid-Acrylsäuremethylester	(86/14)	123 nm
P7	Vinylidenchlorid-Methacrylsäuremethylester-Acrylsäure	(88/8/4)	197 nm
P8	Vinylidenchlorid-Acrylsäure	(93/7)	234 nm
P9	Vinylidenchlorid-Methacrylsäure	(91/9)	158 nm
P10	Vinylidenchlorid-Acrylsäureamid	(88/12)	110 nm
P11	Vinylidenchlorid-Methacrylsäureamid	(93/7)	73 nm
P12	Vinylidenchlorid-Acrylsäuremethylester-Acrylnitril-Acrylsäure	(82/4/11/3)	139 nm
P13	Vinylidenchlorid-Acrylsäuremethylester-Itaconsäure	(88/10/2)	65 nm
P14	Vinylidenchlorid-Acrylnitril-Methylmethacrylat	(85/6/9)	80 nm
P15	Vinylidenchlorid-Methacrylnitril	(91/9)	140 nm

Die Glycidolverbindungen entsprechen vorzugsweise der allgemeinen Formel (I)



worin

R ein verzweigter oder unverzweigter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit 5 - 20 C-Atomen,

A ein unsubstituierter oder substituierter aromatischer Rest,

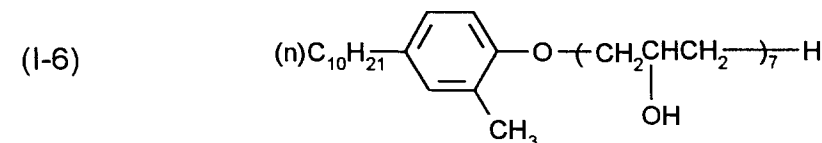
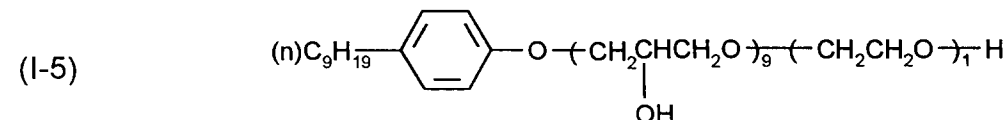
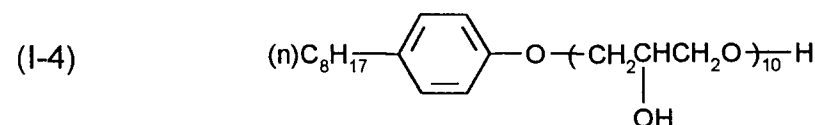
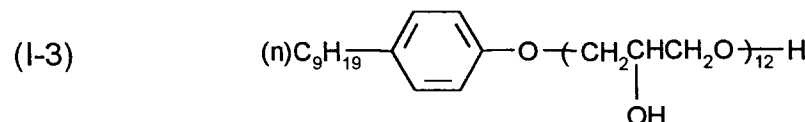
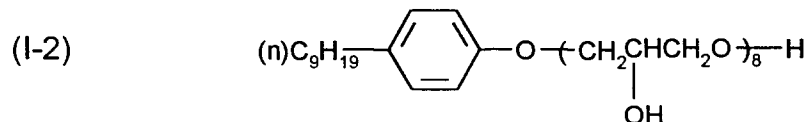
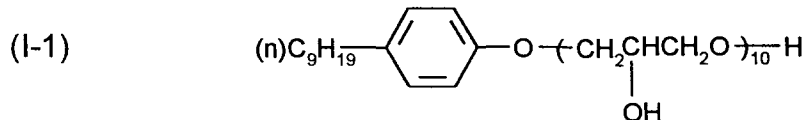
n eine ganze Zahl von 5 - 15 und

m eine ganze Zahl von 0 bis 5

sind.

Ihre Auftragsmenge kann 1 bis 100 mg/m², bevorzugt 10 bis 30 mg/m² betragen.

Beispiele für erfindungsgemäße Glycidolverbindungen sind:



In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die wenigstens eine Rückseitenschicht wenigstens ein anionisches oder nicht-ionisches Netzmittel und wenigstens eine antistatisch wirkende Substanz. Geeignete Netzmittel sind Fluortenside, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Bernsteinsäurehalbester, Sulfobernsteinsäureester, Saponin, Alkylarylalkylether, wobei die Auswahl nicht auf genannten Verbindungsklassen beschränkt sein muß.

Als Antistatika eignen sich im wesentlichen ionisch leitfähige Verbindungen, Metalloxide und organische Verbindungen mit einem hoch konjugiertem Bindungssystem, die eine elektronische Leitfähigkeit aufweisen.

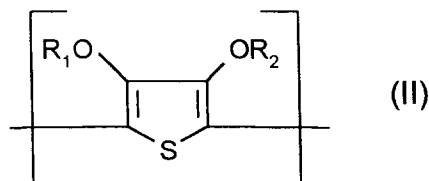
Bei den ionisch leitfähigen Substanzen werden kationisch und anionisch aktive Elektrolyte beschrieben. Bevorzugt werden Verbindungen mit einem hohen Molekulargewicht. Diese können beispielsweise quartäre Stickstoffgruppen, Sulfogruppen oder Carboxylgruppen enthalten. Bevorzugt verwendet werden beispielsweise Salze der Polystyrolsulfonsäure und deren Copolymere.

