

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 741 320 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
06.11.1996 Patentblatt 1996/45

(51) Int. Cl.⁶: **G03C 1/498**

(21) Anmeldenummer: **96106487.0**

(22) Anmeldetag: **25.04.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(30) Priorität: **04.05.1995 DE 19516349**

(71) Anmelder: **DU PONT DE NEMOURS
(DEUTSCHLAND) GMBH
61343 Bad Homburg v.d.H. (DE)**

(72) Erfinder: **Friedel, Horst, Dr.
63263 Neu-Isenburg (DE)**

(54) **Photothermographic light sensitive recording material with high gradation**

(57) Die Gradation bekannter photothermographischer Aufzeichnungsmaterialien ist für Anwendungen in der Reproduktionstechnik unzureichend. Dafür wird ein neues Material dieser Art vorgeschlagen, welches eine Hydrazinverbindung enthält, die an einem Stickstoffatom mit einer Ethengruppe substituiert ist.

EP 0 741 320 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial für Schwarz-Weiß-Bilder mit hohem Kontrast, bei dem das aufbelichtete Bild durch eine Wärmebehandlung entwickelt werden kann.

5 Materialien dieser Art sind auch unter den Bezeichnungen "photothermographische Aufzeichnungsmaterialien" oder auch kurz "Trockensilbermaterialien" bekannt und beispielsweise in den Research Disclosures Nr. 170 029 (Juni 1978) und 299 063 (März 1989) beschrieben.

10 Die lichtempfindliche Beschichtung des "Systems B" der erstgenannten Veröffentlichung enthält lichtempfindliches Silberhalogenid und ein bilderzeugendes Redoxgemisch in einem Bindemittel. Das Redoxgemisch besteht aus einem Metallsalz einer organischen Verbindung als Oxidationsmittel und einem organischen Reduktions- oder Entwicklungsmittel. Das Metallsalz ist meist ein lichtunempfindliches Silbersalz.

Die Entstehung des Bildes in diesen Trockensilbermaterialien beruht darauf, daß das im Silberhalogenid bei der Belichtung entstehende latente Bild bei der Wärmebehandlung die Reaktion des unempfindlichen Silbersalzes mit dem Reduktionsmittel katalysiert.

15 Die erwähnten Research Disclosures geben auch eine Zusammenstellung von zahlreichen Verfahren und Stoffen, die zur gezielten Verbesserung bestimmter Eigenschaften der Trockensilbermaterialien angewendet werden, um diese für die praktische Verwendung brauchbar zu machen.

Ein ständiges Problem bei den Trockensilbermaterialien ist die allgemein mäßige optische Maximaldichte und die dadurch bedingte flache Gradation. Der häufig stark vom Neutralschwarz abweichende Bildton läßt diesen Nachteil bei 20 Beobachtung oder Messung mit weißem Licht noch gravierender erscheinen. Man versucht daher, durch Entwicklungsbeschleuniger die Menge des entwickelten Silbers zu erhöhen und durch Toner den Farbton des Bildes zu verschwärzlichen und so zu höherer Dichte und Gradation zu gelangen. Solche Toner sind in Research Disclosure 170029, Kapitel V, und 299063, Kapitel XXII, genannt. Beispiele brauchbarer Toner sind Phthalazinon und dessen Derivate, beispielsweise 2-Acetylphthalazinon, Phthalimid und Derivate, wie N-Hydroxyphthalimid, Succinimid, N-Hydroxy-1,8-naphthalimid. So können Maximaldichten von etwa 2,5 und Gradationen (Gammawerte) von etwa 3 erreicht werden (David A. Morgan, New Capabilities with Dry Silver Recording Materials, Journal of Imaging Technology, Volume 13, Seite 4 ff.(1987)).

30 Aus der Research Disclosure 177011 (Band 177, Januar 1979) sind photothermographische Materialien mit hydrophilem Bindemittel (Typ "System A" der oben genannten Research Disclosure 170 029) bekannt, die spezielle Hydrazide als Aktivator-Stabilisator-Vorläuferverbindungen enthalten. Diese bilden beim Erhitzen basische Verbindungen, welche die Entwicklung des belichteten Silberhalogenids durch die ebenfalls anwesende Entwicklerverbindung ermöglichen.

35 Die EP-A-02 19 087 beschreibt photothermographische Materialien, die ein lichtempfindliches Silberhalogenid, eine Entwicklerverbindung, eine polymerisierbare Verbindung, einen Farbbildner und eine Kombination spezieller Hydrazinverbindungen enthalten. Bei der Wärmeentwicklung wird unter im wesentlichen wasserfreien Bedingungen der Farbbildner bildweise immobilisiert.

