

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer: **0 202 410**
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 86103383.5

51

Int. Cl.⁴: **G03C 1/02** , **G03C 5/54**

22

Anmeldetag: 13.03.86

30

Priorität: 21.05.85 DE 3518113

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.11.86 Patentblatt 86/48

64

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

71

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

72

Erfinder: Anthonsen, Reiner
Geschwister-Scholl-Strasse 13
D-4550 Bramsche(DE)
Erfinder: Sack, Wieland, Dr. Dipl.-Phys.
Deitinghauser Weg
D-4516 Bissendorf 1(DE)

74

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

54

Trägermaterial für thermisch entwickelbare fotografische Schichten.

57

Beschrieben wird ein Bildträgerpapier, das ein durch ionisierende Strahlen vernetztes Bindemittel enthält oder auf wenigstens einer Oberfläche einen Überzug trägt, der ein durch ionisierende Strahlen vernetztes Bindemittel enthält, wobei das Bindemittel überwiegend aus ungesättigten Substanzen gebildet ist und die Vernetzung vermittels ionisierender Strahlen in bzw. auf dem Papier erfolgt, das als Trägermaterial für thermisch entwickelbare fotografische Schichten verwendet wird oder als Bildempfangsmaterial für thermisch entwickelte und durch Diffusion der bildgebenden Substanz erzeugte Bilder.

EP 0 202 410 A2

Trägermaterial für thermisch entwickelbare fotografische Schichten

Die Erfindung betrifft ein Trägermaterial für thermisch entwickelbare fotografische Schichten. Sie betrifft insbesondere die Verwendung eines beschichteten Papierses als Träger für solche fotografischen Schichten.

Fotografische Materialien, die durch Wärmeeinwirkung entwickelt werden können, sind bekannt und beispielsweise in "Imaging Systems" auf Seite 122 f von K.I. Jacobsen und R.E. Jacobsen (The Focal Press, London, 1976) sowie in "Neblette's Handbook of Photography and Reprographie", 7. Auflage, 1978, auf den Seiten 32, 33 und 570 (Van Nostrand Reinhold Company) beschrieben. Sie sind ferner als sogenannte "Dry Silver"-Materialien im Handel).

Die wichtigsten Bestandteile thermisch entwickelbarer fotografischer Schichten sind wenigstens eine organische Metallsalzverbindung und wenigstens ein Reduktionsmittel. Dieses Prinzip gilt sowohl für thermisch entwickelbare Schwarzweiß-Bildschichten als auch für thermisch entwickelbare Colorbildschichten. Daneben können Silberhalogenid, Antischleiermittel, Sensibilisatoren, Farbbildner, Aktivatoren, Katalysatoren und/oder andere Zusätze zur Verbesserung der Bildqualität oder Bildstabilität in einer oder mehreren Bildschichten oder in benachbarten Schichten enthalten sein.

Das Bindemittel einer thermisch entwickelbaren fotografischen Schicht ist entweder ein wasserunlöslicher Kunststoff, z.B. Polyvinylbutyral, oder ein üblicher wasserlöslicher Binder, z.B. Gelatine oder Polyvinylalkohol, und die fotografische Schicht wird als streichfähige Zubereitung mit Hilfe bekannter Beschichtungsverfahren auf einen Träger gebracht und getrocknet.

Die organische Metallverbindung ist vorzugsweise ein organisches Silbersalz (z.B. Ag-laurat, -stearat, -behenat, -urazol, -triazol, -benzotriazol, -tetrazol, -carbazol, imidazol, o.a.). In der Patentreliteratur sind aber auch andere Organo-Metallverbindungen wie Hg-, Fe(III)-sowie vor allem Te-Verbindungen beschrieben. Kennzeichnend für thermisch entwickelbare Fotomaterialien ist nicht so sehr die Art der oxidierend wirkenden Metallverbindung sondern die Tatsache, daß ein sichtbares fotografisches Bild im belichteten Material nach einer Wärmebehandlung und ohne die bekannte Anwendung wässriger Prozeßlösungen erhalten wird. Mit Wärmebehandlung ist gemeint, daß das bildmäßig beschichtete Material auf eine Temperatur zwischen 80 und 250°C (vorzugsweise 100 bis 200°C) gebracht wird.

