



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 25 671 T2 2006.09.07**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 170 630 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 25 671.5**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 202 408.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **07.07.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.01.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **25.01.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **07.09.2006**

(51) Int Cl.⁸: **G03C 1/91 (2006.01)**
B41M 5/00 (2006.01)

(73) Patentinhaber:

Agfa-Gevaert, Mortsel, BE

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

**Claes, c/o Agfa-Gevaert N.V., Roland, 2640
Mortsel, BE; Van Thillo, c/o Agfa-Gevaert N.V.,
Etienne, 2640 Mortsel, BE**

(54) Bezeichnung: **Verbesserter substrierter Polyesterträger für Bilderzeugungselemente**

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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine verbesserte substrierte Polyesterfolie und solche Polyesterfolie als Träger enthaltende Bilderzeugungsmaterialien.

ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

[0002] Strahlungsempfindliche Materialien auf der Basis von Silberhalogenidchemie kommen bei einer Verschiedenheit von Anwendungen zum Einsatz, z.B. in fotografischen Materialien für allgemeine Amateur- und professionelle Schwarzweißfotografie oder Farbfotografie, für die Aufzeichnung und den Druck von Materialien für die Kinofilmindustrie, und Materialien für die Aufzeichnung und Duplizierung von medizinischen Diagnosebildern. Weitere typische Materialien sind für Mikrografie, zerstörungsfreie Prüfung und die grafische Druckvorstufe entwickelt worden. Bei grafischen Reproduktionsprozessen wird das Originalbild mit Halbtongradation entweder durch ein optisches Mittel im Falle eines Kamerafilms oder durch ein elektronisches Mittel im Falle eines Belichterfilms in einem Rasterverfahren durch eine Sammlung zahlreicher Punkte reproduziert. Außer Kamera- und Belichterfilmen gibt es ebenfalls sogenannte Kontaktfilme, mit denen Rasterbilder reproduziert werden können. Verschiedene fotografische Bereiche, im Besonderen jedoch bei für die grafische Druckvorstufe verwendeten Filmen, streben ständig eine Senkung der Herstellungskosten, eine höhere Deckkraft und Bildschärfe und verringerte Nachfüllungsraten an. Grundsätzlich kann dieser Zweck durch Erniedrigung des Silberverhältnisses und der Stärke der Emulsionsschicht erzielt werden, was impliziert, dass sowohl das Gelatine-Silberhalogenid-Verhältnis als die Stärke der Hilfsschichten zu senken sind, was wiederum auf das Einstellen eines niedrigen Gelatineverhältnisses hinausläuft. Diese Tendenz zu niedrigen Silber- und Gelatineverhältnissen kann aber zu ernsthaften Problemen führen, wie im Nachstehenden erläutert wird.

[0003] Grafische fotografische Materialien werden in der Regel auf einen Polyesterträger aufgetragen. Der in der fotografischen Industrie am häufigsten verwendete Polyesterträger ist ein Polyethylenterephthalatträger. Eine tadellose Haftung hydrophiler Schichten wie fotografischer lichtempfindlicher Emulsionsschichten an formbeständigen Polyesterfilmträgern, d.h. biaxial gestreckten Heißklebepolyesterfolien, wird wie schon seit langer Zeit bekannt durch Verwendung verschiedener Zwischenschichten zwischen dem Träger und der (den) lichtempfindlichen Emulsionsschicht(en) erreicht. In den meisten Fällen werden zwei Zwischenschichten benötigt. Eine erste, als Haftschrift oder Grundierschicht oder Harzhaftschrift oder Latexhaftschrift bekannte Zwischenschicht weist eine gute Haftung an der Polyesterfolie auf und wartet zudem mit guten Kennzeichen bezüglich der Haftung an der zweiten, als "Gelatinehaftschrift" bekannten Schicht auf. Die zweite Schicht ist hauptsächlich aus einem hydrophilen Kolloid wie Gelatine zusammengesetzt. Eines einheitlichen Terminologiegebrauchs halber wird im Nachstehenden die erste oben definierte Zwischenschicht als Latexhaftschrift und die zweite Zwischenschicht als Gelatinehaftschrift bezeichnet.

[0004] Üblicherweise wird der Gelatinehaftschrift eine gewisse Menge eines Abstandshalters zugesetzt, damit der Schichtoberfläche eine gewisse Rauheit verliehen wird. Ohne solchen Abstandshalter sind ein mühsames Abwickeln der Folie und später ein mühsames Aufwickeln der gebrauchsfertigen Polyesterfolie zu erwarten. Zweckmäßige Abstandshalter müssen eine gewisse minimale mittlere Teilchengröße aufweisen, vorzugsweise etwa 3 µm. Im Falle einer sehr dünnen Emulsionsschicht wird aber die Spitze der Abstandshalterteilchen durch die Oberfläche der Emulsionsschicht hindurch stechen. Bei Belichtung und Entwicklung der Emulsionsschicht wird jedes durch die Schichtoberfläche stechende Abstandshalterteilchen eine örtlich begrenzte Unterbrechung der Schwarzdichte des entwickelten Silbers hervorrufen. Bei Prüfung im Durchlicht ist dabei dann der sogenannte „Stippen“-Effekt zu sehen. Das Problem kann durch Erniedrigung der Abstandshaltermenge oder Verwendung eines Abstandshalters mit niedrigerer Teilchengröße erleichtert werden. Allerdings werden solche Maßnahmen wiederum das Abwickeln und Aufwickeln sicherlich erschweren. Schwarzdichten, abgesehen von mit entwickeltem Silber erhaltener Schwarzdichte, können ebenfalls durch Verwendung von in einer Haftzusammensetzung dispergiertem und je nach Teilchengröße gegebenenfalls als Abstandshalter wirkendem Russ erhalten werden, wie in US-A 4 731 278 beschrieben. Dies lässt sich aus US-A 3 615 557 ersehen, deren Lehre beschreibt, dass in fotografischen Filmen mit biaxial ausgerichteten Polyesterfilmträgern verschiedene Pigmente und Farbstoffe für verschiedene Zwecke verwendet werden können, wobei die Träger als Haftsubstrate für Zeichenfolien dünne Schichten aus einem bestimmten dreikomponentigen Copolymer enthalten, die die Haftigenschaften beim haftend Anbringen auf einer hydrophoben Polyesteroberfläche wie einer Polyethylenterephthalatoberfläche fördern.

[0005] Eine weitere Methode zum Erhalten von Schwarzdichten, die zur Schwarzdichte unterschiedlich sind,

die mit entwickeltem Silber als übliche Schwarzdichtequelle erhalten wird, besteht darin, gefärbte Farbstoffgemische, z.B. ein Gemisch aus einem Cyanfarbstoff, einem Magentafarbstoff und einem Gelbfarbstoff, herzustellen, wie beschrieben in EP-A 0 579 299.

[0006] Es besteht also ein Bedarf an einer Lösung, die es erlaubt, den Stippen-Effekt zu vermeiden und zugleich die günstigen Eigenschaften der Verwendung des Abstandshalters zu erhalten.

AUFGABEN DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Polyesterträger ohne Abwickel- und Aufwickelprobleme bereitzustellen.

[0008] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Bilderzeugungselemente, wie ein fotografisches Material, ohne Stippen-Effekt nach der Entwicklung bereitzustellen.