Für eine Reihe von Anwendungen, insbesondere für das Gebiet der Reproduktionstechnik ist ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Gammawert von etwa 3 nicht ausreichend. Dort werden Gammawerte von mindestens 6, bevorzugt über 10, gefordert.

40 Die Erfindung stellt sich daher die Aufgabe, ein durch Wärmebehandlung entwickelbares lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial für Schwarz-Weiß-Bilder anzugeben, welches zu einem Gammawert von mindestens 6 entwickelt werden kann.

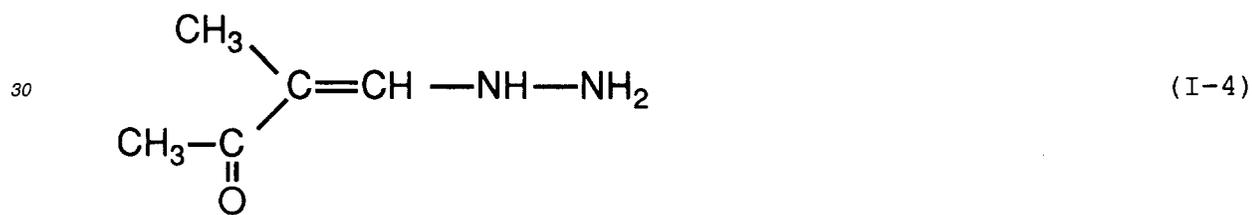
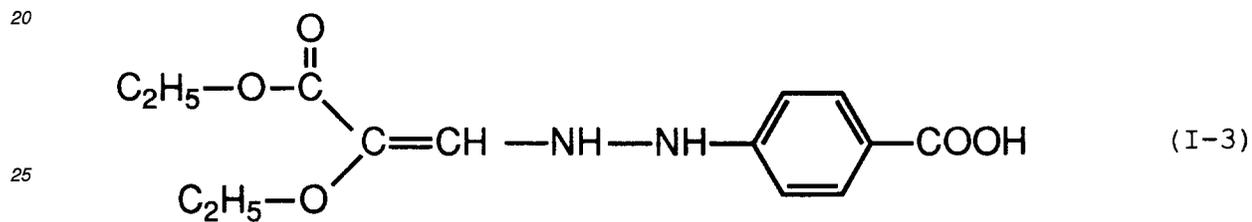
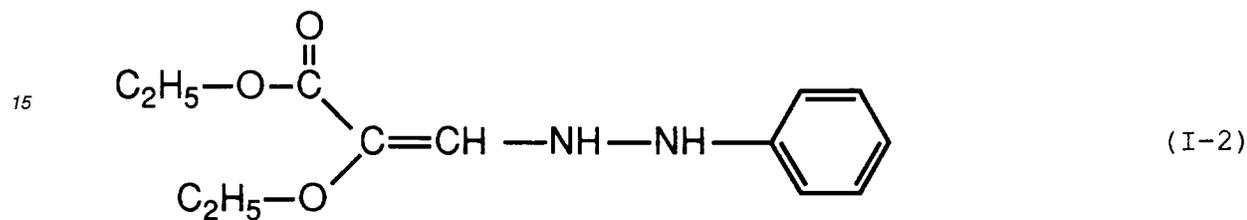
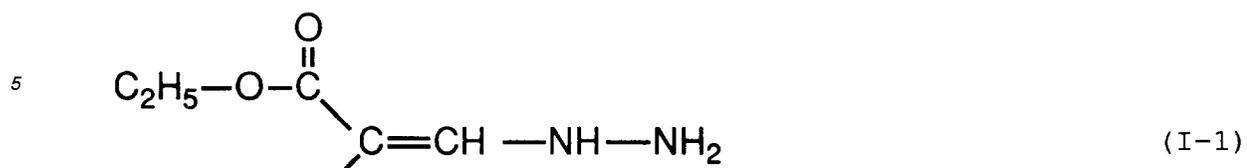
Diese Aufgabe wird durch ein Material nach dem Hauptanspruch gelöst.

45 Es wurde nämlich beobachtet, daß durch Zusatz von Hydrazinverbindungen, welche an einem ihrer Stickstoffatome mit einer Ethengruppe substituiert sind, zu einer Schicht auf der lichtempfindlichen Seite des Trockensilbermaterials die Gradation des Bildes wesentlich erhöht wird.

50

55

Beispiele für erfindungsgemäße gradationssteigernde Verbindungen sind:



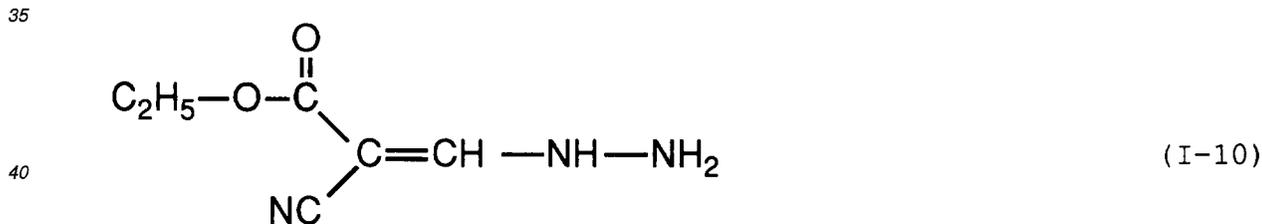
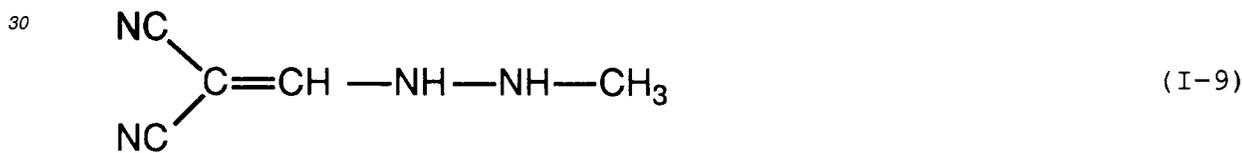
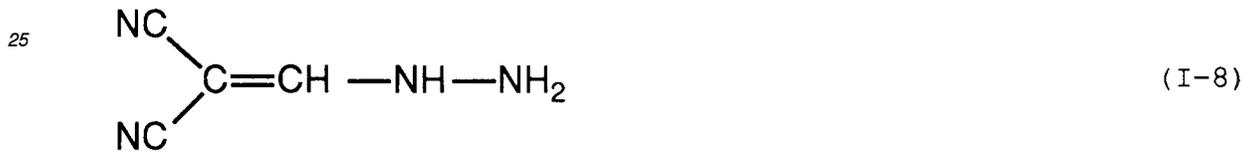
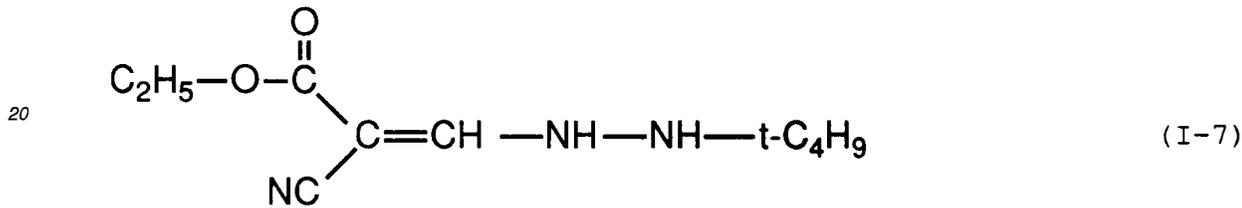
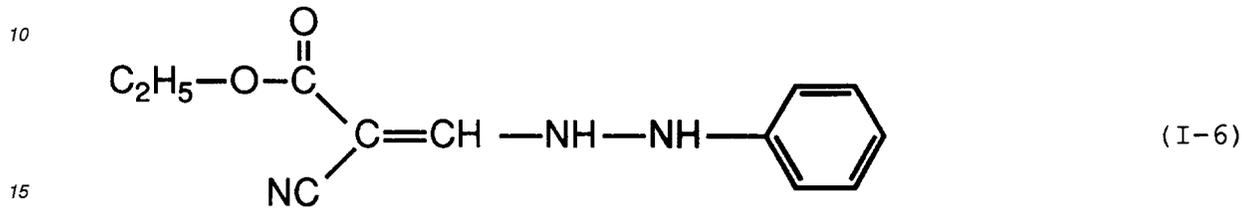
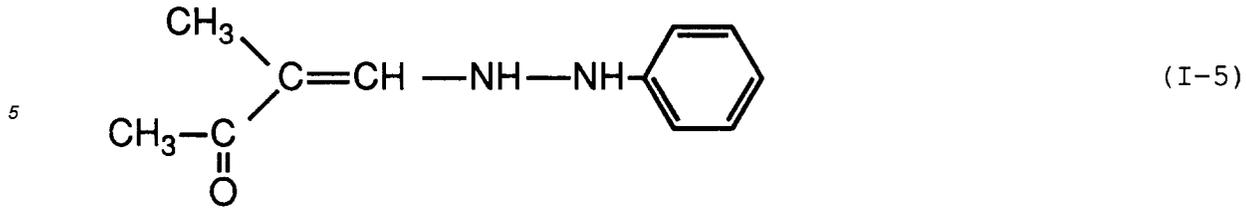
35

40

45

50

55



45 Besonders geeignete Verbindungen dieser Art sind das 1,1-Diethoxycarbonyl-2-hydrazinoethen (Verbindung I-1) und das 1-Ethoxycarbonyl-1-nitrilo-2-hydrazinoethen (I-10).

