

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 620 480 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
24.07.1996 Patentblatt 1996/30

(51) Int Cl.⁶: **G03C 1/76**

(21) Anmeldenummer: **94104899.3**

(22) Anmeldetag: **28.03.1994**

(54) **Lichtempfindliches Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial mit verminderter
Druckempfindlichkeit**

Light-sensitive silver halide recording material having reduced pressure sensitivity

Matériau d'enregistrement à halogénure d'argent sensible à la lumière ayant une sensibilité réduite à la pression

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(30) Priorität: **10.04.1993 DE 4311888**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.10.1994 Patentblatt 1994/42

(73) Patentinhaber:

- **DU PONT DE NEMOURS (DEUTSCHLAND)
GMBH
D-61343 Bad Homburg v.d.H. (DE)
Benannte Vertragsstaaten:
DE**
- **E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
Wilmington Delaware 19898 (US)
Benannte Vertragsstaaten:
FR GB IT**

(72) Erfinder: **Rüger, Reinhold, Dr.
D-63322 Rödermark (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 520 394 DD-A- 212 339

EP 0 620 480 B1

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).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial nach dem Oberbegriff des Hauptanspruchs.

Bei der Herstellung, Lagerung und Verarbeitung werden lichtempfindliche Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterialien bewegt, während sie mit den Oberflächen z. B. von anderen Filmen, Führungsrollen und Blechen von Belichtern, Kassetten und Entwicklungsmaschinen in Berührung sind. Solche Oberflächen zeigen in der Praxis Rauigkeiten oder Spitzen durch Ablagerung von Schmutz, Staub, Verkratzen oder auch durch Mattierungsmittel. An den Kontaktpunkten mit derartigen Spitzen wird ein erheblicher Druck auf die Filmoberfläche ausgeübt, der auf die Silberhalogenidkörner übertragen wird und zu einer Drucksensibilisierung führen kann. Bei der Entwicklung wird das Material an diesen Stellen auch dann geschwärzt, wenn keine Belichtung stattgefunden hat, sodaß graue oder schwarze Druckmarken entstehen. Dies geschieht insbesondere auch ohne daß die äußere Schicht mechanisch verletzt wird. In der Regel haben solche Druckmarken die Form von schwarzen Strichen, die das aufgezeichnete Bild beeinträchtigen. Besonders nachteilig sind solche schwarzen Druckmarken bei Fotosatzfilmen und bei Filmen, die mit infektiöser Entwicklung verarbeitet wurden.

Durch die neuere Entwicklung zu schneller und weitgehend automatischer Handhabung der Materialien, beispielsweise beim Belichten, hat das Problem der Druckempfindlichkeit an Bedeutung zugenommen. Wegen der gleichzeitig geforderten Eignung für schnelle Verarbeitung kann es nicht dadurch gelöst werden, daß man einfach den Bindemittelanteil in der Emulsion oder die Dicke der Schutzschicht erhöht.

Die Patentanmeldung EP 02 09 010-A2 beschreibt Aufzeichnungsmaterialien mit ultrasteilem Kontrast und reduzierter Druckempfindlichkeit, welche Polyhydroxybenzole, beispielsweise Hydrochinon, enthalten. Bei diesen Materialien nimmt die Druckempfindlichkeit jedoch erst nach längerer Lagerung ab und gleichzeitig vermindert sich die Empfindlichkeit.

In der Anmeldung EP 04 90 302-A2 wird vorgeschlagen, der Emulsionsschicht kolloidale Kieselsäure zuzusetzen und den dynamischen Reibungsbeiwert durch Inkorporieren eines Gleitmittels in die Schutzschicht zu begrenzen.

Es ist auch bekannt, die Druckempfindlichkeit durch Einarbeiten von weichen Polymerlatices in die Emulsions- oder Übergußschicht zu vermindern (siehe z. B. Research Disclosure 308 119, Dezember 1989).