KURZE DARSTELLUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0009] Gelöst werden die oben erwähnten Aufgaben durch eine Polyesterfolie mit einer Oberseite und Unterseite, wobei die Oberseite der Reihe nach (a) eine Latexhaftschrift und (b) eine Gelatinehaftschrift enthält, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine der Haftschriften (a) und (b) einen schwarzen, vorzugsweise in die Gelatinehaftschrift (b) eingearbeiteten Abstandshalter enthält, wobei der Abstandshalter aus mit einem Gemisch aus einem oder mehreren Cyan-, Magenta- und Gelbfarbstoffen beladenen hydrophoben polymeren Teilchen besteht, wobei die Farbstoffe in solchem Verhältnis zueinander verwendet werden, dass Schwarz erhalten wird. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Polyesterfolie an ihrer Rückseite mit einer elektrisch leitenden Latexhaftschrift (c) und einer gelatineartigen Lichthofschutzschicht (d) beschichtet.

[0010] Die erfindungsgemäße Polyesterfolie kann in vorteilhafter Weise als Träger für eine Verschiedenheit von Bilderzeugungssystemen, wie ein fotografisches Material, ein (foto)thermografisches Material und ein Tintenstrahlmaterial aufnehmendes Material, verwendet werden. Weitere Vorteile und Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden aus der nachstehenden Beschreibung ersichtlich.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0011] Die verschiedenen Elemente, die die vorliegende Erfindung kennzeichnen, werden im Nachstehenden im Einzelnen erläutert.

– schwarzer Abstandshalter

[0012] Das wesentliche Kennzeichen der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines schwarzen Abstandshalters in einer der Haftschriften, ganz besonders bevorzugt in der Gelatinehaftschrift (b), wobei der schwarze Abstandshalter aus hydrophoben polymeren Teilchen oder Perlen zusammengesetzt ist, die mit einem Gemisch aus hydrophoben Cyan-, Magenta- und Gelbfarbstoffen beladen sind, die in solchem Verhältnis zueinander verwendet werden, dass die Abstandshalterteilchen schwarz aussehen.

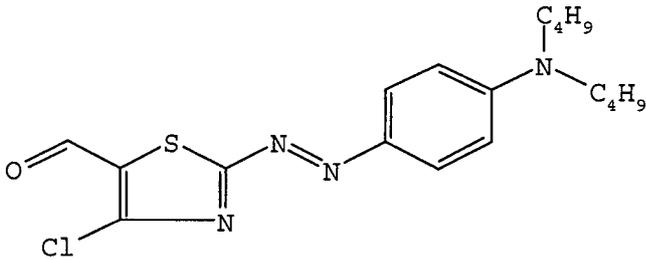
[0013] Methoden, um hydrophobe Ingredienzien, wie hydrophobe Farbstoffe, Weißmacher und Farbkuppler, in geeigneter Art und Weise mit hydrophoben polymeren Teilchen zu kombinieren, sind z.B. in US-P 4 230 716, US-P 4 214 047, US-P 4 247 627, US-P 4 304 769 und GB 1 504 949 beschrieben.

[0014] Ein besonders bevorzugtes Verfahren zur Anwendung in der vorliegenden Erfindung wird in EP 483 416 offenbart. Dieses verbesserte Verfahren zur Anfertigung wässriger Dispersionen aus mit zumindest einer hydrophoben Verbindung beladenen hydrophoben polymeren Teilchen umfasst folgende Schritte:

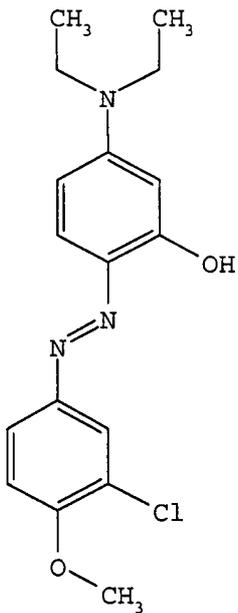
- Auflösen der hydrophoben Verbindung in einem wasserunmischbaren Lösungsmittel,
- Dispergieren der so erhaltenen Lösung in einem wässrigen Medium,
- Vermischen der erhaltenen Dispersion mit einer Dispersion hydrophober Teilchen in einem anderen wässrigen Medium,
- Rühren des so erhaltenen Gemisches, damit sich die hydrophobe Verbindung mit den hydrophoben polymeren Teilchen vermischen kann, und
- Abdampfen des wasserunmischbaren Lösungsmittels.

[0015] In der Praxis kann irgendwelche der zahlreichen Kombinationen aus hydrophoben Cyanfarbstoffen,

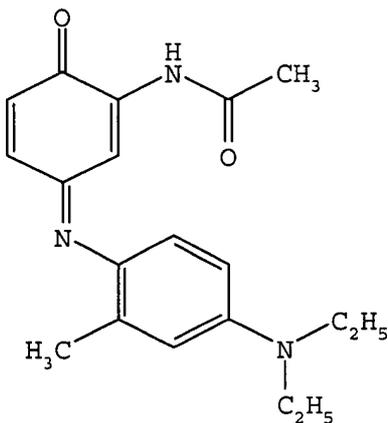
Magentafarbstoffen und Gelbfarbstoffen verwendet werden, vorausgesetzt, die Farbstoffe können in einem geeigneten Verhältnis kombiniert werden, um die schwarzen polymeren Teilchen zu erhalten. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird eine Kombination aus folgenden Farbstoffen verwendet:



Magentafarbstoff (m1)



Gelbfarbstoff (y1)



Cyanfarbstoff (c1)

[0016] Bevorzugte beladbare Polymerteilchen sind u.a. Homopolymere oder Copolymere von Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Salze und Ester, Polystyrol, ein Copolymerisat aus Ethylacrylat und Stearylmetacrylat, ein Copolymerisat aus Methacrylsäure, Methylmethacrylat und Stearylmetacrylat und die in den oben erwähnten US 4 614 708 und US 4 861 808 beschriebenen Polymere.

[0017] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird als beladbarer Abstandhalter Poly(methylmethacrylat) (PMMA) verwendet.

– Zusammensetzung der auf die Polyesterfolie aufgetragenen Schichten (a) bis (d)

[0018] Ein wesentlicher Bestandteil der Latexhaftschrift (a) ist ein haftvermittelnder Latex. Eine für diesen Zweck bevorzugte Klasse von Latexpolymeren sind carboxylhaltige Vinylidenchloridcopolymere. Typische Beispiele für solche Polymere sind (1) Copolymere aus Vinylidenchlorid und einer ungesättigten Carbonsäure wie Acrylsäure oder Methacrylsäure, (2) Copolymere aus Vinylidenchlorid und einem Halbester einer ungesättigten Carbonsäure wie dem Monomethylester von Itakonsäure, (3) Terpolymere aus Vinylidenchlorid, Itakonsäure und einem Alkylacrylat oder Alkylmethacrylat wie Ethylacrylat oder Methylmethacrylat und (4) Terpolymere aus Vinylidenchlorid, Acrylnitril oder Methacrylnitril und einer ungesättigten Carbonsäure wie Acrylsäure oder Methacrylsäure.

[0019] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Latexpolymer ein Copolymer aus Vinylidenchlorid, Methylacrylat und Itakonsäure (88%/10%/2%). Dieses Copolymer wird unter Verwendung von 0,5% MERSOLAT H (Warenzeichen von Bayer AG) als Emulgierungsmittel durch Emulsionspolymerisation hergestellt. Zum Erzielen einer guten Lagerbeständigkeit muss dem Latex ein zusätzliches Tensid, ein sogenannter Nachstabilisator, zugesetzt werden. Eine hervorragende Lagerbeständigkeit wird durch Zugabe von 4% ULTRAVON W, Warenzeichen von Ciba-Geigy, erzielt.

[0020] Fernerhin kann der Gießlösung der Latexhaftschrift vorzugsweise ebenfalls kolloidale Kieselsäure als Bindemittel zugesetzt werden. Eine bevorzugte Verbindung ist KIESELSOL 100F (Warenzeichen von Bayer AG) mit einer mittleren Teilchengröße zwischen 25 und 30 nm. Das Verhältnis der Latexmenge zur Kieselsäuremenge beträgt vorzugsweise etwa 80/20.