Als Metalloxide kommen unter anderem die Oxide von Si, Al, Zn, Sn, Ti, Mo, W, V zum Einsatz.

Antistatika mit einem hoch konjugiertem Bindungssystem werden in EP 0 440 957 und EP 0 593 111 beschrieben.

Bei diesen Substanzen handelt es sich um konjugierte Systeme, die im Unterschied zu ionisch leitfähigen Substanzen eine elektronische Leitfähigkeit haben. Beschrieben werden Dispersionen von Polythiophen, die als Antistatika für Kunststoffträger geeignet sind. Bestimmte Thiophene lassen sich in Gegenwart von Polysäuren polymerisieren und können als in Wasser stabile Zubereitungen für weitere Anwendungen genutzt werden. Mit Hilfe dieser Verbindungen können transparente, von der Luftfeuchtigkeit unabhängige antistatische Überzüge auf Kunststoffmaterialien hergestellt werden.

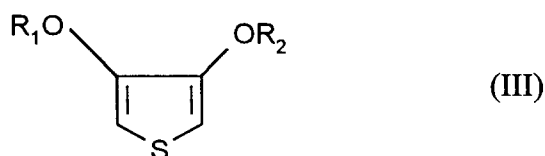
Die Antistatika mit hoch konjugiertem Bindungssystem sind für die vorliegende Erfindung bevorzugt, da sie Schmutzabweisung und Bedruckbarkeit nicht negativ beeinflussen. Insbesondere werden Verbindungen der Formel (II) verwendet



10 worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe stehen oder zusammen einen gegebenenfalls substituierten C_1 - C_4 -Alkylen-Rest, vorzugsweise einen gegebenenfalls durch Alkylgruppen substituierten Methylen-, einen gegebenenfalls durch C_1 - C_{12} -Alkyl- oder Phenylgruppen substituierten Ethylen-1,2-Rest, einen Propylen-1,3-Rest oder einen Cyclohexylen-1,2-Rest bilden,

und die in Gegenwart von Polyanionen werden durch oxidative Polymerisation von 3,4-Dialkoxy-thiophenen der Formel



25 in der

30 R_1 und R_2 die unter Formel (II) angegebene Bedeutung haben,

mit für die oxidative Polymerisation von Pyrrol üblichen Oxidationsmittel und/oder Sauerstoff oder Luft in Gegenwart der Polysäuren, bevorzugt in wäßrigem Medium, bei Temperaturen von 0 bis 100°C erhalten. Durch die oxidative Polymerisation erhalten die Polythiophene positive Ladungen, die in den Formeln nicht dargestellt sind, da ihre Zahl und ihre Position nicht einwandfrei feststellbar sind.

Zur Polymerisation werden die Thiophene der Formel (III), Polysäure und Oxidationsmittel in einem organischen Lösungsmittel oder - vorzugsweise - in Wasser gelöst und die Lösung solange bei der vorgesehenen Polymerisationstemperatur gerührt, bis die Polymerisation abgeschlossen ist.

Bei Verwendung von Luft oder Sauerstoff als Oxidationsmittel wird in die Thiophen, Polysäure und gegebenenfalls katalytische Mengen an Metallsalzen enthaltende Lösung solange Luft oder Sauerstoff eingeleitet bis die Polymerisation abgeschlossen ist.

Als Polyanionen dienen die Anionen von polymeren Carbonsäuren, wie Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäuren, oder Polymaleinsäuren und polymeren Sulfonsäuren, wie Polystyrolsulfonsäuren und Polyvinylsulfonsäuren. Diese Polycarbon- und -sulfonsäuren können auch Copolymere von Vinylcarbon- und Vinylsulfonsäuren mit anderen polymerisierbaren Monomeren, wie Acrylsäureestern und Styrol, sein.

Das Molekulargewicht der die Polyanionen liefernden Polysäuren beträgt vorzugsweise 1 000 bis 2 000 000, besonders bevorzugt 2 000 bis 500 000. Die Polysäuren oder ihre Alkalisalze sind im Handel erhältlich, z.B. Polystyrolsulfonsäuren und Polyacrylsäuren, oder aber nach bekannten Verfahren herstellbar (siehe z.B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E 20 Makromolekulare Stoffe, Teil 2, (1987), S. 1141 u.f.).

Herstellung der 3,4-Polyethylendioxythiophenlösung:

20 g freie Polystyrolsulfonsäure (M_n ca. 40 000) 21,4 g Kaliumperoxodisulfat und 100 mg Eisen(III)-sulfat werden unter Rühren in 2000 ml Wasser vorgelegt. Unter Rühren werden 8 g 3,4-Ethylendioxythiophen zugegeben. Die Lösung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 100 g Anionenaustauscher und 100 g Kationenaustauscher, beide wasserfeucht, zugegeben und 8 Stunden gerührt.

