



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



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 557 859 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93102387.3**

(51) Int. Cl.⁵: **G03C 1/498**

(22) Anmeldetag: **16.02.93**

(30) Priorität: **22.02.92 DE 4205450**

(71) Anmelder: **DU PONT DE NEMOURS**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.09.93 Patentblatt 93/35

(DEUTSCHLAND) GMBH

Du Pont Strasse 1

D-61352 Bad Homburg(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI NL

(72) Erfinder: **Ball, Walter, Dr.**

Giesener Strasse 4

W-6148 Heppenheim(DE)

(54) Durch Wärmebehandlung entwickelbares photographisches Material.

(57) 2.1 Photographische Bilder, die mit sog. Trockensilbermaterial erzeugt wurden, sind nicht ausreichend lagerbeständig.

2.2 Hexamethylentetramin und verwandte Verbindungen sind einfache, billige und wirksame Stabilisatoren für das entwickelte Bild, wenn sie der lichtempfindlichen Schicht oder einer Hilfsschicht zugesetzt werden.

2.3 Herstellung photographischer Bilder, beispielsweise durch Kontaktkopie, Projektion und Kameraaufnahme.

EP 0 557 859 A1

Die Erfindung betrifft ein photographisches Material, bei dem das aufbelichtete Bild durch eine Wärmebehandlung entwickelt werden kann. Materialien dieser Art enthalten in der photographischen Schicht gewöhnlich ein gegen Licht unempfindliches Silbersalz, geringe Mengen eines lichtempfindlichen Silberhalogenids und ein Reduktionsmittel und sind auch unter den Bezeichnungen "photothermographische Materialien" oder "Trockensilbermaterialien" bekannt.

Die Entstehung des Bildes in Trockensilberschichten beruht darauf, daß das im Silberhalogenid bei der Belichtung entstehende latente Bild die Reaktion des unempfindlichen Silbersalzes mit dem Reduktionsmittel bei der Wärmebehandlung katalysiert. Da die Reaktionspartner nach der Entwicklung aber nicht aus der Schicht entfernt werden, können auch die unbelichteten Bereiche bei längerer Lagerung, insbesondere am Tageslicht, durch fortschreitende Silberbildung geschwärzt werden, wodurch der Bildkontrast abnimmt und das Bild nach und nach verschwindet.

Es sind bereits zahlreiche Trockensilbermaterialien bekannt, bei denen die Stabilität des entwickelten Bildes durch Zusatz von bestimmten Verbindungen, sogenannten Stabilisatoren, zur lichtempfindlichen Schicht bewirkt werden soll. Eine Anzahl der einschlägigen Veröffentlichungen ist in Research Disclosure Nr. 17029, Kapitel VIII (Juni 1978) und Nr. 29963, Kapitel XIX (März 1989) aufgeführt.

Die bekannten Stabilisatoren lassen sich fast vollständig den folgenden Verbindungsklassen zuordnen:

- Salze des Quecksilbers und anderer Schwermetalle,
- Halogenverbindungen,
- Heterocyclen, die meist mit Mercaptogruppen substituiert sind,
- acyclische Schwefelverbindungen,
- Säuren und deren Derivate,
- Verbindungen, die Basen freisetzen.

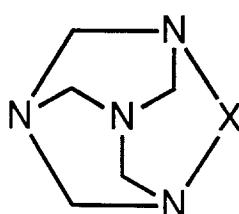
Bei der Verwendung dieser Stabilisatoren müssen verschiedene Nachteile in Kauf genommen werden. So kommen Schwermetallsalze und polyhalogenierte Verbindungen wegen ihrer Umweltschädlichkeit für Verbrauchsmaterialien nicht mehr in Frage. Schwefelverbindungen beeinträchtigen häufig die Empfindlichkeit und Maximaldichte der Materialien oder ergeben einen opaken oder gelbstichigen Bildhintergrund. Säuren und heterocyclische Verbindungen beeinträchtigen ebenfalls die Maximaldichte; letztere sind auch oft nur durch komplizierte Synthesen herstellbar und daher teuer. Viele der bekannten Stabilisatoren bilden während der Wärmeentwicklung lästige und gesundheitsschädliche Dämpfe.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Trockensilbermaterial zu schaffen, das bei guter Stabilität des entwickelten Bildes einfach und billig herstellbar ist und das bei seiner Verwendung keine Gefahr für Umwelt oder Gesundheit herbeiführt.