[0021] Die Trockenschichtstärke der Latexhaftschrift beträgt vorzugsweise zwischen etwa 0,1 mm.

[0022] Der schwarze Abstandshalter kann zwar in der Latexhaftschrift enthalten sein, wird aber besonders bevorzugt in die hiernach beschriebene Gelatinehaftschrift eingearbeitet.

[0023] Die Gelatinehaftschrift (b) wird auf die Latexhaftschrift (a) angebracht. Außer dem Abstandshalter enthält die Gelatinehaftschrift (b) vorzugsweise ein Gemisch aus Gelatine und kolloidaler Kiesel-Säure. Eine bevorzugte Verbindung ist auch hier KIESELSOL 300F (Warenzeichen von Bayer AG). Rissbildung in der getrockneten Schicht infolge übermäßigen Schrumpfens der Schicht während der Trocknung kann durch Verwendung einer Weichmacherverbindung verhütet werden. Weichmacher sind den Fachleuten allgemein bekannt. Für diesen Zweck nutzbare Substanzen sind niedermolekulare Verbindungen (z.B. Acetamid, Glycerin) und polymere Latices (z.B. Polyethylacrylat, Poly-n.-butylacrylat). Die Gelatinehaftschrift kann ferner ein oder mehrere Tenside enthalten. Nutzbare Tenside sind u.a. ULTRAVON™ W, ein Arylsulfonat von CIBA-GEIGY, und ARKOPAL™ N060 (vorher HOSTAPAL™ W), ein Nonylphenylpolyethylenglycol von HOECHST.

[0024] Die Stärke der Gelatinehaftschrift liegt vorzugsweise zwischen 0,1 und 1 µm.

[0025] In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Polyesterfolie ferner an ihrer Rückseite mit einer zweiten Latexhaftschrift (c) beschichtet. Diese Latexhaftschrift weist vorzugsweise eine ähnliche Zusammensetzung wie die Latexhaftschrift (a) auf der Oberseite auf. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält diese Schicht aber ein leitendes Polymer, das die Schicht antistatisch macht. Die Art dieser leitenden Verbindung wird nun im Einzelnen erläutert.

[0026] Eine solche Verbindung, in der Regel ein Polymer, kann ionenleitend oder elektrisch leitend sein.

[0027] Allerdings bleibt die Leitfähigkeit einer ionisch leitfähige Polymere enthaltenden antistatischen Schicht sogar nach Vernetzung noch feuchtigkeitsbedingt. Aus diesem Grund sind konjugierte Polymere mit elektronischer Leitfähigkeit entwickelt worden. Substanzen mit elektronischer Leitfähigkeit anstelle ionischer Leitfähigkeit kennzeichnen sich durch eine nicht durch Feuchtigkeit bedingte Leitfähigkeit und eignen sich besonders zum Einsatz bei der Herstellung antistatischer Schichten mit permanenter und reproduzierbarer Leitfähigkeit.

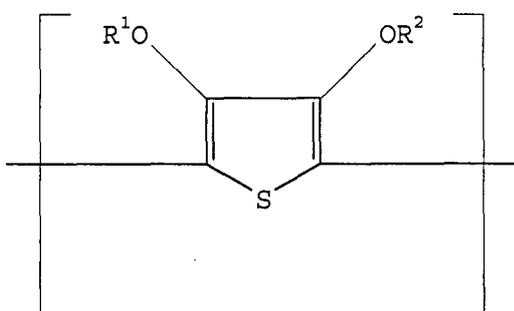
[0028] Viele der bekannten elektronisch leitfähigen Polymere sind stark gefärbt, wodurch sie sich weniger eignen zum Einsatz in fotografischen Materialien, allerdings sind bestimmte davon der Gruppe der Polyarenmethylenide, z.B. Polythiophene und Polyisothionaphthen, lichtdurchlässig ohne störende Färbung, zumindest wenn sie in dünnen Schichten eingebettet sind. Deshalb sind Polythiophen-Derivate ein bevorzugter Typ von leitfähigen Verbindungen zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung.

[0029] Die Herstellung von leitfähigen Polythiophenen ist in im eingangs genannten Buch "Science and Applications of Conducting Polymers", S. 92, erwähnter Herstellungsliteratur beschrieben.

[0030] Aus ökologischen Gründen soll fernerhin der Auftrag von antistatischen Schichten sofern möglich aus wässrigen Lösungen erfolgen und soll dabei die Menge an organischen Lösungsmitteln möglichst viel beschränkt werden. Die Herstellung von antistatischen Schichten aus wässrigen Gießzusammensetzungen, bei denen es sich um Dispersionen von Polythiophenen in Gegenwart von Polyanionen handelt, ist in EP 0 440 957 beschrieben. Dank der Anwesenheit des Polyanions wird die Polythiophenverbindung in Dispersion gehalten.

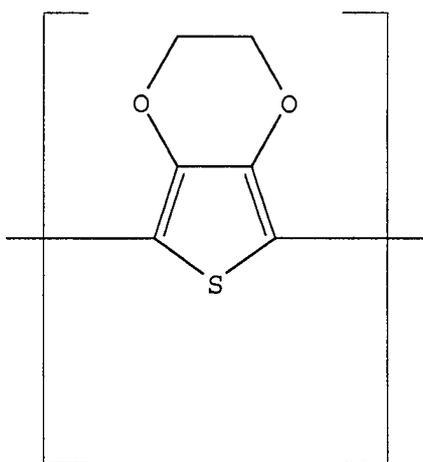
[0031] Vorzugsweise enthält das Polythiophen mit zumindest einer Alkoxygruppe oder einer $-O(CH_2CH_2O)_nCH_3$ -Gruppe substituierte Thiophenkeime, wobei n eine Zahl von 1 bis 4 ist, oder ganz besonders bevorzugt Thiophenkeime, bei denen über zwei Sauerstoffatome ein Ringschluss zu einer gegebenenfalls substituierten Alkylengruppe erhalten ist.

[0032] Bevorzugte Polythiophene zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung enthalten Struktureinheiten entsprechend der folgenden allgemeinen Formel:



in der R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine C_{1-4} -Alkylgruppe oder zusammen eine gegebenenfalls substituierte C_{1-4} -Alkylengruppe oder eine Cycloalkylengruppe, vorzugsweise eine Ethylengruppe, eine gegebenenfalls alkylsubstituierte Methylengruppe, eine gegebenenfalls C_{1-12} -alkyl- oder phenylsubstituierte 1,2-Ethylengruppe, eine 1,3-Propylengruppe oder eine 1,2-Cyclohexylengruppe bedeuten.

[0033] Ganz besonders bevorzugt wird Poly-(3,4-ethyldioxythiophen) (PEDT) der folgenden Formel:



[0034] Die Herstellung des Polythiophens und von wässrigen, Polythiophen und polymere Polyanionverbindungen enthaltenden Dispersionen, die das obige Polythiophen enthalten, ist in der obenerwähnten EP 0 440 957 beschrieben.

[0035] Geeignete polymere Polyanionverbindungen, die benötigt werden, um die Polythiophene in Dispersion zu halten, sind Säurepolymere in freier saurer oder neutralisierter Form. Die Säurepolymere sind vorzugsweise polymere Sulfonsäuren. Beispiele für solche polymeren Säuren sind Polymere mit Vinylsulfonsäure und Styrolsulfonsäure oder Gemischen derselben.