Die Ionenaustauscher werden durch Filtration entfernt. Es wird eine Lösung mit einem Feststoffgehalt von ca. 1,2 Gew.-% erhalten, die gebrauchsfertig ist.

Neben den genannten Zusätzen kann die Rückseitschicht noch weitere Additive enthalten. In Frage kommen Abstandshalter, beispielsweise Partikel aus Polymethylmethacrylat, die auch mit Wachs umhüllt sein können, um Ein-

fluß auf die Gleiteigenschaften zu nehmen. Ferner Mattierungsmittel, beispielsweise Partikel aus SiO_2 , TiO_2 , Stärke oder Polyacrylnitril, um die Oberflächenrauigkeit zu erhöhen und damit auch beispielsweise eine bestimmte Haptik zu erzielen oder auch die Beschriftbarkeit mit Bleistift zu verbessern. Des weiteren können zugesetzt werden Farbstoffe zur Nuancierung der Weißen, ferner auch Weißtöner. In Frage kommen auch adhäsiv wirksame Substanzen, um die

Splicebarkeit zu verbessern.

Die Vorderseite des Materials kann jeden beliebigen für fotografische Materialien üblichen Aufbau aus lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten und gegebenenfalls weiteren Schichten enthalten.

Vorzugsweise handelt es sich um einen üblichen Schichtaufbau für Colornegativpapier, bei dem auf den Träger in der angegebenen Reihenfolge eine blauempfindliche, gelbkuppelnde, eine grünempfindliche, purpurkuppelnde und eine rot empfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht aufgetragen ist, deren Silberhalogenide insbesondere zu wenigstens 95 Mol-% aus Silberchlorid aufgebaut sind. Die lichtempfindlichen Schichten sind üblicherweise durch Zwischenschichten getrennt. Auf die oberste lichtempfindliche Schicht folgt wenigstens eine Schutzschicht.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform können auch Schichten für Schwarz-Weiß-Papier aufgetragen werden. Eingeschlossen sind sowohl gradationsfeste als auch gradationsvariable Papiere, wobei letztere üblicherweise für den blauen und grünen Spektralbereich sensibilisiert sind. Durch selektive Belichtung im Blau- bzw. Grünbereich kann die Gradation auf den gewünschten Wert eingestellt werden.

Experimenteller Teil

Prüfkriterien

Die Prüfung wurde an einem Colornegativpapier durchgeführt, dessen Träger ein auf beiden Seiten polyethylenbeschichtetes Papier war. Nach Belichtung erfolgte die Verarbeitung (Entwickeln, Bleichfixieren etc.) nach dem Standardverfahren E 92.

Schmutzabweisende Eigenschaften

Prüfmedium war ein stark oxidierter CD92-Entwickler. Dieser wurde mit einer saugfähigen Antragswalze auf das Prüfmaterial aufgetragen. Anschließend wurde die so behandelte Probe mit einer Handbrause abgespült und der Verschmutzungsgrad der Schichtoberfläche visuell beurteilt. Benotungssystem 1-5 entsprechend ansteigender Verschmutzung: Note 1 keine, Note 5 sehr starke Verschmutzung.

Bedruckbarkeit

Die Tests erfolgten mit einem üblichen Nadeldrucker und einem Thermodrucker. Beurteilt wurde das Druckbild vor und nach der Verarbeitung. Benotungssystem 1-5 entsprechend abnehmender Druckdichte: Note 1 höchste, Note 5 geringste Druckdichte.

Antistatische Eigenschaften

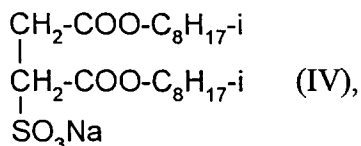
Bestimmt wurde der Oberflächenwiderstand. Verwendet wurden Meßelektroden von 10 cm Länge im Abstand von 1 cm. Angegeben wird der Oberflächenwiderstand pro 1 cm Länge, im folgenden mit $\Omega/\square$ angegeben. Die Proben wurden vorab 24h bei Raumtemperatur (20°C) bei 50 % r.F. konditioniert. Die Messungen wurden vor und nach Verarbeitung der Prüfmuster durchgeführt. Die Entwicklung erfolgte nach dem vorstehend angegebenen Verfahren.

Beispiele

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

Die Rückseite eines beidseitig mit Polyethylen beschichteten Papiers wurde zunächst einer Corona-Bestrahlung unterzogen. Anschließend wurde eine wäßrige Abmischung mit folgenden Rezeptbestandteilen auf die Unterlage aufgetragen:

Eine ca. 59 gew.-%ige wäßrige anionische Dispersion von P-3; Feststoffauftrag 150 mg/m^2 ; die vorstehend beschriebene Poly-(3,4-Ethylendioxy-thiophen)-Polystyrolsulfonsäure-Dispersion, Gesamtfeststoffauftrag 15 mg/m^2 ; eine 50 gew.-%ige wäßrige Lösung der Verbindung I-1, Feststoffauftrag 15 mg/m^2 ; eine 1 gew.-%ige wäßrige Lösung der Verbindung der Formel (IV)



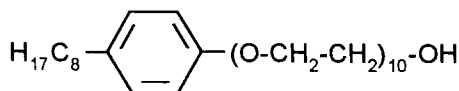
Feststoffauftrag 5 mg/m².