Die anzuwendende Menge der kennzeichnenden Verbindungen beträgt 0,001 bis 1 Mol je Mol des Metallsalzes der organischen Verbindung, bevorzugt 0,01 bis 0,1 Mol.

50 Als Bindemittel kommen natürliche und synthetische Polymere wie Celluloseacetate, Polyvinylacetate, Polyolefine, polymere Ester, beispielsweise der Terephthalsäure, Polyamide, Poly-(N-vinyl)amide, Polyvinyl/vinylidenchlorid, Polystyrol, Polyacrylnitril, Polycarbonate und dergleichen sowie Copolymere 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.

55 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 mit dieser in reaktiver Beziehung stehenden Schicht, etwa in einer angrenzenden Hilfschicht enthalten sein. Seine Menge beträgt gewöhnlich 0,1 bis 3 Äquivalente, bezogen auf die Gesamtmenge an reduzierbaren Silbersalzen.

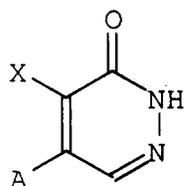
Das erfindungsgemäße Trockensilbermaterial kann auch einen Toner enthalten, wie oben bei der Darstellung des Standes der Technik beschrieben.

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. 170029, Kapitel I (Juni 1978) und Nr. 299063, Kapitel XV (März 1989) zitierten Veröffentlichungen beschrieben.

In bevorzugter Weise wird das Silberhalogenid in einem separaten Arbeitsgang ("ex situ") in einer wäßrigen 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 Silberbromid und Silberbromiodid mit einem Iodidanteil 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.

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 gradationssteigernde 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 die Silbersalze enthaltende lichtempfindliche Schicht und umgekehrt stattfinden kann. Besonders bevorzugt ist hierfür eine über der lichtempfindlichen Schicht angeordnete Schutzschicht, insbesondere ein sogenannter Überguß, d.h. eine Schicht, die auf der dem Schichtträger abgewandten Seite des auf der lichtempfindlichen Seite des Materials aufgetragenen Schichtpakets angeordnet ist.

Das erfindungsgemäße Trockensilbermaterial enthält vorzugsweise in der lichtempfindlichen Schicht oder in einer mit dieser in reaktiver Beziehung stehenden Schicht eine schleierhemmende Verbindung. Dadurch wird insbesondere die Bildung von Schleier während der Wärmeentwicklung gehemmt. Beispiele solcher Verbindungen sind im oben genannten Stand der Technik angeführt, insbesondere in der Research Disclosure 299063, Kapitel II (März 1989) und 170029, Kapitel VII (Juni 1978), sowie beispielsweise auch in EP-A-02 23 606, EP-A-04 97 053, EP-A-06 00 587 und EP-A-06 05 981. Geeignet sind auch 1-Hydroxybenzotriazol und 1,2,3-Benzotriazin-4(3H)-on. Besonders bevorzugte schleierhemmende Verbindungen sind Pyridazone der allgemeinen Formel (A)



(A) ,

worin

X Chlor oder Brom und
A eine ggf. substituierte Aminogruppe oder eine Thioethergruppe bedeuten.

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

Mit den erfindungsgemäßen Trockensilbermaterialien lassen sich Bilder mit einem Gradienten von 10 bis 15 erzeugen.

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

Auch der Verarbeitungsspielraum, d.h. der Bereich der für ein einwandfreies Bild bei minimalem Schleier zulässigen Kombination aus Verarbeitungstemperatur und -zeit, ist bei den erfindungsgemäßen Materialien im Vergleich zum Stand der Technik vergrößert.

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

Ausführungsbeispiel

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),
4 ml Nonylphenoethoxylat (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 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
6,4 g 5-Nitroindazol in 250 ml Ethanol und

8 g 4-(4-Morpholinyl)-5-brom-3-(2H)-pyridazon
zugemischt. Nach Abtrennen der Glasperlen war diese Beschichtungslösung B fertig zum Beschichten.