[0036] Der Gehalt an anionischen Gruppen in den anionischen sauren Polymeren, die in Kombination mit

dem dispergierten Polythiophenpolymer benutzt werden, beträgt vorzugsweise mehr als 2 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Verbindungen, damit der Dispersion eine ausreichende Stabilität verliehen wird. Geeignete Säurepolymere oder entsprechende Salze sind z.B. in DE-A 2 541 230, DE-A 2 541 274, DE-A 2 835 856, EP-A 14 921, EP-A 69 671, EP-A 130 115, US-P 4 147 550, US-P 4 388 403 und US-P 5 006 451 beschrieben.

[0037] Das Gewichtsverhältnis des Polythiophenpolymers zu der (den) polymeren Polyanionverbindung(en) kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, liegt vorzugsweise aber zwischen etwa 50/50 und 15/85. Ein ganz besonders bevorzugtes polymeres Polyanion zur Verwendung in Kombination mit dem Polythiophen-Derivat, z.B. PEDT, ist Polystyrolsulfonat (PSS).

[0038] Die Trockenschichtstärke der leitfähigen Latexhaftschrift (c) beträgt vorzugsweise etwa 0,1 mm.

[0039] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Polyesterfolie ferner auf ihrer Rückseite eine auf die zweite Haftschrift (c) aufgetragene gelatinöse Lichthofschuttschicht (d). Außer dem Lichthofschuttschichtfarbstoff enthält die Gießzusammensetzung in der Regel Gelatine, ein Mattiermittel und Tenside.

[0040] Die Anwesenheit eines Lichthofschuttschichtfarbstoffes ist vorteilhaft bei Verwendung der substrierten Polyesterfolie als Träger für ein strahlungsempfindliches Element. Lichthofschuttschichtfarbstoffe verbessern ja die Bildschärfe, indem sie die aufwärtse Reflexion von Licht durch den Träger in die Emulsionsschicht verringern. Als nutzbare Farbstoffe, die im sichtbaren Spektralbereich absorbieren, sind die in US 2 697 037 erwähnten gefärbten Pigmente, die in US 2 274 782 erwähnten Pyrazonoloxonolfarbstoffe, die in US 3 432 207 erwähnten Styrylfarbstoffe und Butadienylfarbstoffe, die in US 2 956 879 erwähnten Diarylazofarbstoffe, die in US 2 527 583 erwähnten Merocyaninfarbstoffe, die in US 3 486 897, US 3 652 284 und US 3 718 472 erwähnten Merocyaninfarbstoffe und Oxonolfarbstoffe und die in US 3 976 661 erwähnten Enaminhemioxonolfarbstoffe zu nennen. Im roten Spektralbereich absorbierende Farbstoffe des Di- oder Triphenylmethan-Typs, von denen bestimmte eine elektronenanziehende Gruppe tragen, sind beschrieben in z.B. GB 769 749, US 2 282 890, DE 1 038 395, FR 2 234 585, JP-A-59-228250, US 2 252 052 und in A. Guyot, Compt. Rend., Band 114 (1970), S. 1120. Bestimmte der darin beschriebenen Verbindungen enthalten eine oder mehrere wasserlöslich machende Gruppen.

[0041] Es kann vorteilhaft sein, Lichthofschuttschichtfarbstoffe zu verwenden, die unter normalen Beschichtungsbedingungen nicht diffusionsfähig sind und nur unter alkalischen Entwicklungsbedingungen diffusionsfähig werden und/oder sich entfärben. Solche Farbstoffe können als Dispersionen oder sogenannte mikrokristalline Festteilchen verwendet werden. Derartige nicht-diffusionsfähige oder schwer diffusionsfähige Farbstoffe sind beschrieben in z.B. US 4 092 168, EP 274 723, EP 276 566, EP 294 461, EP 299 435, GB 1 563 809, EP 015 601, US 4 857 446, JP-A 02-259752, JP-A 02-264247, EP 582 753 und EP 587229.

[0042] Die Auswahl der Farbe des Lichthofschuttschichtfarbstoffes richtet sich nach der spektralen Empfindlichkeitsverteilung des strahlungsempfindlichen Elements, für das die substrierte Polyesterfolie als Träger dienen wird. Ist dieses strahlungsempfindliche Element zum Beispiel ein für den Rotbereich sensibilisierter fotografischer Film, z.B. ein grafischer Belichtertfilm, so wird ein blauer Lichthofschuttschichtfarbstoff verwendet.

[0043] Die Trockenschichtstärke der gelatinösen Lichthofschuttschicht liegt vorzugsweise zwischen 0,5 und 4 µm.

- Herstellung der substrierten Polyesterfolie

[0044] Die Schichten (a) und (b) und die eventuellen Schichten (c) und (d) können nach einer beliebigen bekannten Beschichtungstechnik, wie Tauchbeschichtung, Luftrakelbeschichtung, Kaskadenbeschichtung, Vorchangbeschichtung und Extrusionsbeschichtung, auf die Folie aufgetragen werden.

[0045] In der besonders bevorzugten Ausführungsform, in der alle vier Schichten (a) bis (d) verwendet werden, werden diese Schichten "on line" in einem Fortlaufbeschichtungsverfahren im Herstellungssaal des Polyesters selbst auf die Folie aufgetragen. Geschmolzener Polyester wird extrudiert und längsverstreckt. Anschließend werden die erste Latexhaftschrift (a) auf die Oberseite und die zweite, gegebenenfalls leitfähige Latexhaftschrift (b) auf die Rückseite angebracht. Danach wird der substrierte Polyester querverstreckt. Die Schicht (b), die gegebenenfalls den schwarzen Abstandhalter enthält, wird auf die Oberseite angebracht und schließlich wird die gelatinöse Lichthofschuttschicht (d) auf die Rückschicht aufgetragen.

– Bilderzeugungssysteme, die die substrierte Polyesterfolie als Träger enthalten

(a) Träger für ein fotografisches Material

[0046] Die wichtigste Anwendung der erfindungsgemäßen substrierten Polyesterfolie ist deren Einsatz als Träger eines herkömmlichen fotografischen Silberhalogenidmaterials.

[0047] Es wird ausdrücklich angegeben, dass ein solches fotografisches Material innerhalb des Schutzbereichs der vorliegenden Erfindung fällt.

[0048] In dieser Anwendung beschichtet man die Gelatinehaftschrift (b) der Polyesterfolie mit einer oder mehreren Silberhalogenid-Emulsionsschichten und einer oder mehreren Schutzschichten.

[0049] Die Halogenidzusammensetzung der erfindungsgemäß benutzten Silberhalogenidemulsionen ist nicht spezifisch beschränkt und kann eine beliebige Zusammensetzung aus der Gruppe bestehend aus z.B. Silberchlorid, Silberbromid, Silberiodid, Silberchloridbromid, Silberbromidiodid und Silberchloridbromidiodid sein. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das fotografische Material aber ein grafisches Material, ganz besonders bevorzugt ein grafisches Aufzeichnungsmaterial, das definitionsgemäß für die Aufzeichnung von Rasterbildern, Stricharbeit und/oder Text, die elektronisch in einem Belichter oder Abtaster abgespeichert sind, geeignet ist. Für grafische Aufzeichnungsmaterialien benutzt man vorzugsweise Emulsionen, die Chlorid in größter Menge, vorzugsweise zwischen 50 mol-% und 95 mol-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 60 mol-% und 89 mol-%, eine niedrige Menge Iodid und als Restmenge Halogenid Bromid enthalten.