Beispiel 2 (Vergleich)

Wie Beispiel 1, aber ohne Verbindung I-1.

Beispiel 3 (Vergleich)

Wie Beispiel 1, aber mit 30 mg der Verbindung der Formel



pro m² anstelle Verbindung I-1.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

Wie Beispiel 1, aber mit einer 55 gew.-%igen anionischen Dispersion von P-2, Feststoffauftrag 80 mg/m², anstelle des Vinylidenchlorid-acrylsäuremethylesters. Weiterhin wurden die Poly-(3,4-Ethylendioxy-thiophen)-Dispersion gemäß Beispiel 1 mit einem Feststoffauftrag von 8 mg/m², eine 50 gew.-%ige wäßrige Lösung der Verbindung I-1 mit einem Feststoffauftrag von 12 mg/m² und eine 1 gew.-%ige wäßrige Lösung der Verbindung der Formel (IV) mit einem Feststoffauftrag von 5 mg/m² aufgetragen.

Beispiel 5 (erfindungsgemäß)

Wie Beispiel 4, jedoch mit einer 55 gew.-%igen wäßrigen anionischen Dispersion von P-12.

Beispiel 6 (erfindungsgemäß)

Wie Beispiel 4, jedoch mit einer 55 gew.-%igen wäßrigen Dispersion von P-6.

Beispiel 7 (erfindungsgemäß)

Wie Beispiel 4, jedoch mit einer 45 gew.-%igen wäßrigen Dispersion von P-5.

Beispiel 8 (Vergleich)

Wie Beispiel 7, aber ohne den Zusatz von P 5 und Verbindung I-1.

Die Proben der Beispiele wurden unverarbeitet (u) und nach dem Prozeß E 92 verarbeitet (v) geprüft. Folgende Werte wurden bestimmt:

Bsp.	Oberflächenwiderstand in $\Omega/\square$ 20°C / 50 % r.F.		Nadeldruck Note		Thermodruck Note		Verschmutzung
	u	v	u	v	u	v	
1	1×10^{10}	4×10^9	1	2-3	1	1	2
2	5×10^9	7×10^8	1	2-3	1	1	5
3	2×10^9	1×10^{10}	1	3-4	1	1	5
4	4×10^{10}	2×10^{10}	1	3-4	1	1	2
5	2×10^{10}	2×10^{12}	1	2	1	1	4
6	5×10^{10}	4×10^{10}	1	2-3	1	1	3
7	6×10^{10}	2×10^{10}	1	2-3	1	1	2-3
8	1×10^{11}	5×10^{11}	1	4-5	1	1	3

Beispiel 9 (erfindungsgemäß)

Als Schichtträger diene eine biaxial verstreckte Polyesterfolie mit gleichmäßig verteilten, den Träger opakisierenden, kleinsten Hohlräumen (micro-voids). Die Substratschicht, bestehend aus einem Terpolymer von Vinylidenchlorid-Methylacrylat-Itäkonsäure 88/10/2 in Abmischung mit einem kolloidalen Silicagel, spezifische Oberfläche $100 \text{ m}^2/\text{g}$, wurde mit einem Zusatz der Polythiophen-Zubereitung, wie bei Beispiel 1 beschrieben, versehen, wobei der Feststoffauftrag in der Schicht auf $4 \text{ mg}/\text{m}^2$ eingestellt wurde. Auf diese Unterlage wurde anschließend eine wäßrige Abmischung mit folgenden Rezeptbestandteilen aufgetragen:

Eine 59 gew.-%ige wäßrige, anionische Dispersion von P-3, Feststoffauftrag $100 \text{ mg}/\text{m}^2$. Eine Poly-(3.4-Ethylendioxy-thiophen)-Dispersion in der Zubereitung wie bei Probe 1 ausgeführt, Feststoffauftrag $5 \text{ mg}/\text{m}^2$. Eine 50 gew.-%ige wäßrige Lösung der Verbindung gemäß Formel (I-1). Feststoffauftrag in der Schicht $15 \text{ mg}/\text{m}^2$. Eine 1 gew.-%ige wäßrige Lösung der Verbindung gemäß Formel (IV), Feststoffauftrag in der Schicht $5 \text{ mg}/\text{m}^2$.

Beispiel 10 (erfindungsgemäß)

Entspricht Beispiel 9, jedoch wurde die Antistatiksicht ohne Zusatz der Poly-(3.4-ethylendioxy-thiophen)-Dispersion aufgetragen.