Die bekannten Verfahren führen zwar zu einer gewissen Verminderung der Druckempfindlichkeit, die aber in vielen Fällen nicht ausreicht. Darüber hinaus verursachen in die Schichten eingebrachte Gleitmittel oder Latices insbesondere in größeren Mengen eine Reihe von anderen Nachteilen, wie Klebeneigung, verminderte Naßkratzfestigkeit und Trübung. Auch die erforderliche Verarbeitungszeit wird verlängert. Kolloidale Kieselsäure beeinträchtigt die Planlage der Materialien und erhöht in unerwünschter Weise die Viskosität der Gießlösungen.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein schnell verarbeitbares lichtempfindliches Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial zu schaffen, das weitgehend unempfindlich gegen das Auftreten von Druckmarken ist sowie eine geringe Trübung und optimale sensitometrische Eigenschaften aufweist.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein lichtempfindliches Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und mindestens einer Schichtanordnung aus mindestens einer Silberhalogenid-Emulsionsschicht und einer ein hydrophiles Kolloid enthaltenden äußeren Schutzschicht auf der vom Träger abgewandten Seite der Schichtanordnung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Schutzschicht ein Polyolefinoxydat mit einer Säurezahl von 10 bis 35 mg KOH je g enthält.

Polyolefinoxydate sind Produkte, deren Moleküle aus einer Polyolefinkette mit oxydativ erzeugten funktionellen Gruppen, im wesentlichen Carboxyl- und Hydroxylgruppen, bestehen. Herstellung und Eigenschaften sind beispielsweise beschrieben in Kunststoff-Handbuch, Band IV, Seite 161 ff. (Carl Hanser Verlag, München 1969) und in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 24, Seite 42 f. (Verlag Chemie, Weinheim 1983). Geeignete Produkte sind sowohl in reiner Form als auch als wäßrige Dispersion im Handel.

Die Anwendung von oxydiertem Polyethylen als geschlossene Schicht auf rußhaltigen Lichthofschutz-Rückschichten zur Verbesserung der Verklebeneigung, der Kratzempfindlichkeit, des Abriebs und des Verhaltens in alkalischen Entwicklungsbädern wird in der Patentschrift DD 02 12 339 beschrieben. Danach war aber für den Fachmann nicht zu erwarten, daß Polyolefinoxydate als Bestandteil von Schutzschichten über der lichtempfindlichen Emulsion die Bildung von Druckmarken verhindern.

Das hydrophile Kolloid in der Schutzschicht ist bevorzugt Gelatine. Es lassen sich aber auch andere makromolekulare hydrophile Stoffe verwenden, beispielsweise Polyacrylamid, Polyvinylalkohol und Copolymere der entsprechenden Monomere, ggf. auch mit Acrylsäure.

Das in der Schutzschicht der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien enthaltene Polyolefinoxydat ist bevorzugt ein Polyethylenoxydat.

Der Anteil des Polyolefinoxydats in der Schutzschicht kann etwa 2 bis 85 Gewichtsprozent, bevorzugt zwischen 5 und 70 Gewichtsprozent, betragen. Ein besonders bevorzugter Bereich liegt zwischen 20 und 60 Gewichtsprozent.

Kenngrößen für Polyolefinoxydate werden nach den DGF-Einheitmethoden, Abteilung M: Wachse und Wachstumsprodukte, Stuttgart 1975, der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft, ermittelt.

Erfindungsgemäß bevorzugte Polyolefinoxydate haben eine Kugeldruckhärte nach DGF-M-III 9a zwischen 150 und 1100 bar. Besonders bevorzugt ist der Bereich von 250 bis 1100 bar.

Die Molmasse der erfindungsgemäßen Polyolefinoxydate liegt bevorzugt zwischen 3000 und 8000 g/mol.

Die Säurezahl der erfindungsgemäßen Polyolefinoxydate beträgt zwischen 10 und 35 mg KOH je g. Bevorzugt ist der Bereich von 15 bis 25 mg KOH je g.

Bevorzugt werden Polyolefinoxydate mit einem Schmelzpunkt von 90 bis 140 °C, bestimmt nach DIN 53736.

Für das Einbringen in die Beschichtungslösungen werden die Polyolefinoxydate zweckmäßig zu einer wäßrigen Dispersion verarbeitet. Dies kann in bekannter Weise durch Erwärmen einer Mischung mit Wasser über den Schmelzpunkt und Rühren, ggf. unter erhöhtem Druck und vorzugsweise in Gegenwart eines Alkalihydroxids, geschehen. Die Teilchengröße der Dispersion sollte unter 200 nm, bevorzugt zwischen 50 und 100 nm, liegen.

Im Gegensatz zu anderen Polymerdispersionen behindern die Polyolefinoxydate auch bei hohem Anteil in der Schutzschicht überraschenderweise nicht wesentlich den Zutritt der Verarbeitungslösungen zur lichtempfindlichen Emulsionsschicht. Daher wird die Eignung der Materialien für Schnellverarbeitung nicht gemindert.