[0050] Die Herstellung der fotografischen Emulsion(en) kann aus löslichen Silbersalzen und löslichen Halogeniden nach verschiedenen Verfahren erfolgen, wie z.B. von P. Glafkidès in "Chimie et Physique Photographiques", Paul Montel, Paris (1967), von G.F. Duffin in "Photographic Emulsion Chemistry", The Focal Press, London (1966), und von V.L. Zelikman et al in "Making and Coating Photographic Emulsion", The Focal Press, London (1966), beschrieben. Sie können durch Vermischen der Halogenid- und Silberlösungen unter teilweise oder völlig gesteuerten Bedingungen von Temperatur, Verhältnissen, Reihenfolge der Zugabe und Zugabebe-
geschwindigkeit hergestellt werden. Das Fällen des Silberhalogenids kann nach dem Einzeleinlaufverfahren, dem Doppeleinlaufverfahren, dem Konversionsverfahren oder einer Abwechslung dieser verschiedenen Verfahren vorgenommen werden.

[0051] Die Silberhalogenidemulsionen können mit verschiedenen Metallsalzen oder Metallkomplexen wie Rhodium- und Iridium-Dotiermitteln dotiert werden.

[0052] Die Emulsion kann nach den üblichen Verfahren, z.B. durch Dialyse, Ausflockung und Redispergierung, oder Ultrafiltration, entsalzt werden.

[0053] Die lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionen sind vorzugsweise chemisch sensibilisiert, wie z.B. beschrieben im obengenannten "Chimie et Physique Photographique" von P. Glafkidès, im obengenannten "Photographic Emulsion Chemistry" von G.F. Duffin, im obengenannten "Making and Coating Photographic Emulsion" von V.L. Zelikman et al, und in "Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden", herausgegeben von H. Frieser und veröffentlicht von der "Akademischen Verlagsgesellschaft" (1968). Wie in dieser Literatur beschrieben, kann die chemische Sensibilisierung dadurch durchgeführt werden, dass die Reifung in Gegenwart von kleinen Mengen schwefelhaltiger Verbindungen, z.B. Thiosulfat, Thiocyanat, Thioharnstoffe, Sulfite, Mercaptoverbindungen und Rhodamine, stattfindet. Die Emulsionen können ebenfalls mit Gold-Schwefel-Reifungsstoffen, Gold-Selen-Reifungsstoffen oder mit Hilfe von Reduktionsmitteln, z.B. Zinnverbindungen, wie beschrieben in GB 789 823, Amininen, Hydrazin-Derivaten, Formamidinsulfinsäuren und Silanverbindungen sensibilisiert werden. Die chemische Sensibilisierung kann ebenfalls mit kleinen Mengen Ir, Rh, Ru, Pb, Cd, Hg, Tl, Pd, Pt oder Au erzielt werden. Man kann eines dieser chemischen Sensibilisierungsverfahren oder eine Kombination davon benutzen.

[0054] Die lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionen können mit geeigneten Farbstoffen wie den von F.M. Hamer in "The Cyanine Dyes and Related Compounds", 1964, John Wiley & Sons, beschriebenen spektral sensibilisiert werden. Zu den für spektrale Sensibilisierung geeigneten Farbstoffen zählen Cyaninfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Cyaninkomplexfarbstoffe, Merocyaninkomplexfarbstoffe, Hemicyaninfarbstoffe, Styrylfarbstoffe und Hemioxonolfarbstoffe. Zu den Cyaninfarbstoffen, Merocyaninfarbstoffen und Merocyaninkomplexfarbstoffen gehörende Farbstoffe sind besonders wertvoll.

[0055] Die erfindungsgemäß benutzte(n) Silberhalogenidemulsion(en) kann (können) Verbindungen enthalten, die Schleierbildung verhindern oder die fotografischen Eigenschaften während der Anfertigung, Aufbewahrung oder fotografischen Verarbeitung fotografischer Elemente stabilisieren. Viele bekannte Verbindungen können als Schleierschutzmittel oder Stabilisator der Silberhalogenidemulsion zugesetzt werden. Geeignete Beispiele sind in Research Disclosure, Aufsatz 36544, September 1994, Kapitel VII, beschrieben.

[0056] Außer dem Silberhalogenid ist ein weiterer wesentlicher Bestandteil einer lichtempfindlichen Emulsionsschicht das Bindemittel. Das Bindemittel ist ein hydrophiles Kolloid, vorzugsweise Gelatine. Gelatine kann allerdings teilweise oder ganz durch synthetische, halbsynthetische oder natürliche Polymere ersetzt werden. Synthetische Ersatzstoffe für Gelatine sind z.B. Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Polyvinylimidazol, Polyvinylpyrazol, Polyacrylamid, Polyacrylsäure und deren Derivate, insbesondere deren Copolymere. Natürliche Ersatzstoffe für Gelatine sind z.B. andere Proteine wie Zein, Albumin und Casein, Cellulose, Saccharide, Stärke und Alginate. Halbsynthetische Ersatzstoffe für Gelatine sind in der Regel modifizierte natürliche Produkte wie z.B. Gelatine-Derivate, die durch Umwandlung von Gelatine mit Alkylierungs- oder Acylierungsmitteln oder durch Pfropfung von polymerisierbaren Monomeren auf Gelatine erhalten werden, und Cellulose-Derivate wie Hydroxyalkylcellulose, Carboxymethylcellulose, Phthaloylcellulose und Cellulosesulfate.

[0057] Das Härten der Bindemittel des fotografischen Elements, insbesondere bei Verwendung von Gelatine als Bindemittel, kann mit geeigneten Härtern erfolgen, wie solchen des Epoxid-Typs, des Ethylenimin-Typs, des Vinylsulfon-Typs, wie z.B. 1,3-Vinylsulfonyl-2-propanol, Chromsalzen, wie z.B. Chromacetat und Chromalaun, Aldehyden, wie z.B. Formaldehyd, Glyoxal und Glutaraldehyd, N-Methylolverbindungen, wie z.B. Dimethylolharnstoff und Methyloldimethylhydantoin, Dioxan-Derivaten, z.B. 2,3-Dihydroxydioxan, aktiven Vinylverbindungen, z.B. 1,3,5-Triacryloylhexahydro-s-triazin, aktiven Halogenverbindungen, wie z.B. 2,4-Dichlor-6-hydroxy-s-triazin, und Mucohalogensäuren, wie z.B. Mucochlorsäure und Mucophenoxychlorsäure. Diese Härter können allein oder kombiniert eingesetzt werden. Die Bindemittel können ebenfalls mit Schnellhärttern wie Carbamoylpyridiniumsalzen der in US 4 063 952 beschriebenen Art gehärtet werden.

[0058] Ferner können im erfindungsgemäßen fotografischen Material verschiedene Arten von Tensiden und Gleitmitteln in der fotografischen Emulsionsschicht oder in einer anderen hydrophilen Kolloidschicht enthalten sein. Geeignete Tenside und Gleitmittel sind beschrieben in Research Disclosure, Aufsatz 36544, September 1994, Kapitel IX.

[0059] Die vorliegende Erfindung ist besonders nutzbar in fotografischen Materialien mit einer dünnen Emulsionsschicht, z.B. mit einer Stärke unter 2 μm , wodurch der Abstandshalter in der Gelatinehaftschrift durch die Oberfläche dieser Emulsionsschicht sticht. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform bei Verwendung einer solchen Emulsionsschicht ist ein grafisches Aufzeichnungsmaterial mit folgenden Materialeigenschaften. Die auf der Gelatinehaftschrift (b) vorliegende Emulsionsschicht enthält 5 g einer Chloridbromidemulsion mit geringem Iodidgehalt pro Quadratmeter (als AgNO_3 ausgedrücktes) Silber und nur etwa 1 g Gelatine/ m^2 und etwa 15% eines Polymerlatex. Eine erste Schutzschicht enthält 0,5 g Gelatine/ m^2 und 0,5 g eines Latex. Eine zweite Schutzschicht enthält 0,5 g Gelatine/ m^2 . Der schwarze Abstandshalter, bei dem es sich um mit einem Gemisch aus einem Cyanfarbstoff, einem Magentafarbstoff und einem Gelbfarbstoff beladenen Poly(methylmethacrylat)-Perlen handelt, verhüten das Vorkommen des „Stippen“-Effekts nach Entwicklung. Die schwarze Latexhaftschrift ist leitfähig und die gelatinöse Lichthofschutzschicht enthält einen Blaufarbstoff. Genaueres findet sich in den nachstehenden Beispielen.