Als Trägermaterialien für thermisch entwickelbare fotografische Schichten sind Papiere und verschiedene Filmmaterialien in Gebrauch. Gemäß EP 118 078 und EP 119 380 gilt Polyesterfilm als bevorzugtes Trägermaterial, aber auch die für Naßentwicklung gebräuchlichen mit Harz (z.B. Polyethylen) beschichteten papiere kommen gelegentlich zur Anwendung.

Filmträger sind besonders geeignet, wenn Transparenz der Trägers gewünscht ist. Sie haben jedoch Nachteile, wenn das Trägermaterial reflektierend sein soll. Der bei weißem Filmmaterial übliche Remissionsgrad von 85 bis 90 % (vergl. EP 119 830) ist für die Erreichung optimaler Bildschärfen nicht immer ausreichend. Außerdem ist Filmmaterial relativ unflexibel und teuer.

Andererseits besitzen die bekannten harzbeschichteten Papiere, z.B. polyethylenbeschichtete Papiere, zwar alle guten Eigenschaften eines Papierses, haben aber nur begrenzte Einsatzmöglichkeiten, weil das thermoplastische Polyolefinharz bereits bei relativ geringfügig erhöhten Temperaturen erweicht. Bei Entwicklungstemperaturen von 100° oder mehr verformt sich daher die Harz-Schicht, und bei Entwicklung mittels heißer Walzen wurde im Einzelfall sogar eine Trennung zwischen fotografischer Schicht und Harzschicht beobachtet.

Neuerdings wurden ferner thermisch entwickelbare fotografische Materialien bekannt, bei denen ein Farbbild entsteht, das während oder nach der thermischen Entwicklung durch Diffusionstransfer auf ein Bildempfangsmaterial übertragen wird. Die Verfahren und Materialien sind beispielsweise in EP 76 492, EP 79 056, DOS 3 345 023, EP 119 470, EP 118 078, DOS 3 407 228, EP 121 765, EP 123 166, EP 125 521, EP 131 161 oder DOS 3 422 455 beschrieben. Auch hier erweist sich, daß konventionelle harzbeschichtete Papiere wegen der Thermoplastizität der Harzschichten sich weniger gut als Bildempfangsmaterial eignen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein besser geeignetes Trägermaterial für thermisch entwickelbare fotografische Schichten und ein besser geeignetes Bildempfangsmaterial für thermisch entwickelte farbfotografische Bilder vorzuschlagen und insbesondere ein Material auszuwählen, das durch seine Wärmebeständigkeit gute Gebrauchseigenschaften hat und darüber hinaus die thermisch entwickelbaren fotografischen Schichten nicht in unerwünschter Weise beeinflusst.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß als Trägermaterial für thermisch entwickelbare fotografische Schichten oder als Bildempfangsmaterial für thermisch entwickelte Farbbilder ein Papier verwendet wird, das ein vernetztes Bindemittel enthält oder wenigstens auf einer Oberfläche eine vernetzte Schicht trägt, die aus strahlenhärtbarem Material erzeugt ist, wobei das vernetzbare Ausgangsmaterial überwiegend aus ungesättigten monomeren, oligomeren oder polymeren Substanzen besteht und in bzw. auf dem papier mittels ionisierender Strahlung vernetzt ist. Unter ungesättigten Substanzen sollen Stoffe mit wenigstens einer C=C-Doppelbindung verstanden sein, beispielsweise Acrylat- oder Methacrylatverbindungen.

Die Verwendung solcherart beschichteter Papier für übliche naß zu entwickelnde Silberhalogenid enthaltende fotografische Schichten ist in DOS 30 22 451 beschrieben, und es hat sich erwiesen, daß die mittels ionisierender Strahlung (z.B. Elektronenstrahlen) unter Luftausschluß gehärteten Schichten aus strahlenhärtbarem Material in aufliegenden naß entwickelbaren Silberhalogenidschichten Schleier erzeugen. Als eine mögliche Ursache dieser Schleierbildung wurde der in den härtbaren Materialien üblicherweise enthaltene Polymerisationsinhibitor bzw. ein Umsetzungsprodukt davon diskutiert, weil als Inhibitoren verwendete Substanzen, z.B. Hydrochinon, auch als fotografische Entwickler verwendet werden können.