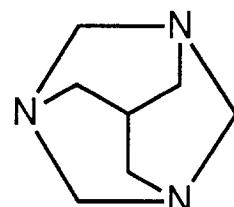
Diese Aufgabe wird durch ein Material nach Anspruch 1 gelöst.

Bevorzugt enthält das wärmeentwickelbare Material als Stabilisatoren Verbindungen der Formeln

35



oder



45 mit X = -CH₂-, -S-, -SO- oder -SO₂-, oder ein Salz einer solchen Verbindung.

Besonders geeignet als stabilisierend wirkende Verbindungen sind Hexamethylentetramin, Pentamethylenetetraminsulfon oder Triazaadamantan.

Bevorzugte Salze dieser Verbindungen sind Salze organischer Säuren, z. B. der Behensäure, der p-Toluolsulfinsäure oder der Bromessigsäure.

50 Die erfindungsgemäßen Trockensilbermaterialien bestehen zumindest aus einer lichtempfindlichen Schicht auf einem Schichtträger. Diese lichtempfindliche Schicht enthält zumindest ein Bindemittel, ein lichtunempfindliches Silbersalz einer organischen Säure, ein Reduktionsmittel für dieses Silbersalz und ein Silberhalogenid.

Als Bindemittel kommen natürliche und synthetische Polymere wie Celluloseacetate, Polyvinylacetale, 55 Polyolefine, polymere Ester, beispielsweise der Terephthalsäure, Polyamide, Poly-(N-vinyl)amide, Polyvinyl/vinylidenchlorid, Polystyrol, Polyacrylnitril, Polycarbonate und dergleichen sowie Copolymeren der den genannten Polymeren zugrundeliegenden Monomere in Frage.

Das nicht lichtempfindliche Silbersalz ist bevorzugt ein Salz einer unverzweigten Fettsäure mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Arachin- oder Behensäure, oder ein Gemisch solcher Salze. Besonders bevorzugt ist Silberstearat.

Als Reduktionsmittel können aromatische Dihydroxyverbindungen wie Hydrochinon, Brenzkatechin oder deren Vorläuferverbindungen dienen. Geeignet sind auch andere als photographische Entwickler wirkende Verbindungen, wie m- oder p-Aminophenole, 3-Pyrazolidinone, Ascorbinsäure und ihre Derivate. Bevorzugt werden Bisphenole, beispielsweise das Bis(2-hydroxy-3-t-butyl-6-methylphenyl)methan. Das Reduktionsmittel kann in der lichtempfindlichen Schicht oder auch in einer angrenzenden Hilfsschicht enthalten sein. Seine Menge beträgt gewöhnlich 0,1 bis 3 Äquivalente, bezogen auf die Gesamtmenge an reduzierbaren Silbersalzen.

Das lichtempfindliche Silberhalogenid kann *in situ* aus dem nicht lichtempfindlichen Silbersalz durch Umsetzung mit einer begrenzten Menge einer Verbindung, die Halogenidionen freisetzen kann, hergestellt werden. Solche Verbindungen sind beispielsweise die Halogenide der Alkalimetalle und des Ammoniums oder organische N-Halogenverbindungen wie N-Bromsuccinimid, N-Bromphthalimid, N-Chlorphthalazinon, N-Bromacetamid und andere. Weitere Verfahren dieser Art sind in den in Research Disclosure Nr. 17029, Kapitel I (Juni 1978) und Nr. 29963, Kapitel XV (März 1989) zitierten Veröffentlichungen beschrieben.

In bevorzugter Weise wird das Silberhalogenid in einem separaten Arbeitsgang ("ex situ") in einer wässriger Lösung hergestellt, die ein hydrophiles Kolloid, bevorzugt Gelatine, enthält. Man wendet hierbei die aus der konventionellen Technik der photographischen Silberhalogenidemulsionen bekannten Verfahren der Fällung sowie der chemischen und spektralen Sensibilisierung an. Danach kann das Silberhalogenid von dem Schutzkolloid getrennt werden, beispielsweise nach dem Verfahren der GB 13 54 186. Das isolierte und ggf. sensibilisierte Silberhalogenid wird dann der Beschichtungsmasse für die lichtempfindliche Schicht des Trockensilbermaterials zugesetzt. Als Silberhalogenid bevorzugt werden Silverbromid und Silverbromoiodid mit einem Iodanteil bis zu 10 Molprozent. Die Korngröße des Silberhalogenids liegt vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,5 µm, sein Anteil am gesamten Silbersalzgehalt der lichtempfindlichen Schicht beträgt im allgemeinen weniger als 10, vorzugsweise 0,2 bis 2 Molprozent.