In einem Lösungsmittelgemisch aus

400 ml Methylenchlorid und
80 ml Isopropanol wurden

4 ml Nonylphenoethoxylat (10 EO),
40 g Polyvinylbutyral (Molmasse 36 000),
34 g 3,3'-Di-t-butyl-2,2'-dihydroxy-5,5'-dimethyldiphenylmethan
unter Bildung der Beschichtungslösung C gelöst.

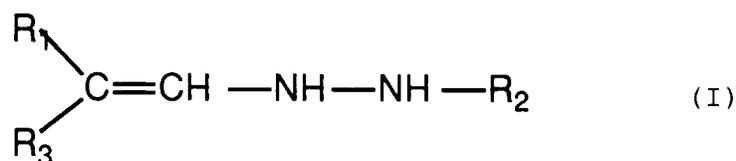
Zur Herstellung der Beschichtungslösung D wurden in einem Ansatz der Lösung C noch 2,0 g der Verbindung I-10 gelöst.

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

Auf diese Weise erhielt man Trockensilberfilme 1 und 2, von denen nur der Film 2 die erfindungsgemäße gradationssteigernde Verbindung in der nicht lichtempfindlichen Schutzschicht enthielt. Proben dieser Filme wurden in einem Kontaktbelichtungsgerät durch eine Verlaufskeil-Vorlage bildmäßig belichtet und durch Berührung mit einer Metalloberfläche, die eine Temperatur von 105 °C hatte, 15 s entwickelt. Der zwischen den Transmissionsdichten 0,1 und 3,0 gemessene Gradient betrug 2,7 beim Film 1 gegenüber 13 beim Film 2.

Patentansprüche

1. Durch Wärmebehandlung entwickelbares photographisches Aufzeichnungsmaterial, welches in mindestens einer auf einem Schichtträgeraufgetragenen Bindemittelschicht mindestens ein lichtempfindliches Silberhalogenid und ein lichtunempfindliches Silbersalz einer organischen Säure, sowie in dieser oder in mindestens einer weiteren, mit dieser Schicht in reaktiver Beziehung stehenden Schicht ein Reduktionsmittel und ggf. einen Toner enthält, dadurch gekennzeichnet, daß
mindestens eine dieser Schichten eine gradationssteigernde Verbindung der allgemeinen Formel



5

10

enthält, worin bedeuten

R_1 die Gruppe -CN oder eine Gruppe R_4 -CO-,

R_2 Wasserstoff, eine Alkylgruppe oder eine ggf. mit Alkyl substituierte Arylgruppe mit jeweils insgesamt höchstens 12 Kohlenstoffatomen,

R_3 eine Alkyl-, Aryl-, Acyl- oder Alkoxy-carbonylgruppe mit höchstens 12 Kohlenstoffatomen oder die Gruppe -CN,

15

R_4 eine Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylaminogruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Aminogruppe,

2. Material nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, daß

die Verbindung der allgemeinen Formel (I) 1,1-Diethoxycarbonyl-2-hydrazinoethen oder 1-Ethoxycarbonyl-1-nitrilo-2-hydrazinoethen ist.

20

3. Material nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet, daß

die Menge der im Material enthaltenen Verbindung der allgemeinen Formel (I) 0,001 bis 1, bevorzugt 0,01 bis 0,1 mol je mol des Silbersalzes der organischen Säure beträgt.

25

4. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet, daß

das Silberhalogenid ex situ gebildet wird und chemisch und ggf. spektral sensibilisiert ist.

30

5. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet, daß

die Verbindung der allgemeinen Formel (I) in einer über der lichtempfindlichen Schicht angeordneten Hilfsschicht enthalten ist.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 10 6487

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	WO-A-92 10176 (TAISHO PHARMACEUTICAL) * Seite 17; Beispiel 19 * * Seite 20; Beispiel 23 * ---	1-5	G03C1/498
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 6, no. 191 (C-127) [1069] , 30.September 1982 & JP-A-57 102894 (CHUGAI SEIYAKU), 26.Juni 1982, * Zusammenfassung * ---	1-5	
Y	EP-A-0 557 859 (DU PONT) * Seite 3, Zeile 17 - Zeile 23 * * Seite 3, Zeile 33 - Zeile 40 * * Seite 4, Zeile 1 - Zeile 24 * ---	3-5	
A	US-A-4 207 392 (SHIAO ET AL.) * Spalte 9, Zeile 33 - Zeile 40; Anspruch 1 * -----	1-5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			G03C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 4.Juli 1996	Prüfer Magrizos, S
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)