Reduzierend wirkende Substanzen dieser Art sind vielfach auch ein Bestandteil der thermisch entwickelbaren fotografischen Schichten und sind mitverantwortlich für die Bilderzeugung. Infolgedessen bestanden erhebliche Bedenken, die mit ionisierender Strahlung gehärteten Schichten direkt als Substrat für thermisch zu entwickelnde fotografische Schichten oder auch als Empfangsmaterial für thermisch entwickelte Farbbilder zu verwenden, weil die für die Erzeugung der strahlenhärteten Schichten gebrauchten ungesättigten Verbindungen in der Handelsform immer durch Zusatz von Polymerisationsinhibitoren stabilisiert sind.

Überraschenderweise führte die Verwendung der aus inhibitorhaltigen ungesättigten Verbindungen erzeugten Schichten, die durch ionisierende Strahlung gehärtet wurden, jedoch nicht zu den befürchteten nachteiligen Auswirkungen auf thermisch entwickelbare fotografische Schichten. Vielmehr erwiesen sich solcherart imprägnierte oder beschichtete Papiere als gut geeignete und vielseitig verwendbare Träger, die keine Nebenwirkungen

auf thermisch entwickelte fotografische Schichten zeigten und auch als Bildempfangsmaterial für thermisch entwickelte farbfotografische Bilder gut geeignet sind.

Papiere, die mit strahlenhärtetem Bindemittel überzogen sind, können einerseits durchscheinend bis transparent sein. In dieser Form finden sie vorzugsweise Verwendung für in der Durchsicht zu betrachtende thermisch entwickelbare Schwarz-weiß-Schichten wie sie beispielsweise bei Erzeugung von Wetterkarten zum Einsatz kommen. Sie können andererseits aufgrund von Weißpigmentzusatz reflektierend sein und finden in dieser Form vorwiegend Verwendung für Aufsichtsbilder.

Mit nicht pigmentierten strahlenhärtbaren Mischungen überzogene oder imprägnierte Papiere für Durchsichtsbilder zeigen nach Härtung eine gleichmäßigere Transparenz als vergleichsweise mit Lösungsmittel enthaltenden Zubereitungen beschichtete oder imprägnierte und dann getrocknete Papiere.

Mit pigmentierten strahlenhärtbaren Mischungen überzogene Papiere gewinnen vor allem durch den möglichen Pigmentierungsgrad des Überzugs. So können Überzüge mit 30 bis 60 Gewichtsprozent an Weißpigment (z.B. Titandioxid) hergestellt werden. Nach Härtung mittels ionisierender Strahlung wurden an solchen Schichten Remissionsgrade bis zu 95 % gemessen, wodurch die Herstellung besonders scharfer und brillanter Aufsichtsbilder ermöglicht wird.

Weitere für die erfindungsgemäße Verwendung wichtige Vorteile sind, daß Imprägnierungen und Beschichtungen aus strahlenhärtbaren Mischungen nach der mittels ionisierender Strahlung vorgenommenen Härtung sehr temperaturbeständig sind. Die Schichten verformen sich auch bei kurzzeitiger Anwendung höherer Temperatur von 200°C oder mehr nicht, und die beschichteten oder imprägnierten Papiere sind bei kleineren Änderungen ihres Feuchtegehaltes dimensionsstabiler als bisher verwendete Papiere. Schließlich können solche Papiere bei Anwendung eines Kontakthärtungsverfahrens z/B. gemäß DOS 30 22 709 eine durchaus mit Folien vergleichbare Oberflächenqualität verbunden mit der Flexibilität eines beschichteten Papiers haben.

Für die Herstellung der gemäß der Erfindung verwendeten Trägermaterialien eignen sich alle für fotografische Anwendungen geeigneten Basispapiere, die in bekannter Weise mit allen im Prinzip bekannten strahlenhärtbaren Mischungen behandelt werden können und nach Härtung mittels ionisierender Strahlung (z.B. Elektronenstrahlen oder anderer energiereicher Strahlung) direkt oder nach

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Anwendung bekannter haftungsvermittelnder Zwischenschritte wie die Coronabehandlung oder eine Haftschicht mit einer oder mehreren fotografischen Schichten für thermische Entwicklung sowie gegebenenfalls einer Schutzschicht und/oder gegebenenfalls einer Lichthofschutzschicht oder weiteren Hilfsschichten überzogen werden. Die thermisch entwickelbaren fotografischen Schichten können zur Gruppe der Schwarzweißbild-Schichten oder zur Gruppe der Colorbild-Schichten gehören. In den nachstehenden Beispielen sind einige Verwendungen beschrieben, ohne daß diese Beispiele beschränkend für die Erfindung sind.