Die Dicke der Schutzschicht der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien kann je nach dem Verwendungszweck und den gewünschten Eigenschaften in weiten Grenzen gewählt werden. Ein bevorzugter Bereich ist gekennzeichnet durch ein Auftragsgewicht der getrockneten Schicht zwischen 0,1 und 1,5 g/m². Besonders bevorzugt ist der Bereich zwischen 0,5 und 1,2 g/m².

Die lichtempfindlichen Silberhalogenide der erfindungsgemäß verwendeten Aufzeichnungsmaterialien bestehen aus Silberchlorid, Silberbromid, Silberchlorobromid, Silberbromiodid oder Silberchlorobromiodid. Sie können monodispers oder polydispers sein, eine einheitliche Zusammensetzung haben aber auch Körner mit Kern-Schale-Aufbau aufweisen sowie auch Gemische von Körnern verschiedener Zusammensetzung und Korngrößenverteilung sein. Die Gestalt der Körner kann vorwiegend sphärisch, polyedrisch oder auch tafelförmig sein. Die Silberhalogenide werden unter Verwendung eines hydrophilen kolloidalen Bindemittels, bevorzugt Gelatine, hergestellt. Methoden zur Herstellung geeigneter lichtempfindlicher Silberhalogenidemulsionen sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in der Research Disclosure 308 119 (Dezember 1989) zusammengefaßt.

Die Korngröße der Silberhalogenidkörner in den Emulsionen richtet sich nach der erforderlichen Empfindlichkeit und kann beispielsweise zwischen 0,1 und 1 µm betragen. Bei der Emulsionsherstellung können Edelmetallsalze, besonders Salze von Rhodium oder Iridium zur Verbesserung der photographischen Eigenschaften in den üblichen Mengen anwesend sein.

Die Emulsionen werden bevorzugt chemisch sensibilisiert. Geeignete Verfahren sind die Schwefel-, die Reduktions- und die Edelmetallsensibilisierung, die auch in Kombination angewendet werden können. Für letztere können beispielsweise Gold- oder Iridiumverbindungen benutzt werden.

Die Emulsionen können mit üblichen Sensibilisierungsfarbstoffen spektral sensibilisiert werden.

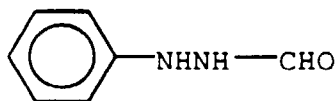
Die Emulsionen können auch übliche Antischleiermittel enthalten. Bevorzugt sind Tetraazaindene, ggf. substituiertes Benztriazol, 5-Nitroindazol und Quecksilberchlorid. Diese Mittel können zu jedem Zeitpunkt bei der Emulsionsherstellung zugesetzt werden oder in einer Hilfsschicht des photographischen Materials enthalten sein. Zur Verbesserung der photographischen Eigenschaften kann der Emulsion vor oder nach der chemischen Reifung ein Jodid in einer Menge von etwa 1 mmol je Mol Silber zugesetzt werden.

Das photographische Material kann weitere Zusätze, die für die Erzeugung bestimmter Eigenschaften bekannt und üblich sind, enthalten. Solche Mittel sind zum Beispiel in der Research Disclosure 308 119 in den Kapiteln V (Aufheller), XI (Beschichtungshilfsmittel), XII (Weichmacher und Gleitmittel) und XVI (Mattierungsmittel) aufgeführt.

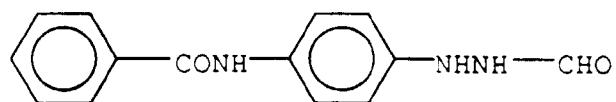
Der Gelatinegehalt der Emulsionen liegt im allgemeinen zwischen 50 und 200 g je Mol Silber; bevorzugt wird der Bereich zwischen 70 und 150 g je Mol Silber.

Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien enthalten bevorzugt eine kontraststeigernde Hydrazinverbindung. Diese Hydrazinverbindung kann in an sich bekannter Weise entweder in die Silberhalogenid-Emulsionsschicht oder in eine mit dieser in reaktiver Beziehung stehende Hilfsschicht inkorporiert werden. "Reaktive Beziehung" bedeutet hier, daß die Hydrazinverbindung oder ihre Reaktionsprodukte zumindest während der Einwirkung einer wäßrigen alkalischen Entwicklerlösung in die Emulsionsschicht übertreten können. Geeignete Verbindungen und Inkorporierungsverfahren sind beispielsweise beschrieben in Research Disclosure 235 010 (November 1983), DE-27 25 743-A1, EP-00 32 456-B, EP-01 26 000-A2, EP-01 38 200-A2, EP-02 03 521-A2, EP-02 17 310-A2, EP-02 53 665-A2, EP-03 24 391-A2, EP-03 24 426-A2, EP-03 26 443-A2, EP-03 56 898-A2, EP-04 73 342-A1, EP-05 01 546-A1.

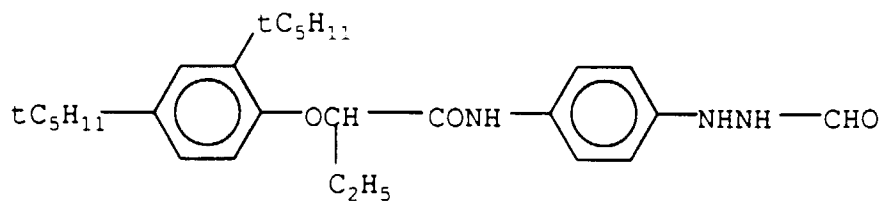
Beispiele geeigneter Hydrazinverbindungen sind



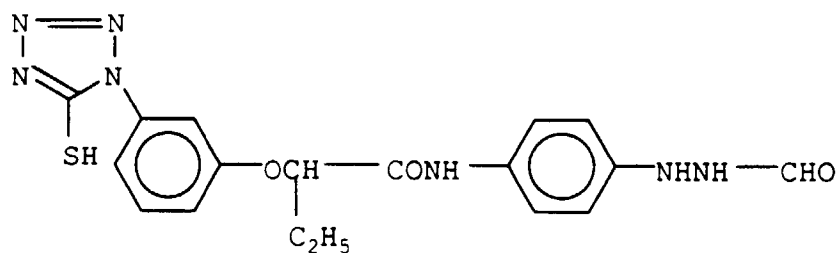
(H-1)



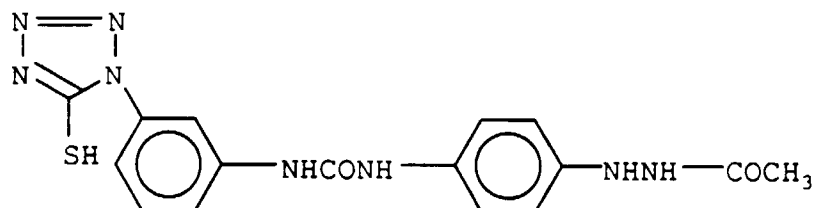
(H-2)



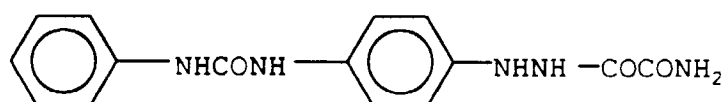
(H-3)



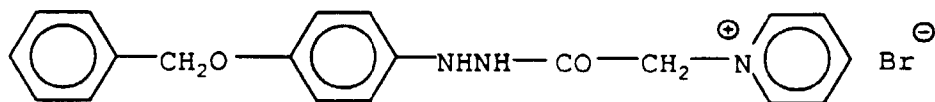
(H-4)



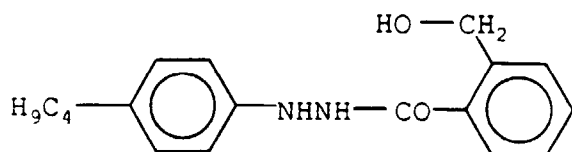
(H-5)



(H-6)



(H-7)



(H-8)

Die Schichten der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien können mit einem bekannten Mittel gehärtet sein. Dieses Härtemittel kann der Emulsionsschicht zugesetzt oder über eine Hilfsschicht, beispielsweise die äußere Schutzschicht, eingebracht werden. Bevorzugte Härtungsmittel sind Hydroxydichlorotriazin, Dihydroxydioxan, Divinylsulfone, Biscarbamoylimidazole.

Die Schichten der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien können auch bekannte Polymerdispersionen enthalten, durch die beispielsweise die Dimensionsstabilität des photographischen Materials verbessert wird. Es handelt sich dabei in der Regel um Latices hydrophober Polymere in wäßriger Matrix. Beispiele für geeignete Polymerdispersionen sind in der Research Disclosure 308 119, Kapitel IX B, genannt. Bevorzugt sind Polymere oder Copolymere verschiedener Acrylsäureester mit Teilchengrößen unter 100 nm.

Bei den erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien können alle lichtempfindlichen Schichten in einer Schichtanordnung auf einer Seite des Schichtträgers aufgetragen werden, wobei die andere Seite unbeschichtet bleibt oder lichtunempfindliche Hilfsschichten, beispielsweise für Lichthofschutz und Planlage, trägt. Zur Erfindung gehören aber auch Materialien, bei denen auf beiden Seiten des Schichtträgers lichtempfindliche Schichtanordnungen aus mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenid-Emulsionsschicht und einer äußeren Schutzschicht vorhanden sind.

Die Schichtanordnungen können außer den lichtempfindlichen Silberhalogenid-Emulsionsschichten und der äußeren Schutzschicht weitere Schichten enthalten, beispielsweise zur Förderung der Haftung oder des Beschichtungsvorgangs oder Filterschichten.

Es können alle bekannten Schichtträger verwendet werden, insbesondere flexible wie Folien aus Polyestern wie Polyethylenterephthalat oder aus Celluloseestern sowie Papier, vorzugsweise mit hydrophober Beschichtung.

Man kann die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien so formulieren, daß der Anteil des hydrophilen Kolloids in den Emulsions- und Schutzschichten gering ist. Solche Materialien eignen sich besonders für die Schnellverarbeitung.

Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien können auf allen Gebieten der photographischen und radio-graphischen Bilderzeugung angewendet werden, insbesondere bei der Reproduktion von Farbbildern in der Druckvorstufe und bei der Aufzeichnung von Röntgenstrahlenbildern in der medizinischen Diagnostik.

In den nachstehenden Ausführungsbeispielen wurden die folgenden bekannten bzw. erfindungsgemäßen Mittel zur Verbesserung der Druckempfindlichkeit angewendet:

- L1 wäßrige Dispersion von Styrol-Methylmethacrylat-Copolymer (30/70), Molmasse etwa 100 000 g/mol, Teilchengröße 100 nm, Feststoffgehalt 40 Gewichtsprozent.
- L2 wäßrige Dispersion von Polyethylen, Molmasse 20 000 g/mol, Teilchengröße 200 nm, Feststoffgehalt 20 Gewichtsprozent.
- L3 wäßrige Dispersion (Latex) von Polyethylacrylat, Molmasse etwa 100 000 g/mol, Teilchengröße 100 nm, Feststoffgehalt 30 Gewichtsprozent.
- L4 wäßrige Dispersion von Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (90/10), Molmasse 6 000 g/mol, Teilchengröße 500 nm, Feststoffgehalt 20 Gewichtsprozent.
- L5 wäßrige Dispersion von Ethylen-Acrylsäure-Copolymer (92,5/7,5), Molmasse 6 000 g/mol, Teilchengröße 150 nm, Feststoffgehalt 20 Gewichtsprozent.
- KKK kolloidale Kieselsäure in Wasser, Teilchengröße 20 nm, Feststoffgehalt 30 Gewichtsprozent.
- PO wäßrige Dispersion von Polyethylenoxydat, Molmasse 8000 g/mol, Kugeldruckhärte ca. 1000 bar, Säurezahl 22 mg KOH/g, Teilchengröße 100 nm, Feststoffgehalt 35 Gewichtsprozent, Schmelzpunkt 130 °C.
- HQ Hydrochinon (wäßrige Lösung).

Die angegebenen Mengen beziehen sich stets auf den in diesen Dispersionen enthaltenen Feststoff.

Beispiel 1

Durch pAg-gesteuerten Zweistrahleinlauf wurde eine kubische Silberhalogenidemulsion (Cl/Br=80/20) mit einer mittleren Kantenlänge der Silberhalogenidkörner von 0,21 µm hergestellt. Nach Entfernen der löslichen Salze mittels des Flockungsverfahrens wurde die Emulsion mit Gold und Thiosulfat auf optimale Kurzzeitempfindlichkeit chemisch gereift und ein optischer Sensibilisator für den blaugrünen Spektralbereich sowie übliche Stabilisatoren, Beschichtungshilfsmittel und Latex L3 zugefügt. Die Emulsion enthielt je g Silber 0,5 g Gelatine und 0,1 g L3.