Es ist vorteilhaft, den erfindungsgemäßen Trockensilbermaterialien einen sogenannten Toner beizufügen, damit das entwickelte Silberbild einen neutralschwarzen Farbton und eine hohe Dichte erhält. Bekannte Toner sind in den Research Disclosure 17029 (Juni 1978), Kapitel V, und 29963 (März 1989), Kapitel XXII, beschrieben. Beispiele brauchbarer Toner sind Phthalazinon und dessen Derivate, beispielsweise 2-Acetylphthalazinon, Phthalimid und Derivate, wie N-Hydroxyphthalimid, Succinimid, N-Hydroxy-1,8-naphthalimid.

Die Trockensilbermaterialien können außer der lichtempfindlichen Schicht weitere Schichten enthalten, beispielsweise über oder unter der lichtempfindlichen Schicht angeordnete Hilfsschichten wie Schutzschichten oder haftungsvermittelnde Schichten oder auf der Rückseite des Schichtträgers angebrachte Antihalo- oder Anticurlschichten. In diesem Fall ist bevorzugt, die erfindungsgemäß im Material enthaltene stabilisierende Verbindung einer Hilfsschicht zuzufügen, die in reaktiver Beziehung zur lichtempfindlichen Schicht steht, d. h., die so angeordnet ist, daß eine Diffusion aus dieser Schicht in die lichtempfindliche Schicht und umgekehrt stattfinden kann. Besonders bevorzugt ist hierfür eine über der lichtempfindlichen Schicht angeordnete Schutzschicht.

Als Schichtträger können sowohl klare und gefärbte bzw. pigmentierte Kunststofffolien, beispielsweise aus Polyethylenterephthalat oder Celluloseacetat, als auch rohe oder beschichtete Papiere dienen.

Die erfindungsgemäßen Trockensilbermaterialien zeichnen sich durch eine gute Beständigkeit auch bei der Lagerung im unbenutzten Zustand, insbesondere hinsichtlich des Schleiers und der Maximaldichte, aus.

Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Trockensilbermaterialien lassen sich Gefahren für die Gesundheit der mit deren Verarbeitung befaßten Personen, z.B. durch schädliche Gase, vermeiden.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden stabilisierenden Verbindungen, insbesondere Hexamethylentetramin, sind relativ leicht herstellbar bzw. zu relativ geringem Preis im Handel erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Materialien können für die Herstellung von Bildern mittels Belichtung und Wärmeentwicklung verwendet werden, insbesondere für Kontaktkopien, Projektionsvergrößerungen und Kameraaufnahmen in der Reproduktionstechnik.

Ausführungsbeispiele

55 Beispiel 1

Eine lichtempfindliche Beschichtungsmasse für ein Trockensilbermaterial wurde auf folgende Weise hergestellt:

In einer Perlmühle wurden

196 g Silberstearat,

1500 ml Ethanol,

40 g Polyvinylpyrrolidon K 30 (Molmasse 40 000),

5 4 ml Nonylphenolethoxylat (10 EO) und

7 g Behensäure

mit 1000 ml Glasperlen (2 mm Durchmesser) unter Kühlung 18 Stunden lang gemahlen. Zur Kontrolle des Mahlgrads wurde eine Probe der Dispersion bei hundertfacher Vergrößerung unter einem Mikroskop betrachtet, wobei keine Teilchen erkennbar waren. Die so hergestellte Beschichtungslösung wird mit A

10 bezeichnet.

Dieser Dispersion wurden unter Rühren

60 g Polyvinylpyrrolidon,

1,28 g Quecksilber-(II)-chlorid in 200 ml Ethanol,

16 g Phthalazinon in 200 ml Ethanol und

15 6,4 g 5-Nitroindazol in 250 ml Ethanol

zugemischt. Nach Abtrennen der Glasperlen ist diese Beschichtungslösung B fertig zum Beschichten.

In einem Lösungsmittelgemisch aus

400 ml Methylchlorid und

80 ml Isopropanol wurden

20 4 ml Nonylphenolethoxylat (10 EO),

40 g Polyvinylbutyral (Molmasse 36 000),

34 g 3,3'-Di-t-butyl-2,2'-dihydroxy-5,5'-dimethyldiphenylmethan

und jeweils 0,086 mol der das entwickelte Bild stabilisierenden Verbindung (wie in Tabelle 1 angegeben) unter Bildung der Beschichtungslösung C gelöst.

25 Die Beschichtungslösung B wurde mit einer Schichtdicke von 60 µm auf einen Polyethylenterephthalat-Schichtträger aufgetragen und getrocknet. Auf die trockene Schicht wurde die Beschichtungslösung C mit einer Schichtdicke von 100 µm aufgebracht und wiederum getrocknet.

Auf diese Weise erhielt man Trockensilberfilme, die sich nur in der Art der in der Schutzschicht enthaltenen stabilisierenden Verbindung unterschieden. Proben dieser Filme wurden in einem Kontaktbelichtungsgerät mittels einer Maske bildmäßig belichtet und durch 20 s langes Inkontaktbringen mit einer

30 Metallocberfläche, die eine Temperatur von 105 °C hatte, entwickelt.

Die entwickelten Filmproben wurden mehrere Tage lang nebeneinander in Fensternähe gelagert und dabei dem jeweils vorhandenen Tageslicht ausgesetzt. Die optische Minimaldichte (an den bildfreien Stellen) wurde täglich mit einem Densitometer in Transmission gemessen. Die Minimaldichte in Abhängigkeit von der Lagerzeit ist in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Dichte des Schichtträgers betrug 0,02.

Tabelle 1

40	Probe	Stabilisierende Verbindung	Lagerzeit in Tagen				
			1	2	5	8	12
	1	keine	0,05	0,07	0,22	0,32	0,40
	2	Imidazol	0,06	0,11	0,19	0,28	0,35
45	3	Tetrachlorphthalsäureanhydrid	0,05	0,10	0,14	0,20	0,25
	4	Tetrabromphthalsäureanhydrid	0,05	0,09	0,16	0,23	0,32
	5	Hexamethylentetramin	0,07	0,07	0,09	0,11	0,12

Die Ergebnisse zeigen, daß die erfundungsgemäße Probe 5 im verarbeiteten Zustand wesentlich

50 beständiger gegen Tageslicht ist als die Vergleichsproben.

Beispiel 2

Durch pAg-geregelten Zweistrahleinlauf in Gegenwart von Gelatine wurde eine Silverbromoiodid-

55 Emulsion mit einer Korngröße von 0,15 µm und einem Iodidgehalt von 2 Molprozent hergestellt und in üblicher Weise von löslichen Salzen befreit. Die Emulsion wurde in üblicher Weise unter Zusatz von Gold- und Schwefelverbindungen chemisch zu optimaler Empfindlichkeit gereift. Danach wurde sie unter Zusatz von 10 g Trypsin je mol Silberhalogenid 60 min bei 40 °C digeriert. Das Silberhalogenid wurde mittels

einer Zentrifuge abgetrennt und mit Aceton gewaschen.

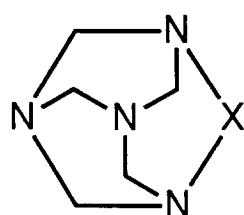
1 g des so isolierten Silberiodobromids wurden in 1450 g der Beschichtungslösung B des Beispiels 1 dispergiert. Die so erhaltene Beschichtungslösung D wurde wie dort beschrieben auf einen Schichtträger aufgetragen und mit der Hilfsschicht aus der Beschichtungslösung C versehen. Die Filmproben wurden in 5 einer Kamera bildmäßig belichtet, entsprechend Beispiel 1 entwickelt und auf Stabilität gegen Tageslicht geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

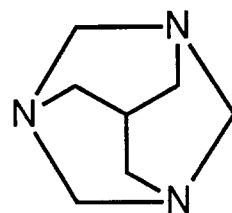
10	Probe	Stabilisierende Verbindung	Lagerzeit in Tagen				
			1	2	6	10	14
15	6	keine	0,10	0,23	0,30	0,35	0,38
	7	Hexamethylentetramin	0,06	0,06	0,07	0,08	0,08
	8	Pentamethylentetraminsulfon	0,05	0,05	0,06	0,10	0,12
	9	Tetrachlorphthalsäureanhydrid	0,08	0,14	0,22	0,25	0,29

20 Patentansprüche

1. Durch Wärmebehandlung entwickelbares photographisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer auf einem Schichtträger aufgetragenen Bindemittelschicht, welche mindestens ein lichtempfindliches Silberhalogenid, ein lichtunempfindliches Silbersalz einer organischen Säure, sowie in dieser Schicht oder in einer in reaktiver Beziehung ihr stehenden weiteren Schicht mindestens ein Reduktionsmittel und eine das entwickelte Bild stabilisierende Verbindung enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die das entwickelte Bild stabilisierende Verbindung zu der Gruppe gehört, die gebildet wird aus Hexamethylentetramin und seinen Salzen, aus Triazaadamantan und seinen Salzen sowie aus Verbindungen, die sich von Hexamethylentetramin durch Austausch einer oder mehrerer Gruppen -CH₂- gegen eine der Gruppen -S-, -SO- oder -SO₂- ableiten lassen.
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die das entwickelte Bild stabilisierende Verbindung eine Verbindung der Formel



oder



45

mit X = -CH₂-, -S-, -SO- oder -SO₂- oder ein Salz einer solchen Verbindung ist.

3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die das entwickelte Bild stabilisierende Verbindung Hexamethylentetramin, Pentamethylentetraminsulfon oder Triazaadamantan oder ein Salz davon ist.
4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die das entwickelte Bild stabilisierende Verbindung in einer über der Bindemittelschicht angeordneten Hilfsschicht enthalten ist.

- 5 5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 4,
 dadurch gekennzeichnet, daß
 es je mol Silbersalz 1 bis 100 mmol, bevorzugt 2 bis 30 mmol, besonders bevorzugt 5 bis 15 mmol der
 das entwickelte Bild stabilisierenden Verbindung enthält.
6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 5,
 dadurch gekennzeichnet, daß
 das Silberhalogenid ex situ gebildet und chemisch und ggf. spektral sensibilisiert wurde.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 2387
Seite 1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 277 817 (KONICA CORPORATION) * 'Preparation of a dispersion of organic silver salt' auf S.24 und 'Coating solution' auf S.27 * * Seite 19, Zeile 8 - Zeile 24; Ansprüche 1,18; Beispiel 3 *	1-6	G03C1/498
Y	---	4	
Y	RESEARCH DISCLOSURE Bd. 147, Nr. 24, Juli 1976, HAVANT GB Seiten 22 - 24 J.A.VANALLEN ET AL. 'Photothermographic element, composition and process' * Seite 23, rechte Spalte, letzter Absatz vor Beispiel 1 *	4	
Y	RESEARCH DISCLOSURE Bd. 170, Nr. 39, Juni 1978, HAVANT GB Seiten 41 - 43 C.G.HOULE 'Antifoggants in heat developable photographic materials' * Seite 42, rechte Spalte, Absätze 9 und 10 *	4	
A	H.LETTAU 'Chemie der Heterocyclen' 1980 , VEB DEUTSCHER VERLAG FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE , LEIPZIG, DD * Abschnitt 4.1.1. und Tabelle 4.1 *	1-6 --- -/-	G03C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	05 JUNI 1993	BUSCHA A.J.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 2387
Seite 2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, no. 8, 20. August 1990, Columbus, Ohio, US; abstract no. 68189, 'The study of photographic activity of azaadamantane.I.Antifogging properties of 1,3,5-triazaadamantane derivatives'</p> <p>Seite 602 ;</p> <p>* Zusammenfassung *</p> <p>& ZH.NAUCHN.PRIKL.FOTOGR.KINEMATOGR.</p> <p>Bd. 35, Nr. 2, 1990, SU</p> <p>Seiten 102 - 106</p> <p>YU.I.ZHURBA</p> <p>---</p> <p>GB-A-2 022 276 (LA CELLOPHANE)</p> <p>* Seite 2, Zeile 2; Ansprüche 1,11;</p> <p>Beispiel 3 *</p> <p>-----</p>	1-6	
A		1-6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p>			
Recherchemort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	05 JUNI 1993	BUSCHA A.J.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>.....</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>	
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</p> <p>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</p> <p>A : technologischer Hintergrund</p> <p>O : nichtschriftliche Offenbarung</p> <p>P : Zwischenliteratur</p>			