Die Ausprüfung der Beispiele 9 und 10 ergab folgendes Ergebnis:

Bsp.	Oberflächenwiderstand in $\Omega/\square$ 20°C / 50 % r.F.		Nadeldruck Note		Anschmutzung Note
	u	v	u	v	
9	4×10^8	2×10^9	1	1-2	2
10	2×10^9	7×10^9	1	1	2

Beispiel 11

Ein mehrschichtiges farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier zunächst nach Corona-Bestrahlung auf die Rückseite eine Antistatik-Beschichtung und dann auf die Vorderseite die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgebracht wurden. Alle Mengenangaben beziehen sich auf 1 m^2 , die Silberhalogenidmenge ist als AgNO_3 angegeben:

1. Schicht (Substratschicht)
0,10 g Gelatine
- 5 2. Schicht (blauempfindliche Schicht)
blauempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid und 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,9 μm) aus
0,50 g AgNO_3 und
1,25 g Gelatine
0,42 g Gelbkuppler Y-1
10 0,18 g Gelbkuppler Y-2
0,50 g Trikresylphosphat (TKP)
0,10 g Stabilisator ST-1
0,70 mg Blausensibilisator S-1
0,30 mg Stabilisator ST-2
15 3. Schicht (Zwischenschicht)
1,10 g Gelatine
0,06 g Oxformfänger O-1
0,06 g Oxformfänger O-2
20 0,12 g TKP
4. Schicht (grünempfindliche Schicht)
grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,47 μm) aus
25 0,40 g AgNO_3 und
0,77 g Gelatine
0,41 g Purpurkuppler M-1
0,06 g Stabilisator ST-3
0,12 g Oxformfänger O-2
30 0,34 g Dibutylphthalat (DBP)
0,70 mg Grünsensibilisator S-2
0,50 mg Stabilisator ST-4
5. Schicht (UV-Schutzschicht)
35 1,15 g Gelatine
0,50 g UV-Absorber UV-1
0,10 g UV-Absorber UV-2
0,03 g Oxformfänger O-1
0,03 g Oxformfänger O-2
40 0,35 g TKP
6. Schicht (rotempfindliche Schicht)
rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,5 μm) aus
45 0,30 g AgNO_3 und
1,00 g Gelatine
0,46 g Blaugrünkuppler C-1
0,46 g TKP
0,03 mg Rotsensibilisator S-3
50 0,60 mg Stabilisator ST-5
7. Schicht (UV-Schutzschicht)
0,35 g Gelatine
0,15 g UV-Absorber UV-1
55 0,03 g UV-Absorber UV-2
0,09 g TKP
8. Schicht (Schutzschicht)
0,90 g Gelatine

EP 0 737 888 A2

0,05 g Weißtöner W-1
0,07 g Polyvinylpyrrolidon
1,20 mg Siliconöl
2,50 mg Polymethylmethacrylatkügelchen (mittlerer Teilchendurchmesser 0,8 µm)
0,30 g Härtungsmittel H-1

Das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial wird durch einen Stufenkeil belichtet. Dabei werden zusätzliche Filter in den Strahlengang der Belichtungseinheit gebracht, so daß der Keil bei einer optischen Dichte von $D = 0,6$ neutral erscheint. Das belichtete Material wird nach folgendem Prozeß verarbeitet:

Schritt	Zeit	Temperatur
Entwickeln	45 sec	35°C
Bleichfixieren	45 sec	35°C
Wässern	90 sec	35°C

Die Verarbeitungsbäder hatten folgende Zusammensetzung:

Farbentwicklerlösung

Tetraethylenglykol	20,0 g
N,N-Diethylhydroxylamin	4,0 g
(N-Ethyl-N-(2-methansulfonamido)ethyl)-4-amino-3-methylbenzol-sulfat	5,0 g
Kaliumsulfid	0,2 g
Kaliumcarbonat	30,0 g
Polymaleinsäureanhydrid	2,5 g
Hydroxyethandiphosphonsäure	0,2 g
Weißtöner (4,4'-Diaminostilben-sulfonsäure-Derivat)	2,0 g
Kaliumbromid	0,02 g

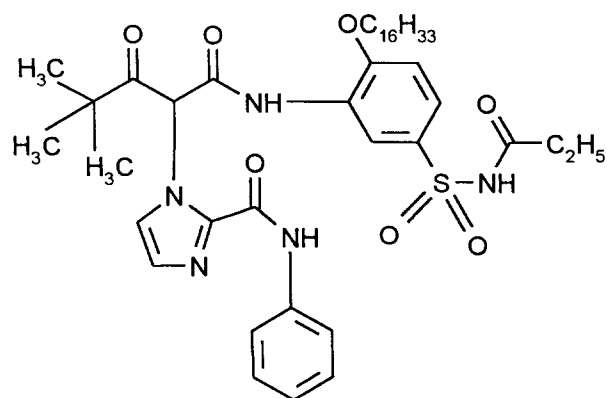
auffüllen mit Wasser auf 1 l; pH-Wert mit KOH oder H_2SO_4 auf 10,2 einstellen.