Aus Gelatine und den in Tabelle 1 angegebenen Zusätzen wurden wäßrige Beschichtungslösungen für Schutzschichten hergestellt und gemeinsam mit der Emulsion auf einen mit einer Haftschrift und einer Lichthofschutz-Rückschicht versehenen Polyethylenterephthalat-Schichtträger aufgetragen und getrocknet. Die Schutzschichten enthielten außerdem noch 30 mg/m² einer Fällungskieselsäure (Teilchengröße 5 µm) als Mattierungsmittel und 60 mg/m² Octylphenoldiethoxysulfonsäure (Natriumsalz) als Beschichtungshilfsmittel. Das Auftragsgewicht der Emulsionsschicht entsprach 4,4 g Silber je m², das der Schutzschichten ist in Tabelle 1 angegeben.

Proben der so erhaltenen Aufzeichnungsmaterialien wurden durch einen Verlaufskeil mit weißem Licht 2x10⁻⁵ s lang belichtet und unter Verwendung eines handelsüblichen Entwicklers für die Schnellverarbeitung von Strich- und Rasterfilmen (CUFD der Firma Du Pont de Nemours (Deutschland) GmbH) in einer Rollenentwicklungsmaschine ver-

arbeitet. Die Entwicklung dauerte 25 s bei 36 °C. Es wurden keine Unterschiede zwischen den Versuchsmaterialien hinsichtlich Empfindlichkeit, Kontrast, Maximaldichte und Schleier beobachtet.

Zur Prüfung der Empfindlichkeit gegen Drucksensibilisierung wurde eine Hartmetallspitze (Krümmungsradius der Oberfläche 0,5 mm) mit 18 mm/s und mit von 1 bis 11 N ansteigender Auflagekraft über die Oberfläche der Emulsionsseite von unbelichteten Proben, die auf einer ebenen Glasplatte auflagen, gezogen. Die Proben wurden wie oben beschrieben verarbeitet. Als Maß für die Empfindlichkeit gegen Drucksensibilisierung dient die kleinste Auflagekraft, die eine mit bloßem Auge am entwickelten Film erkennbare Druckmarke hervorruft.

Die Trübung der Materialien wird an Proben, die ohne Belichtung und Entwicklung fixiert und getrocknet wurden, mit einem Gerät des Typs "XL-211 Hazegard® Hazemeter" der Firma Gardener Instruments gemessen. Angegeben wird der Anteil der Streulichtintensität bezogen auf die Intensität des einfallenden Lichts.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Versuch	Schutzschicht			Druckmarken bei (N)	Trübung (%)	Bemerkungen
	Gelatine (g/m ²)	Zusatz, Menge (g/m ²)	Auftrag (g/m ²)			
1	0,7	-	0,8	< 1	7,4	Schmutz
2	1,5	-	1,6	< 1	7,6	
3	0,7	L1, 0,4	1,2	< 1		
4	0,7	L1, 0,8	1,6	< 1		
5	0,7	L2, 0,4	1,2	2	9,6	
6	0,7	L2, 0,8	1,6	4	10,0	
7	0,7	KK, 0,4	1,2	< 1		
8	0,7	KK, 0,8	1,6	< 1		
9	0,7	L3, 0,4	1,2	< 1		
10	0,7	L3, 0,8	1,6	< 1		
11	0,7	L4, 0,4	1,2	< 1		
12	0,7	L4, 0,8	1,6	< 1		
13	0,7	L5, 0,4	1,2	< 1		
14	0,4	PO, 0,3	0,8	6	7,4	
15	0,7	PO, 0,2	1,0	5	6,9	
16	0,7	PO, 0,4	1,2	> 11	7,4	
17	0,4	PO, 0,8	1,3	> 11	7,1	

Die Ergebnisse zeigen, dass nur der Zusatz des Polyethylenoxydates (Versuche 14-17) einen starken Schutz gegen Drucksensibilisierung bewirkt. Der Gesamtauftrag der Übergangsschicht ist dabei von untergeordneter Bedeutung. Die Zugabe des Polymeren kann also durch Weglassen von Gelatine ausgeglichen werden. Versuche 14 und 17 zeigen außerdem, daß auch große Mengen Polyethylenoxidat der Schicht zugesetzt werden können, ohne daß eine Trübung der Schicht eintritt. Vergleichsversuch 6 zeigt zwar auch einen erheblich besseren Schutz gegen Drucksensibilisierung, ist aber wegen der starken Trübung der Schicht und der Schmutzaufnahme während der Verarbeitung praktisch nicht brauchbar.

Die Versuche 3, 4, 7 und 8 zeigen, daß Dispersionen der als Zusatz zur Schutzschicht bekannten "harten" Füllstoffe Kieselsäure und Styrol-Methylmethacrylat-Copolymer keine spezifische Verbesserung der Empfindlichkeit gegen Druckmarken bewirken.

Beispiel 2

Durch pAg-kontrollierten Doppelstrahleinlauf wurde eine kubische Silberbromidemulsion mit Körnern der Kantenlänge 0,2 µm hergestellt. Diese Emulsion wurde geflockt, gewaschen und mit 0,3 mmol Thiosulfat je mol Silber chemisch gereift. Es wurden noch 5x10⁻³ mol Kaliumiodid je mol Silber und ein Sensibilisator für den grünen Spektralbereich, 1 mmol der Hydrazinverbindung H-7 je mol Silber und ein Beschichtungshilfsmittel zugesetzt. Diese Emulsion wurde gemeinsam mit einer Schutzschicht auf einen Polyethylenterephthalat-Schichtträger aufgetragen. Das Silberauftragsgewicht betrug 3,5 g/m². Die Schutzschicht bestand aus 0,8 g/m² Gelatine und den Zusätzen nach Tabelle 2. Sie enthielt noch 2,4-Dichloro-6-hydroxytriazin als Härtungsmittel und das Mattierungsmittel wie in Beispiel 1.

EP 0 620 480 B1

Zur sensitometrischen Prüfung wurden Proben dieser Filme durch eine Vorlage mit einem Dichteverlaufskeil und einem mit einem Dichteverlaufskeil unterlegten Kontakttraster im Kontakt mit Weißlicht belichtet und anschliessend in einer Rollenentwicklungsmaschine mit einem handelsüblichen Entwickler für Hochkontrast-Schnellverarbeitung und einem Härtefixierbad verarbeitet. Die Entwicklungszeit betrug 40 s bei 38 °C. An den entwickelten Filmproben wurden Minimal- und Maximaldichte (Dmin bzw. Dmax), die Empfindlichkeit S für den Rastertonwert 50%, bezogen auf den Versuch 18 als Vergleich und die mittlere Gradation zwischen den Dichtewerten 2 und 4 bestimmt.

Zur Prüfung der Empfindlichkeit gegen Druckmarken wurde wie bei Beispiel 1 verfahren, die Proben wurden jedoch unter den gleichen Bedingungen wie bei der sensitometrischen Prüfung verarbeitet. Die Ergebnisse der Auswertungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Ergebnisse zeigen, daß eine wesentliche Verbesserung der Anfälligkeit gegen Druckmarken ohne andere Nachteile nur bei den erfindungsgemäßen Versuchen 26 und 27 erzielt wird. Die Polyethylen dispersion L2 bewirkt zwar eine gewisse Verbesserung, jedoch steigt die Trübung stark an. Die günstige Wirkung des Hydrochinons ist mit starker Verminderung von Empfindlichkeit und Kontrast verbunden.

Tabelle 2

Versuch	Zusatz	Menge (g/m ²)	Dmin	Dmax	S	G	Druckmarken bei (N)	Trübung (%)
18	-	-	0,04	5,8	1,00	> 25	< 1	7,0
19	HQ L2	0,15 0,20	0,04	5,8	0,75	18	5	8,4
20	KK	0,40	0,04	5,8	0,92	> 25	< 1	7,0
21	KK L2	0,40 0,20	0,04	5,8	0,92	25	2	7,9
22	L1	0,40	0,04	5,8	0,88	> 25	< 1	7,0
23	L1 L2	0,40 0,20	0,04	5,8	0,88	25	3	8,2
24	L2	0,20	0,04	5,8	1,00	> 25	4	8,6
25	L2	0,40	0,04	5,8	0,96	> 25	9	9,1
26	PO	0,20	0,04	5,8	1,05	> 25	9	6,8
27	PO	0,40	0,04	5,8	1,05	> 25	> 11	7,0

Patentansprüche

1. Lichtempfindliches Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und mindestens einer Schichtanordnung aus mindestens einer Silberhalogenid-Emulsionsschicht und einer ein hydrophiles Kolloid enthaltenden äußeren Schutzschicht auf der vom Träger abgewandten Seite der Schichtanordnung, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht ein Polyolefinoxydat mit einer Säurezahl von 10 bis 35 mg KOH je g enthält.
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzschicht als hydrophiles Kolloid Gelatine enthält.
3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyolefinoxydat ein Polyethylenoxidat ist.

4. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß
der Anteil des Polyolefinoxydats in der Schutzschicht 5 bis 70 Gewichtsprozent, bezogen auf das hydrophile Kolloid, beträgt.
5. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Polyolefinoxydat eine Kugeldruckhärte von 150 bis 1100 bar hat.
6. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Polyolefinoxydat eine Säurezahl von 15 bis 25 mg KOH je g hat.
7. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Polyolefinoxydat eine Molmasse von 3000 bis 8000 g/mol hat.
8. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Teilchengröße des Polyolefinoxydats in der Schutzschicht zwischen 50 und 100 nm liegt.
9. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, daß
es in mindestens einer Silberhalogenid-Emulsionsschicht oder in einer mit einer solchen in reaktiver Beziehung stehenden Schicht eine Hydrazinverbindung enthält.

Claims

1. A photosensitive silver halide recording material with a support and at least one layer system of at least one silver halide emulsion layer and an outer protective layer containing a hydrophilic colloid on the side of the layer system away from the support,
characterized in that
the protective layer contains a polyolefin oxidate having an acid number of 10 to 35 mg KOH per g.
2. A recording material according to claim 1,
characterized in that
the protective layer contains gelatin as the hydrophilic colloid.
3. A recording material according to claim 1 or 2,
characterized in that
the polyolefin oxidate is a polyethylene oxide.,
4. A recording material according to one of claims 1 to 3,
characterized in that
the proportion of the polyolefin oxidate in the protective layer is 5 to 70 weight percent, relative to the hydrophilic colloid.
5. A recording material according to one of claims 1 to 4,
characterized in that
the polyolefin oxidate has a ball indentation hardness of 150 to 1100 bar.
6. A recording material according to one of claims 1 to 5,
characterized in that
the polyolefin oxidate has an acid number of 15 to 25 mg KOH per g.
7. A recording material according to one of claims 1 to 6,
characterized in that

the polyolefin oxidate has a molar mass of 3000 to 8000 g/mole.

8. A recording material according to one of claims 1 to 7,
characterized in that
the particle size of the polyolefin oxidate in the protective layer is between 50 and 100 nm.
9. A recording material according to one of claims 1 to 8,
characterized in that
it contains a hydrazine compound in at least one silver halide emulsion layer or in a layer having a reactive relationship to such emulsion layer.

Revendications

1. Matériau photographique à base d'halogénure d'argent sensible à la lumière comportant une couche support et au moins un ensemble de couches constituées d'au moins une couche d'émulsion à base d'halogénure d'argent et d'une couche protectrice extérieure contenant un colloïde hydrophile se trouvant sur la face de l'ensemble de couches opposée au support, caractérisé en ce que la couche protectrice contient un oxyde de polyoléfine présentant un indice d'acide de 10 à 35 mg de KOH par g.
2. Matériau photographique selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche protectrice contient de la gélatine comme colloïde hydrophile.
3. Matériau photographique selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'oxyde de polyoléfine est un oxyde de polyéthylène.
4. Matériau photographique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que la proportion d'oxyde de polyoléfine dans la couche protectrice est comprise entre 5 et 70% en poids par rapport au colloïde hydrophile.
5. Matériau photographique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'oxyde de polyoléfine présente une dureté à la bille de 150 à 1100 bars.
6. Matériau photographique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'oxyde de polyoléfine présente un indice d'acide de 15 à 25 mg de KOH par g.
7. Matériau photographique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la masse moléculaire de l'oxyde de polyoléfine est comprise entre 3000 et 8000 g/mole.
8. Matériau photographique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la dimension particulaire de l'oxyde de polyoléfine dans la couche protectrice est comprise entre 50 et 100 nm.
9. Matériau photographique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il contient un dérivé d'hydrazine dans au moins une couche d'émulsion à base d'halogénure d'argent ou dans une couche se trouvant en réaction de relation avec celle-ci.