(b) Träger für ein (foto)thermografisches Material.

[0060] Ein wärmeempfindliches Element enthält ein wesentlich lichtunempfindliches Silbersalz einer organischen Carbonsäure, ein Reduktionsmittel dafür in thermischer wirksamer Beziehung dazu und ein Bindemittel. Unter „thermische wirksame Beziehung zueinander“ versteht sich, dass das Reduktionsmittel während der Wärmeentwicklung derart präsent sein muss, dass es zu den Teilchen des wesentlich lichtunempfindlichen Silbersalzes einer organischen Carbonsäure überzudiffundieren vermag, um deren Reduktion zu bewirken. Ein wärmeempfindliches Element wird mittels eines Thermokopfes erwärmt.

[0061] Enthält das wärmeempfindliche Element ferner ein strahlungsempfindliches Silberhalogenid in katalytischen Mengen, so wird das thermografische Aufzeichnungsmaterial ein fothermografisches Material ("Dry Silver"), das durch Bestrahlung entwickelt wird.

[0062] Bevorzugte wesentlich lichtunempfindliche Silbersalze einer organischen Carbonsäure sind Silbersalze von als Fettsäuren bekannten alifatischen Carbonsäuren, bei denen die alifatische Kohlenstoffkette vor-

zugsweise zumindest 12 Kohlenstoffatome enthält, z.B. Silberlaurat, Silberpalmitat, Silberstearat, Silberhydroxystearat, Silberoleat und Silberbehenat, wobei diese Silbersalze ebenfalls als "Silberseifen" bezeichnet werden. Andere Silbersalze einer organischen Carbonsäure, wie beschrieben in GB-P 1 439 478, z.B. Silberbenzoat, kommen ebenfalls zur Herstellung eines wärmeentwickelbaren Silberbildes in Frage. Kombinationen von verschiedenen Silbersalzen einer organischen Carbonsäure eignen sich ebenfalls zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung.

[0063] Bevorzugte wasserdispergierbare Bindemittel sind wasserdispergierbare filmbildende Polymere mit kovalent gebundenen ionischen Gruppen aus der Gruppe bestehend aus Sulfonat, Sulfinat, Carboxylat, Phosphat, quaternären Ammoniumgruppen, tertiären Sulfoniumgruppen und quaternären Phosphoniumgruppen. Weitere bevorzugte wasserdispergierbare Bindemittel sind wasserdispergierbare filmbildende Polymere mit kovalent gebundenen Anteilen mit einer oder mehreren Säuregruppen.

[0064] Die obenerwähnten Bindemittel oder Gemische derselben können in Kombination mit Wachsen oder "thermischen Lösungsmitteln", ebenfalls als "Thermolösungsmittel" bezeichnet, die die Reaktionsgeschwindigkeit der Redoxreaktion bei erhöhter Temperatur steigern, benutzt werden.

[0065] Geeignete organische Reduktionsmittel sind organische Verbindungen, die zumindest ein aktives, an O, N oder C gebundenes Wasserstoffatom enthalten, wie das der Fall ist bei aromatischen Di- und Trihydroxyverbindungen, Aminophenolen, METOL™, p-Phenylendiaminen, Alkoxy-naphtholen, z.B. 4-Methoxy-1-naphthol, wie beschrieben in US-P 3 094 41, Reduktionsmitteln des Pyrazolidin-3-on-Typs, z.B. PHENIDONE™, Pyrazolin-5-onen, Indan-1,3-dion-Derivaten, Hydroxytetransäuren, Hydroxytetronimiden, Hydroxylamin-Derivaten, wie zum Beispiel in US-P 4 082 901 beschrieben, Hydrazin-Derivaten und Reduktionen, z.B. Ascorbinsäure. Es sei ferner hingewiesen auf US-P 3 074 809, 3 080 254, 3 094 417 und 3 887 378.

[0066] Bevorzugt werden Reduktionsmittel des Pyrocatechin-Typs, d.h. Reduktionsmittel, die zumindest einen Benzolring mit zwei Hydroxylgruppen (-OH-Gruppen) in ortho-Stellung enthalten, wie Pyrocatechin, 3-(3',4'-Dihydroxyphenyl)-propionsäure, 1,2-Dihydroxybenzoesäure, Gallussäure, Gallussäureester, z.B. Methylgallat, Ethylgallat und Propylgallat, Gerbsäure und 3,4-Dihydroxybenzoesäureester. Besonders bevorzugte Reduktionsmittel des Pyrocatechin-Typs sind in EP 692 733 und in EP 903 625 beschrieben. Weitere geeignete Reduktionsmittel sind sterisch gehinderte Phenole, Bisphenole und Sulfonamidphenole.

[0067] Es können gleichfalls Kombinationen von Reduktionsmitteln benutzt werden, die bei Erhitzung zu Teilnehmern an der Reduktionsreaktion des wesentlich lichtunempfindlichen Silbersalzes einer organischen Carbonsäure werden. Beispiele sind Kombinationen von sterisch gehinderten Phenolen mit Sulfonylhydrazid-Reduktionsmitteln, wie beschrieben in US-P 5 464 738, Tritylhydraziden und Formylphenylhydraziden, wie in US-P 5 496 695 beschrieben, Tritylhydraziden und Formylphenylhydraziden mit verschiedenen Hilfsreduktionsmitteln, wie beschrieben in US-P 5 545 505, US-P 5 545 507 und US-P 5 558 983, Acrylnitrilverbindungen, wie beschrieben in US-P 5 545 515 und US-P 5 635 339, und 2-substituierte Malondialdehydverbindungen, wie beschrieben in US-P 5 654 130.

[0068] Die (foto)thermografischen Materialien können ferner Tönungsmittel, Stabilisatoren, Pigmente, optische Aufhellmittel und Tenside enthalten.

[0069] Es ist erneut zu bemerken, dass der Einsatz des vorgegebenen erfindungsgemäßen Polyesterträgers besonders dann vorteilhaft ist, wenn die wärmeempfindliche (strahlungsempfindliche) Schicht eine dünne Schicht mit einer Höchststärke von 2 µm ist.

(c) Träger für ein Tintenstrahlmaterial

[0070] Tintenstrahl aufnehmende Aufzeichnungsmaterialien enthalten einen Träger und eine Tinte aufnehmende Schicht. Letztere Schicht enthält in der Regel ein Bindemittel, ein Pigment, vorzugsweise einen porösen Füllstoff und gegebenenfalls andere Ingredienzien wie Tenside, polymere Latices, Weichmacher und Beizmittel, die die Farbe der Tinte aufrechterhalten.

[0071] Zu typischen, den Fachleuten allgemein bekannten Bindemitteln zählen Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylmethylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Hydroxybutylmethylcellulose, Methylcellulose, Natriumcarboxymethylcellulose, Natriumcarboxymethylhydroxyethylcellulose, wasserlösliche Ethylhydroxyethylcellulose, Cellulosesulfat, Polyvinylalkohol, Vinylalkoholcopolymer, Polyvinylacetat, Polyvinylacetal, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylamid, Acrylamid/Acrylsäure-Copolymer, Stryol/Acrylsäure-Copolymer,

Ethylen/Vinylacetat-Copolymer, Vinylmethylether/Maleinsäure-Copolymer, Poly-(2-acrylamid-2-methylpropan-sulfonsäure), Poly(diethylentriamin-co-adipinsäure), Polyvinylpyridin, Polyvinylimidazol, quaterniertes Polyimi-dazolin, mit Epichlorhydrin modifiziertes Polyethylenimin, ethoxyliertes Polyethylenimin, Poly(N,N-dime-thyl-3,5-dimethylenpiperidiniumchlorid), Polyethylenoxid, Polyurethan, Melaminharze, Gelatine, Carrageen, Dextran, Gummiarabicum, Casein, Pektin, Albumin, Stärke, Kollagen-Derivate, Kollodium und Agar-Agar.