Bleichfixierbad

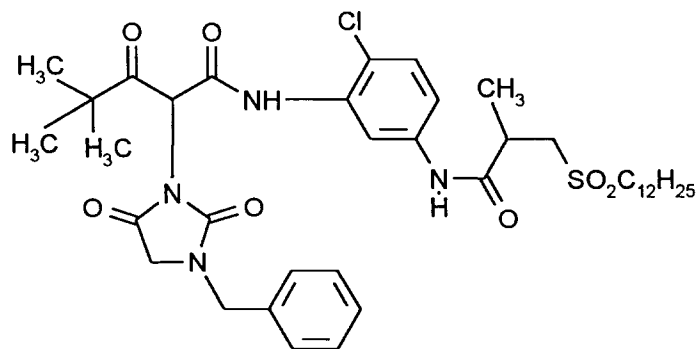
Ammoniumthiosulfat	75,0g
Natriumhydrogensulfid	13,5g
Ethylendiamintetraessigsäure (Eisen-Ammonium-Salz)	45,0g

auffüllen mit Wasser auf 1 l; pH-Wert mit Ammoniak oder Essigsäure auf 6,0 einstellen.

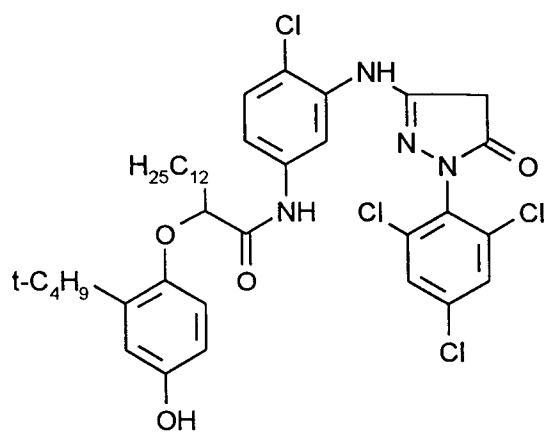
Y-1



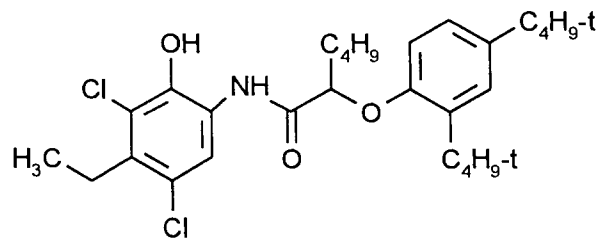
Y-2



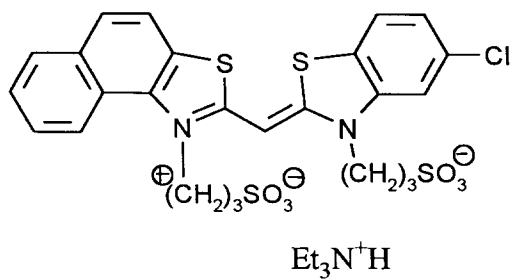
M-1



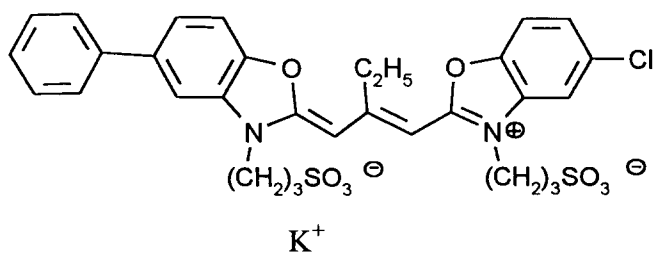
C-1



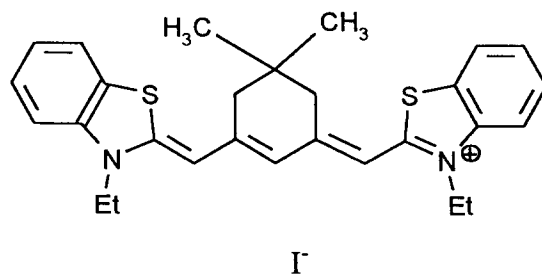
S-1



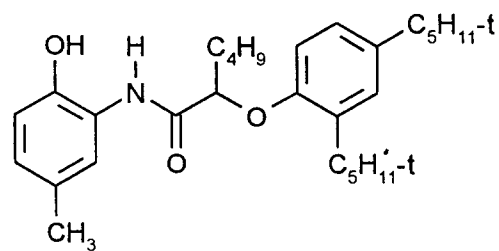
S-2



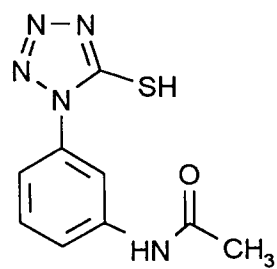
S-3



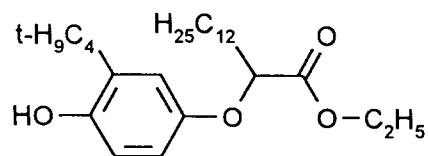
ST-1



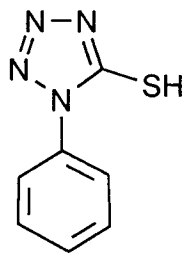
ST-2



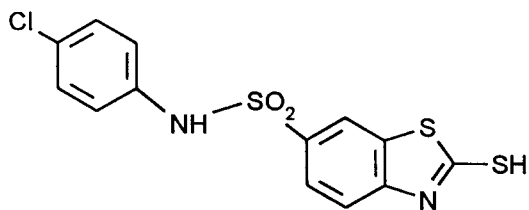
ST-3



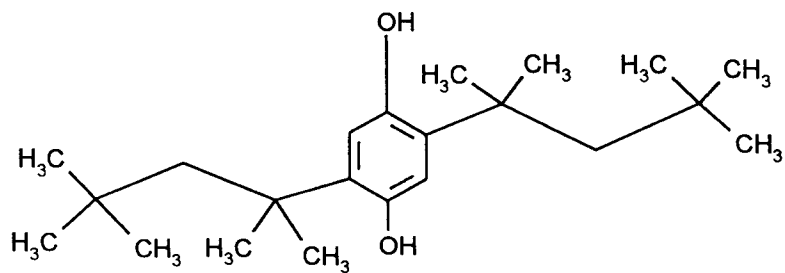
ST-4



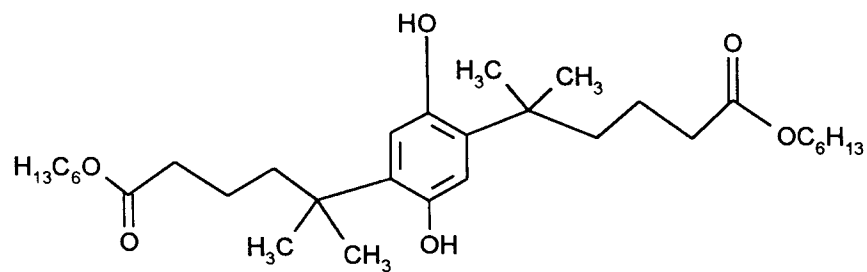
ST-5



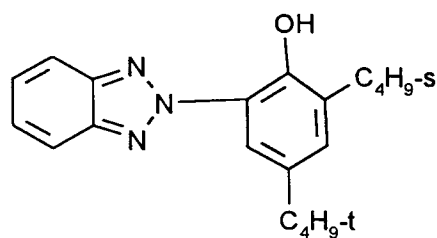
O-1



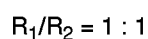
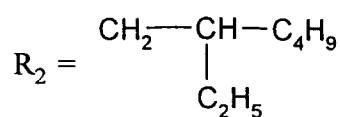
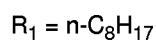
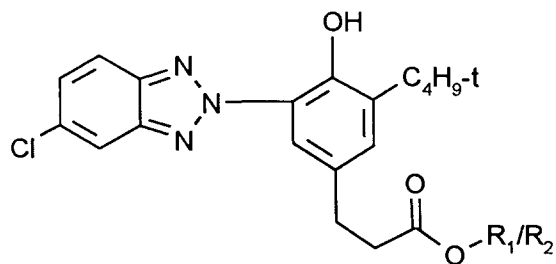
O-2



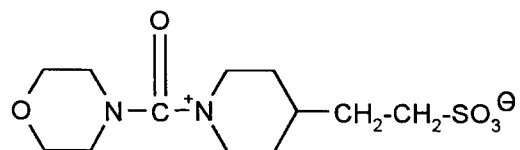
UV-1



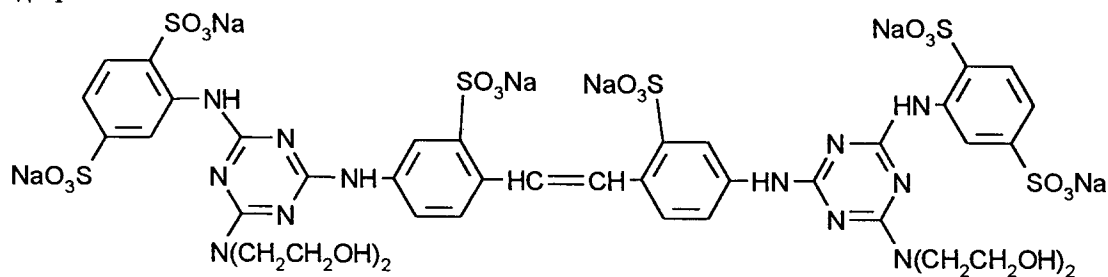
UV-2



H-1



W-1



Beguß der Antistatikschrift

Auf die Rückseite des Materials wurde eine wäßrige Mischung aus folgenden Bestandteilen aufgetragen:

- a) eine 59 gew.-%ige wäßrige anionische Dispersion von P-3; Feststoffauftrag 150 mg/m²;
- b) eine Poly-3,4-ethylendioxythiophen-Polystyrolsulfonsäuredispersion im Verhältnis 1/7; Feststoffauftrag 25 mg/m²;
- c) eine 50 gew.-%ige wäßrige Lösung der Verbindung I-1; Feststoffauftrag 20 mg/m²,

d) eine 1 gew.-%ige wäßrige Lösung der Verbindung IV; Feststoffauftrag 5 mg/m².