Beispiel 1

Ein ca. 70 g/m² schweres fotografisches Basispapier, das in Schutzgasatmosphäre mit etwa 12 g/m² einer Mischung aus 30 Gew.-% Polyestertertraacrylat (\bar{M} ca 1000)

30 Gew.-% Triethylenglykoldiacrylat

20 Gew.-% Polyethylenglykol(400)diacrylat

10 Gew.-% Pentaerythritoltriacrylat

10 Gew.-% Hydroxiethylacrylat

durch einseitige Aufbringung imprägniert und mittels Elektronenstrahlen mit einer Energiedosis von 40 J/g gehärtet wurde, wird einseitig einer Coronabehandlung unterzogen und anschließend mit einer thermisch entwickelbaren, Silberbehenat enthaltenden fotografischen Schicht gemäß DE = OS 27 28 627 sowie einer Schutzschicht aus Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymer überzogen. Die Gegenseite erhält einen Lichthofschutzschichtüberzug entsprechend der Zusammensetzung in Beispiel 4 der europäischen Patentanmeldung Nr. 119 830.

35,0 Gew.-% oberflächenmodifiziertem TiO₂
 0,5 " Ultramarinviolett
 25,0 " Triacrylat von oxipropyliertem Glycerin (M 480)
 20,0 " Polyestertertraacrylat (\bar{M} ca 1000)
 19,5 " Hexandioldiacrylat

überzogen ist, wird nach Coronabehandlung mit etwa 2 g/m² einer 1:1-Mischung aus Gelatine und Trimethylvinylbenzylammoniumchlorid-Copolymer überzogen und als Bildempfangsmaterial für ein thermisch entwickelbares fotografisches Farbbild

Beispiel 2

Ein ca. 70 g/m² schweres fotografisches Basispapier mit einer Oberflächenleimung aus carboxyliertem Polyvinylalkohol, das einseitig mit etwa 20 g/m² eines unter Schutzgas mittels Elektronenstrahlen mit einer Energiedosis von 40 J/g ausgehärteten Mischung aus

40,0 Gew.-% oberflächenmodifiziertem TiO₂-Rutil

0,5 Gew.-% Ultramarinviolett

0,1 Gew.-% optischer Aufheller Uvitex OB

20,0 Gew.-% Trimethylolpropantriethoxitriacrylat

12,5 Gew.-% Pentaerythritoltriacrylat

11,5 Gew.-% Hydroxyethylacrylat

10,0 Gew.-% Triethylenglykoldiacrylat

5,4 Gew.-% Polyestertertraacrylat (\bar{M} = ca. 1.000)

überzogen ist, wird nach Coronavorbehandlung der Oberfläche einseitig mit einer üblichen thermisch entwickelbaren fotografischen Schicht auf Basis von Silberbehenat sowie einer darüberliegenden Schutzschicht überzogen.

Beispiel 3

Ein ca. 130 g/m² schweres fotografisches Basispapier mit einem Vorabdichtungsüberzug aus im wesentlichen Polyvinylalkohol und Bariumsulfat, das einseitig mit etwa 25 g/m² eines unter Schutzgas mittels Elektronenstrahlen mit einer Energiedosis von 35 J/g ausgehärteten Mischung aus

gemäß DOS 33 45 023 verwendet. Dabei wird das Bildempfangsmaterial mit der belichteten Schicht des Fotomaterials in Kontakt gebracht und das Bild

wird mittels einer beheizten Trommel entwickelt und durch Diffusionstransfer der Farbstoffe auf das Bildempfangsmaterial übertragen.

Beispiel 4

Ein gemäß Beispiel 2 reflektierend beschichtetes Papier wird als Trägermaterial für eine thermisch entwickelbare fotografische Schicht und eine Lichthofschutzschicht ggemäß EP 119 830 verwendet.

Ansprüche

1. Verwendung eines fotografischen Papierträgers, der ein durch ionisierende Strahlen vernetztes Bin-

demittel enthält und/oder der auf mindestens einer Oberfläche mit einer Schicht überzogen ist, deren Bindemittel durch ionisierende Strahlen vernetzt wurde, wobei das Bindemittel ungesättigte Verbindungen enthält, als Schichtträger und/oder als Bildträger in fotografischen Aufzeichnungsverfahren für thermische Entwicklung.

2. Verwendung eines fotografischen Papierträgers nach Anspruch 1 für thermisch entwickelbare farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien nach dem Diffusionsübertragungsverfahren.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5