[0072] Das in der Tinte aufnehmenden Schicht enthaltene Pigment kann ein organisches Material wie Poly-styrol, Polymethylmethacrylat, Silikone, Harnstoffformaldehyd-Kondensationspolymere, Polyester und Polya-mide sein. Bevorzugt aber wird ein anorganisches poröses Pigment, wie Kieselsäure, Talk, Ton, Kaolin, Diato-meenerde, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxid, Titanoxid, Zinkoxid, Bariumsulfat, Calciumsulfat, Zinksulfid, Satinweiß, Böhmit und Pseudo-Böhmit.

[0073] Tintenzusammensetzungen für Tintenstrahldruck enthalten in der Regel folgende Ingredienzien: Farb-stoffe oder Pigmente, Wasser und/oder organische Lösungsmittel, Anfeuchter wie Glycole, Detergenzien, Ver-dickungsmittel, polymere Bindemittel, Konservierungsmittel, usw.

[0074] Der Tintenstrahldruckprozess kann nach verschiedenen Methoden vorgenommen werden. Bei einem ersten Prozesstyp erfolgt die Erzeugung eines kontinuierlichen Tröpfchenstroms entsprechend einem Druck-wellenmuster. Dieses Verfahren ist bekannt als Hochdruckverfahren. In einer ersten Ausführungsform wird der Tröpfchenstrom in Tröpfchen, die elektrostatisch aufgeladen, abgelenkt und wieder gesammelt werden, und in Tröpfchen, die ungeladen bleiben, geradlinig weiter fliegen und das Bild erstellen, aufgelöst. In einer anderen Ausführungsform bildet der aufgeladene abgelenkte Tröpfchenstrom das Bild und wird der nicht aufgeladene, nicht abgelenkte Tröpfchenstrom wieder gesammelt. In dieser Variante von Hochdruck-Tintenstrahlverfahren werden verschiedene Strahlen in unterschiedlichen Winkeln abgelenkt und zeichnen so das Bild auf (mehrfach-es Ablenkungssystem).

[0075] Nach einem zweiten Verfahren können die Tintentröpfchen "auf Abruf" erzeugt werden ("DOD"-Verfah-ren oder "Drop on Demand"-Verfahren), wobei die Druckeinrichtung die Tröpfchen nur dann ausstößt, wenn sie zur Bilderzeugung auf einem Drucktinte aufnehmenden Material dienen. Dadurch wird die Komplexität der Aufladung der Tropfen, der Ablenkungshardware und des Wiedersammelns der Tinte vermieden. Bei Trop-fen-auf-Abruf kann die Tintentropfenerzeugung durch eine durch eine mechanische Bewegung eines piezoe-lektrischen Wandlers erzeugte Druckwelle (das sogenannte Piezoverfahren) oder durch diskrete Wärmestöße (das sogenannte "Bubble Jet"-Verfahren oder "Thermal Jet"-Verfahren) erzwungen werden.

[0076] Erneut ist zu bemerken, dass der Einsatz des erfindungsgemäßen substrierten Polyesterträgers be-sonders vorteilhaft ist bei Verwendung einer dünnen Tinte aufnehmenden Schicht und beim Druck monochro-mer Schwarzbilder, z.B. bei Aufzeichnung medizinischer Diagnosebilder durch Tintenstrahldruck.

BEISPIELE – Herstellung eines schwarzen Abstandshalters

[0077] 4,5 g Cyanfarbstoff c1, 7,5 g Magentafarbstoff ml und 4,5 g Gelbfarbstoff y1 werden zusammen in 165 ml Ethylacetat gelöst. Diese Lösung wird unter Rühren 5 Minuten bei 1.200 TpM in einem wässrigen Medium dispergiert, das 390 ml Wasser und 37,5 ml einer 10%igen Lösung des Tensids ANTAROX 880, Warenzeichen von GAF Co. für ein nicht-ionisches Nonylphenyloxypenta(ethylenoxy)-Tensid, enthält. Die so erhaltene Dis-persion wird 1 h mit 412,5 g Poly(methylmethacrylat)-Perlen mit einer mittleren Teilchengröße von etwa 3 µm gerührt. Anschließend wird das Ethylacetat abgedampft und die Dispersion auf ein Endgewicht von 825 g ge-bracht. 100 g dieser Dispersion enthalten 2 g Farbstoffgemisch und 10 g Perlen.

– Herstellung einer Polyethylenterephthalatfolie mit ihren verschiedenen Haftsichten und Lichthofschutz-sichten.

[0078] Im Saal, wo die Polyethylenterephthalatfolie (PET-Folie) hergestellt wird, wird geschmolzenes PET ex-trudiert und längsverstreckt. Dann wird die PET-Folie in einer ersten Beschichtungsanlage mit einer ersten La-texhaftschrift beschichtet.

[0079] Nach Trocknung dieser ersten Haftschrift wird die Rückseite der Folie mit einer zweiten Haftschrift beschichtet. Nach Trocknung dieser zweiten Haftschrift wird die doppelseitig beschichtete Folienunterlage querverstreckt. Die Stärke der so erhaltenen biaxial gestreckten Folienunterlage beträgt 100 µm. Die erste Haftschrift enthält 162 mg/m² des Terpolymers aus Vinylidenchlorid, Methylacrylat und Itakonsäure (88/10%/2%) und 40 mg/m² kolloidale Kieselsäure (spezifische Oberfläche 100 m²/g). Die zweite Haftschrift

[0086] Die so erhaltene Emulsion weist ein Gelatine/Silber-Verhältnis von 0,21 auf.

– Herstellung fotografischer Materialien

[0087] Eine Emulsionsschicht, eine Zwischenschicht und eine Schutzschicht werden jeweils gleichzeitig in einer dreischichtigen Anordnung auf Schicht (b) der verschiedenen substrierten Polyethylenterephthalatfilmträger aufgetragen.

[0088] Die Emulsionsschicht wird in einem Silberverhältnis von 3,23 g Silber/m² aufgetragen. Die Oberseite dieser Schicht wird anschließend mit einer Zwischenschicht, die 0,5 g Gelatine/m² und 0,5 g Latex/m² (Co[Bu-MA-AMPS(Na)]) und ferner Stabilisatoren enthält, beschichtet.

[0089] Die Oberseite dieser Zwischenschicht beschichtet man mit einer Schutzschicht, die 0,5 g Gelatine/m², einen Härter, Gießzusätze und ein Poly(methylmethacrylat)-Mattiermittel enthält. Nach diesem Beschichtungsprozess werden die Filmmuster getrocknet.

– Belichtung und fotografische Entwicklung

[0090] Jedes Muster wird hinter einem Stufenkeil und einem Filter mit einer Höchstdurchlässigkeit bei 622 nm mit einer Xenon-Blitzröhre (Lichtemissionszeit : 10⁻⁵ s.) belichtet und anschließend 15 s bei 35°C mit Entwickler A (mit nachstehender Zusammensetzung) entwickelt.

[0091] Danach wird jedes Muster der Reihe nach in einem herkömmlichen Ammoniumthiosulfat enthaltenden Fixierbad fixiert und schließlich gewaschen und getrocknet. Die Entwicklung erfolgt in einem Rapiline 66T3-Entwicklungsgerät (Warenzeichen von Agfa-Gevaert N.V.).