Beispiel 12

Wie Beispiel 11, aber ohne a) in der Antistatikschiicht.

Beispiel 13

Wie Beispiel 11, aber mit folgenden Änderungen der Antistatikschiicht:

a) der Feststoffauftrag beträgt nur 100 mg/m².

b) anstelle der Poly-3,4-ethylenedioxythiophen-Polystyrol dispersion wird eine 10 gew.-%ige Lösung von Polystyrol-sulfonsäure eingesetzt; Feststoffauftrag 20 mg/m².

Beispiel 14 (gemäß EP 394 791)

Wie Beispiel 11, aber mit einer Antistatikschiicht folgender Zusammensetzung:

a) eine 50 gew.-%ige wäßrige Dispersion eines Copolymerisates aus 58,0 Mol-% Styrol, 38,5 Mol-% Butadien und 3,5 Mol-% Acrylsäure; Feststoffauftrag 15 mg/m²,

b) eine 20 gew.-%ige wäßrige Dispersion von Octadecenbernsteinsäuremonobenzylester; Feststoffauftrag 85 mg/m²,

c) eine 10 gew.-%ige Lösung von Natriumpolystyrolsulfonat; Feststoffauftrag 45 mg/m²,

d) eine 10 gew.-%ige Lösung der Verbindung IV; Feststoffauftrag 9 mg/m².

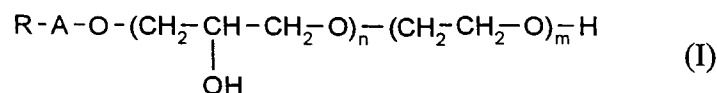
Proben der Beispiele 11 bis 14 wurden unverarbeitet (u) und verarbeitet (v) geprüft:

Bsp.	Oberflächenwiderstand in $\Omega/\square$ 20°C / 50 % r.F.		Nadeldruck Note		Thermodruck Note		Verschmutzung
	u	v	u	v	u	v	
11	1×10^{10}	7×10^{10}	1	1	1	1	2
12	3×10^9	5×10^{10}	1	4-5	1	1	1
13	1×10^{11}	$> 10^{14}$	1	2-3	1	1	2
14	7×10^{10}	$> 10^{14}$	1	4	1	1	1

Patentansprüche

1. Fotografisches Material mit einem Träger, der auf der einen Seite wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschiicht und auf der anderen Seite wenigstens eine Rückseitenschiicht aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß in der wenigstens einen Rückseitenschiicht wenigstens ein Vinylidenchloridcopolymer und wenigstens eine niedermolekulare Glycidolverbindung enthalten ist.
2. Fotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger reflektierend ist.
3. Fotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylidenchloridcopolymer aus 20 bis 95 Mol-% Vinylidenchlorid und 5 bis 80 Mol-% eines oder mehrerer Comonomere besteht.
4. Fotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylidenchloridcopolymer in einer Menge von 10 bis 300 mg/m² eingesetzt wird.

5. Fotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Glycidolverbindung der Formel



entspricht, worin

R ein verzweigter oder unverzweigter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit 5-20 C-Atomen,

A ein unsubstituierter oder substituierter aromatischer Rest,

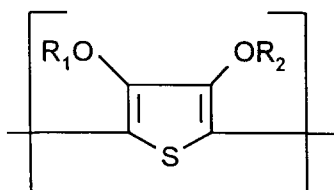
n eine ganze Zahl von 5-15 und

m eine ganze Zahl von 0 bis 5 sind.

6. Fotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Glycidylverbindung in einer Menge von 1 bis 100 mg/m² eingesetzt wird.

7. Fotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Rückseitenschicht zusätzlich wenigstens ein anionisches oder nichtionisches Netzmittel und wenigstens eine antistatisch wirkende Substanz enthält.

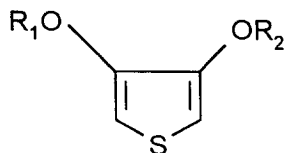
8. Fotografisches Material nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als antistatisch wirkende Substanz wenigstens eine Verbindung der Formel



verwendet wird, worin

R₁ und R₂ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe stehen oder zusammen einen gegebenenfalls substituierten C₁-C₄-Alkylrest, vorzugsweise einen gegebenenfalls durch Alkylgruppen substituierten Methylen-, einen gegebenenfalls durch C₁-C₁₂-Alkyl- oder Phenylgruppen substituierten Ethylen-1,2-Rest, einen Propylen-1,3-Rest oder einen Cyclohexylen-1,2-Rest bilden,

die in Gegenwart von Polyanionen durch oxidative Polymerisation von 3,4-Dialkoxy-thiophenen der Formel



in der

R₁ und R₂ vorstehend angegebene Bedeutung haben,

erhalten wird.