Zusammensetzung von Entwickler A

Wasser	800 ml
Kaliumcarbonat	29,5 g
Kaliumsulfid	34,1
Kaliumbromid	2,4
Diethylenglycol	14 ml
Hydrochinon	17
Natriumerythrobat	2,5
4-Hydroxymethyl-4-methyl-1-phenyl-3-pyrazolidon	0,275
Methylbenztriazol	0,06
Wasser zum Auffüllen auf	1 l
Natriumhydroxid zum Einstellen des pH-Wertes auf	10,5

– Auswertung des Stippen-Effekts und der maximalen Dichte (Dmax)

[0092] Der Stippen-Effekt wird mikroskopisch bei einer Vergrößerung von 200 nach einer willkürlich eingestellten qualitativen Zifferskala ausgewertet. 0 bedeutet optimal und 5 bedeutet nicht zulässig. Dmax wird mit einem Macbeth TD904-Densitometer gemessen. Die Deckkraft des Silbers wird nach folgender Formel berechnet:

Deckkraft = Dmax/Silberauftragsverhältnis (in g Silber/m²)

[0093] Die mit den Mustern erhaltenen Daten sind in Tabelle 1 aufgelistet.

TABELLE 1

Träger	Träger PMMA	Stippen	Deckkraft	Bemerkung
1	1 mg/m ² 3 μm PMMA	5	1,65	vergleichend
2	0,3 mg/m ² 3 μm PMMA	3	1,65	vergleichend
3	0,1 mg/m ² 3 μm PMMA	1	1,62	vergleichend
4	kein PMMA	0	1,71	vergleichend
5	1 mg/m ² 2,2 μm schwarzes PMMA	0	1,69	erfindungsgemäß

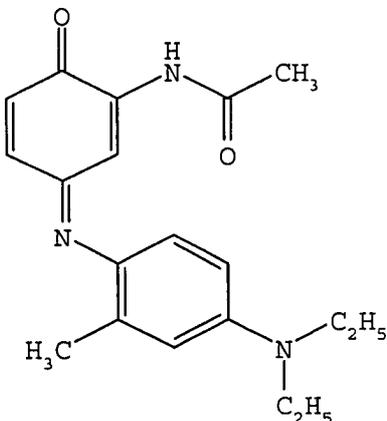
[0094] Das erfindungsgemäße Muster stellt eindeutig eine erhebliche Verbesserung bezüglich des Stippen-Effekts unter Beweis. Bei Verwendung des schwarzen PMMAs wird der gleiche hervorragende Grad von Stippen-Effekt als in Abwesenheit dieses PMMAs erzielt. Auch die Deckkraft steigt auf den gleichen Wert wie beim kein PMMA enthaltenden Träger an. Zusammengefasst lässt sich sagen, dass bei Verwendung des schwarzen Abstandshalters die gleiche Qualität wie in Abwesenheit dieses Abstandshalters erreicht wird. Allerdings wird aber im Falle eines keinen Abstandshalter enthaltenden Trägers eine zu niedrige Trägerrauheit erhalten und kann der Polyesterträger nicht bei hohen Beschichtungsgeschwindigkeiten in der Herstellungsanlage gehandhabt werden.

[0095] Nach der detaillierten Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung dürfte es den Fachleuten auf diesem Gebiet klar sein, dass hier innerhalb des in den nachstehenden Ansprüchen definierten Schutzbereichs der vorliegenden Erfindung zahlreiche Modifikationen möglich sind.

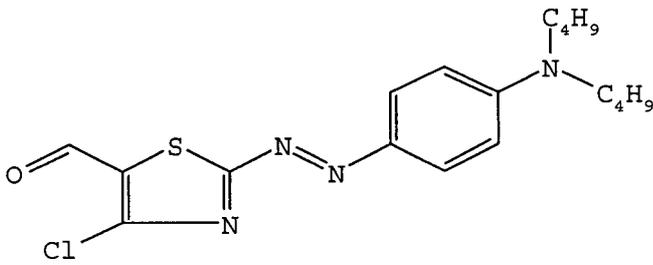
Patentansprüche

1. Eine Polyesterfolie mit einer Oberseite und Unterseite, wobei die Oberseite der Reihe nach (a) eine Latexhaftschrift und (b) eine Gelatinehaftschrift enthält, **dadurch gekennzeichnet**, dass zumindest eine der Haftschriften (a) und (b) einen schwarzen Abstandshalter enthält, wobei der Abstandshalter aus mit einem Gemisch aus hydrophoben Cyanfarbstoffen, Magentafarbstoffen und Gelbfarbstoffen beladenen hydrophoben polymeren Teilchen besteht, wobei die Farbstoffe in solchem geeigneten Verhältnis zueinander verwendet werden, dass ein schwarzer Abstandshalter erhalten wird.

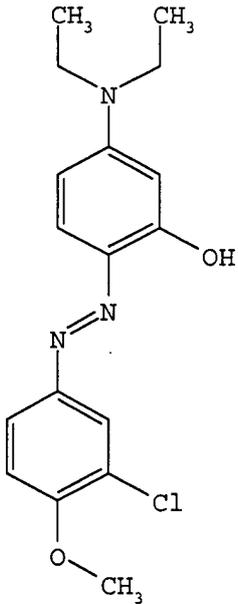
2. Polyesterfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch aus Farbstoffen folgende Farbstoffe enthält:



(Cyanfarbstoff)



(Magentafarbstoff)



(Gelbfarbstoff)

3. Polyesterfolie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die hydrophoben polymeren Teilchen Poly(methylmethacrylat)-Perlen sind.
4. Polyesterfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der schwarze Abstandhalter nur in der Gelatinehaftschicht (b) enthalten ist.
5. Polyesterfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, die ferner auf ihrer Rückseite eine elektrisch leitende Latexhaftschicht (c) enthält.
6. Polyesterfolie nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrisch leitende Latexhaftschicht Poly-(3,4-ethyldioxythiophen) und Poly(styrolsulfonat) als elektrisch leitender Komplex enthält.
7. Polyesterfolie nach Anspruch 5 oder 6, die ferner auf der elektrisch leitenden Latexhaftschicht (c) eine einen Lichthofschutzfarbstoff enthaltende Gelatinehaftschicht (d) enthält.
8. Polyesterfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyesterfolie eine Polyethylenterephthalatfolie ist.
9. Ein fotografisches Material mit einem Träger und zumindest einer Silberhalogenid-Emulsionsschicht, wobei der Träger eine wie in einem der Ansprüche 1 bis 8 definierte Polyesterfolie ist.
10. Ein fotografisches Material nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Trockenschichtstärke der Silberhalogenid-Emulsionsschicht höchstens 2 µm beträgt.
11. Ein thermografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer wärmeempfindlichen Schicht, die ein organisches Silbersalz, ein Bindemittel und ein Reduktionsmittel in thermischer wirksamer Beziehung

dazu enthält, wobei der Träger eine wie in einem der Ansprüche 1 bis 8 definierte Polyesterfolie ist.

12. Ein fotothermografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer strahlungsempfindlichen wärmeempfindlichen Schicht, die Silberhalogenid, ein organisches Silbersalz, ein Bindemittel und ein Reduktionsmittel in thermischer wirksamer Beziehung dazu enthält, wobei der Träger eine wie in einem der Ansprüche 1 bis 8 definierte Polyesterfolie ist.

13. Ein Tintenstrahl-tinte aufnehmendes Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer Tinte aufnehmenden Schicht, wobei der Träger eine wie in einem der Ansprüche 1 bis 8 definierte Polyesterfolie ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen