

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 298 310
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: **88110000.2**

(51)

Int. Cl.⁴: **G03C 1/32**

(22)

Anmeldetag: **23.06.88**

(30)

Priorität: **30.06.87 DE 3721481**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.01.89 Patentblatt 89/02

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(71)

Anmelder: **DU PONT DE NEMOURS
(DEUTSCHLAND) GMBH
Hans-Böckler-Strasse 33
D-4000 Düsseldorf(DE)**

(72)

Erfinder: **Noth, Hermann, Dr.
Südwestring 3
D-6110 Dieburg(DE)**

(54)

Mattiertes fotografisches Aufzeichnungsmaterial.

(57)

Benutzt man bei der Herstellung des mattierte Aufzeichnungsmaterials durch simultanen Auftrag von lichtempfindlichen und mattierte Schichten gefärbte Mattierungsmittel, um den "starry night"-Effekt am verarbeiteten Material zu vermeiden, dann steigt der Schleier in den unbelichteten Stellen an.

Aufzeichnungsmaterialien, die Mattierungsmittelteilchen enthalten, welche Poren von mindestens 20 nm mittlerem Durchmesser aufweisen, zeigen weder den "starry night"-Effekt noch einen erhöhten Schleier.

Solche Materialien werden z. B. in der Reproduktionstechnik, in der medizinischen Diagnostik, für die Registrierung der Ausgabe von Datenverarbeitungsanlagen und für die Mikrofilmdokumentation verwendet.

EP 0 298 310 A1

Mattiertes photographisches Aufzeichnungsmaterial

Die Erfindung betrifft ein photographisches Aufzeichnungsmaterial, das auf mindestens einer Seite des Schichtträgers mindestens eine lichtempfindliche Schicht aufweist und auf mindestens einer lichtempfindlichen Seite mattiert ist.

Es ist üblich, den Oberflächen photographischer Aufzeichnungsmaterialien durch besondere Maßnahmen bei der Herstellung eine gewisse Rauigkeit zu verleihen, um die bei der Anwendung der Materialien wichtigen physikalischen Eigenschaften, wie z. B. die Neigung zu elektrostatischer Aufladung, die Empfindlichkeit gegen Verkratzen durch Staubpartikel und die Fähigkeit, sich beim Kopieren im Vakuumrahmen rasch ausreichend und ohne Bildung von Newton-Ringen an das Kopiermaterial anzulegen, zu verbessern. Obwohl diese Maßnahmen nicht in jedem Fall zu einer auffälligen Verminderung des Oberflächenglanzes führen, werden sie allgemein unter dem Begriff "Mattierung" zusammengefaßt.

Die praktisch bedeutendste Mattierungsmaßnahme ist der Zusatz von feinteiligen festen Stoffen zu der Begießlösung für die äußerste Schicht des Aufzeichnungsmaterials.

Wenn alle einer Seite des Schichtträgers zugeordneten Schichten mittels einer Mehrfachbeschichtungseinrichtung gleichzeitig aufgetragen werden, dann können die auf diese Weise mattierte Materialien nach der Belichtung und Entwicklung einen Fehler aufweisen, der als "starry night"- oder "pinhole"-Effekt bezeichnet wird und z. B. in der US 4,172,731 näher beschrieben ist. Durch diesen Fehler können feine Details der Aufzeichnung, z. B. Rasterpunkte oder Linien einer Strichmaske, verfälscht oder zerstört werden. Ein solches Material ist für die Verwendung z.B. in der Reproduktionstechnik nicht brauchbar.

Die zitierte US-Patentschrift schlägt, um diesem Mangel abzuhelpen, vor, als Mattierungsmittel Polymereteilchen zu verwenden, welche durch inkorporierte Pigmente in ihrer Farbe und Lichtabsorption an die Farbe des Bildes im verarbeiteten Aufzeichnungsmaterial angeglichen sind. Hierdurch wird zwar der "starry night"-Effekt vermieden. Durch die auch auf den klaren Stellen des verarbeiteten Aufzeichnungsmaterials noch vorhandenen Teilchen des Mattierungsmittels wird jedoch eine Lichtabsorption verursacht, die als Schleierdichte erscheint. Daher kann die Menge des Mattierungsmittels nicht nach den gewünschten physikalischen Eigenschaften festgesetzt werden, sondern sie ist durch den Verwendungszweck des Aufnahmematerials begrenzt.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein mattiertes photographisches Aufzeichnungsmaterial anzugeben, das keinen "starry night"-Effekt aufweist und bei dem jeder gewünschte Mattierungsgrad eingestellt werden kann, ohne daß die photographischen Eigenschaften dadurch beeinträchtigt werden.

Diese Aufgabe wird durch ein Aufzeichnungsmaterial nach dem kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 gelöst.

Es wurde nämlich gefunden, daß ein mattiertes photographisches Aufzeichnungsmaterial, bestehend aus mindestens einer lichtempfindlichen Schicht und gegebenenfalls einer oder mehreren Hilfsschichten auf mindestens einer Seite eines Schichtträgers, welches in mindestens einer dieser Schichten ein Mattierungsmittel in Form feiner Teilchen eines Feststoffes, deren mittlerer Durchmesser zwischen 1 und 30 μm liegt, so gut wie keinen "starry night"-Fehler aufweist, ohne daß die photographischen Eigenschaften, insbesondere der Schleier, verschlechtert werden, wenn die Teilchen des Mattierungsmittels Poren mit einem mittleren Durchmesser von mindestens 20 nm aufweisen.

Dieses Ergebnis ist nach dem Stand der Technik nicht zu erwarten. Es ist zwar bekannt, als Mattierungsmittel für photographische Aufzeichnungsmaterialien Kieselgelteilchen zu verwenden, die Poren mit einem Durchmesser von bis zu 10 nm aufweisen (s. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 21, S. 459). Solche Aufzeichnungsmaterialien zeigen aber, ebenso wie andere, die mit porenfreien Feststoffteilchen mattiert sind, einen ausgeprägten "starry night"-Effekt. Obgleich nicht schlüssig erklärt werden kann, warum die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien die gestellte Aufgabe lösen, erscheint es denkbar, daß die mit der Annäherung des Porendurchmessers an die Wellenlänge des sichtbaren Lichts zu erwartende stärkere Lichtstreuung an den Poren der Mattierungsmittelteilchen hierbei eine Rolle spielt.

Das erfindungsgemäße mattierte photographische Aufzeichnungsmaterial enthält die Mattierungsmittel üblicherweise als Bestandteil der äußeren Überguß- oder Schutzschicht. Zwischen dieser Schicht und dem Filmträger befindet sich mindestens eine lichtempfindliche Aufzeichnungsschicht; jedoch können dort auch mehrere lichtempfindliche Schichten und Hilfsschichten angeordnet sein. Es ist aber auch möglich, das Mattierungsmittel den Gießlösungen für die lichtempfindlichen Schichten zuzusetzen.

Der mittlere Durchmesser der Teilchen des Mattierungsmittels liegt zwischen 1 und 30 μm und wird im Einzelfall, je nach der Gesamtdicke der auf der mattierte Seite aufgetragenen Schichten und nach dem

gewünschten Mattierungsgrad zweckmäßig festgelegt. Für die Anwendung der Erfindung bei silberhalogenidhaltigen reprographischen Aufzeichnungsmaterialien wird der Bereich von 5 - 10 μm bevorzugt. Eine enge Korngrößenverteilung der Mattierungsmittelteilchen ist besonders vorteilhaft.

Der mittlere Durchmesser der Poren in den Teilchen des Mattierungsmittels beträgt nach der Erfindung mindestens 20 nm. Seine obere Grenze ist dadurch gegeben, daß die Mattierungsmittelteilchen an Stabilität verlieren, wenn die Poren im Verhältnis zu den Teilchen zu groß sind. Daher soll das Verhältnis des mittleren Teilchendurchmessers zum mittleren Porendurchmesser nicht kleiner als 10 sein. Ein bevorzugter Bereich des mittleren Porendurchmessers liegt zwischen 100 und 400 nm.

Die Teilchen der Mattierungsmittel der erfindungsgemäßen mattierte Aufzeichnungsmaterialien können aus beliebigen Feststoffen bestehen, die in dem bei der Herstellung der Materialien angewandten Lösungsmittel nicht löslich sind und keine unerwünschten Wirkungen auf die photographischen Eigenschaften der Materialien ausüben. Dies können beispielsweise anorganische Feststoffe wie Siliziumdioxid, Oxide des Titans und Aluminiums, Karbonate des Zinks und Calciums, Sulfate des Bariums und Calciums, sowie Silikate des Calciums und Aluminiums sein. Auch organische Feststoffe, insbesondere natürliche und synthetische Polymere, z. B. Celluloseester, Polymethylmethacrylat, Polystyrol oder Polydivinylbenzol und Copolymere sind geeignet. Bevorzugt werden Siliziumdioxid und Polydivinylbenzol.

Die in den erfindungsgemäßen photographischen Aufzeichnungsmaterialien als Mattierungsmittel enthaltenen porösen feinteiligen Feststoffe können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Lediglich als Beispiel sei hier die DE 26 41 548 genannt. Solche feinteiligen Feststoffe werden beispielsweise zur Verwendung als stationäre Phase bei chromatographischen Stofftrennungen im Handel angeboten.

Die Erfindung läßt sich auf alle photographischen Aufzeichnungsmaterialien anwenden, bei denen lichtempfindliche Schichten auf Schichtträger aufgebracht werden. Diese lichtempfindlichen Schichten können beispielsweise Silberhalogenide als lichtempfindliche Substanz enthalten. In diesem Falle können sie nach bekannten Verfahren, die beispielhaft in der Research Disclosure 176043 (Dezember 1978) zusammengestellt sind, hergestellt werden. Dabei kann es sich sowohl um Ein- oder Mehrschichtmaterialien für Schwarz-Weiß-Aufzeichnungen als auch um Farbbildmaterialien handeln. Der Anwendungsbereich der Erfindung ist jedoch mit den silberhalogenidhaltigen Aufzeichnungsmaterialien nicht erschöpft sondern erstreckt sich z. B. auch auf mattierte Diazo-Kopierfilme und Materialien mit photochromen Substanzen.

Zur Herstellung der Aufzeichnungsmaterialien können Schichtträger verschiedener Art verwendet werden. Für Durchsichtsmaterialien sind dies vorzugsweise Polyethylenterephthalatfolien, Aufzeichnungsmaterialien werden bevorzugt auf polyethylenbeschichteten Papieren hergestellt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei der Herstellung von photographischen Aufzeichnungsmaterialien, z. B. für die Reproduktionstechnik, für die medizinische Diagnostik, für die Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, für die Registrierung der Ausgabe von Datenverarbeitungsanlagen und für die Mikrofilmdokumentation angewendet.

Die folgenden Beispiele erläutern Herstellung und Eigenschaften der erfindungsgemäßen Materialien.

Beispiel 1

In einer Wulstbeschichtungsanlage zur Herstellung photographischer Aufzeichnungsmaterialien wurden auf einen 100 μm starken, mit einer Antihalorückschicht und einer Haftschrift versehenen Polyethylenterephthalat-Schichtträger bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 30 m/min folgende zwei Schichten simultan aufgetragen:

1. Schicht (unmittelbar auf den Schichtträger):

Silberchlorobromidemulsion mit einem Silbergehalt von 5,5 Gewichtsprozent und einem Gelatinegehalt von 5,0 Gewichtsprozent; Naßauftrag 61,9 g/m².

2. Schicht (über der 1. Schicht):

Gelatinelösung mit 2,5 Gewichtsprozent Gelatine und einem Mattierungsmittel wie in Tabelle 1 beschrieben.

Tabelle 1

5	Probe	Mattierungsmittel Stoff	Mittlerer Durchmesser der		Gehalt in der Gelatinelösung (Gewichtsprozent)
			Teilchen (μm)	Poren (nm)	
10	A	SiO ₂	4	0	0,067
	B	SiO ₂	10	10	0,019
	C	SiO ₂	10	400	0,019
	D	Celluloseacetat mit schwarzem Pigment gefärbt	7	0	0,125
15	E	Celluloseacetat mit schwarzem Pigment gefärbt	7	0	0,25

Der Gehalt der Beschichtungslösung an Mattierungsmittel wurde so festgelegt, daß die Mattierungswirkung, beurteilt nach der Ansaugzeit, für alle Poren etwa gleich war.

Als Mattierungsmittel wurden die folgenden im Handel erhältlichen Produkte verwendet:

Probe A: TS-100 der Fa. Degussa, Frankfurt

Probe B: Polygosil[®] 100-10 Fa. Macherey & Nagel, Düren

Probe C: Polygosil[®] 4000-10 der Fa. Macherey & Nagel, Düren

Proben D und E: Cromalin[®]-Toner ATM-EOP-K der Fa. Du Pont de Nemours (Deutschland) GmbH, Frankfurt

Die Beschichtungslösungen enthielten übliche Beschichtungshilfsmittel.

Nach dem Trocknen erhielt man ein Aufzeichnungsmaterial hoher Gradation, welches wie im Folgenden beschrieben auf das Vorhandensein des "starry night"-Effektes sowie auf die Wirksamkeit der Mattierung geprüft wurde:

Prüfung auf "starry night": Zunächst wird die für das zu prüfende Aufzeichnungsmaterial erforderliche Belichtung festgelegt, indem man eine Vorlage, die verschiedene Tonwertstufen eines Rasters mit 60 L/cm enthält, mit verschiedenen Belichtungszeiten auf die Emulsionsseite des Aufzeichnungsmaterials kopiert. Als erforderliche Belichtungszeit gilt diejenige, bei der die Tonwerte 80%, 39% und 7% mit $20 \pm 1\%$, $61 \pm 2\%$ bzw. $93 \pm 1\%$ wiedergegeben werden. In entsprechender Weise wird eine erforderliche Belichtung für das Kopieren durch die Lichthofschuttschicht auf der Rückseite des Aufzeichnungsmaterials bestimmt.

Nun wird ein mindestens 24 x 30 cm großes Blatt des Prüflings ohne Kopiervorlage sowohl von der Emulsions- als auch von der Rückseite mit jeweils der Hälfte der erforderlichen Belichtung belichtet. (Hierdurch werden Störungen durch Staubpartikel vermieden.)

An fünf Stellen in der Mitte des so belichteten und entwickelten Filmblatts wird mit einem Transmissionsdensitometer mit einer Meßblende von 3 mm Durchmesser die Dichte gemessen. Der Mittelwert der Meßergebnisse wird als D_{max} angegeben. Er ist umso höher, je geringer der "starry night"-Effekt ist.

Von allen Prüflingen werden 5 x 10 cm große Teile aus der Blattmitte herausgeschnitten. Bis zu 6 solcher Filmproben werden zu einer Kopiervorlage montiert. Diese Vorlage wird mit einer Metall-Halogen-Lampe bei einer Belichtungsstärke von 15 000 lx und 5 s Belichtungszeit auf einen kameraempfindlichen orthochromatischen Lithfilm kopiert. Die mittlere Dichte der Kopie, vermindert um die Schleierdichte, wird mit D_k bezeichnet und ist ein Maß für den "starry night"-Effekt.

Bei diesem Prüfverfahren werden alle zu vergleichenden Prüflinge unter den gleichen, dem Emulsionstyp angemessenen Bedingungen, verarbeitet. Der Kopierfilm wird stets in einem Lithentwickler maschinell entwickelt.

Prüfung auf Wirksamkeit der Mattierung: In einem Vakuumkopierrahmen wird ein 18 x 24 cm messendes Blatt des Prüflings mit einer 50 x 60 cm großen Kopiervorlage bedeckt, die einen gleichmäßigen Rasterton von 40% bei 60 L/cm darstellt. Nach dem Anlegen des Vakuums ist der Luftspalt zwischen Vorlage und Prüfling an verschiedenen Stellen zunächst verschieden dick; solche Stellen erscheinen dem Auge verschieden hell. Man beobachtet visuell und mißt die Zeit von Einschalten des Vakuums bis zum Verschwinden der Helligkeitsunterschiede. Diese Zeit wird als Ansaugzeit bezeichnet. Sie nimmt mit steigender Wirksamkeit der Mattierung ab.

Prüfung auf Schleier (D_{min}): Fünf unbelichtete Blätter des Prüflings werden in gleicher Weise wie bei der Prüfung auf "starry night" verarbeitet, übereinandergelegt und die Dichte mit einem Transmissionsdensitometer gemessen. Das Meßergebnis wird durch 5 dividiert.

Die Ergebnisse der Prüfungen sind in Tabelle 2 eingetragen.

Tabelle 2

Probe	Dmin	Dk	Dmax	Ansaugzeit
A	0,036	0,12	5,0	6,0 s
B	0,030	0,08	5,0	6,7 s
C	0,030	0,06	5,6	6,5 s
D	0,042	0,05	5,8	7,0 s
E	0,060	0,05	5,7	6,0 s

Die Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäße Probe C sowohl einen geringen Schleier (Dmin) als auch einen niedrigen "starry night"-Effekt (hohes Dmax) aufweist. Demgegenüber zeigen die Vergleichsproben A und B einen zu hohen "starry night"-Fehler (geringes Dmax) und die Vergleichsproben D und E bei gutem Dmax einen unzulässig hohen Schleier (Dmin).

Beispiel 2

In gleicher Weise wie in Beispiel 1 beschrieben wurden mattierte Aufzeichnungsmaterialien hergestellt und geprüft. Als Mattierungsmittel wurden verwendet:

Probe A:

Polystyrol mit 10 µm mittlerem Teilchendurchmesser, porenfrei (DYNOSPHERES® SS-102-R der Fa. Dyno Industrier A/S, Lilleström, Norwegen)

Probe B:

Polydivinylbenzol mit 10 µm mittlerem Teilchendurchmesser und mit Poren von 300 nm mittlerem Durchmesser (DYNOSPHERES® PD-101-R der gleichen Firma)

Der Gehalt beider Mattierungsmittel in der Beschichtungslösung für die Schutzschicht war 0,0063 Gewichtsprozent.

Die Ergebnisse der Prüfung sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

Probe	Dmin	Dk	Dmax	Ansaugzeit
A	0,030	0,10	4,3	19 s
B	0,030	0,06	5,0	19 s

Wie ersichtlich, zeigt das erfindungsgemäße Material (Probe B) einen wesentlich geringeren "starry night"-Effekt als die Vergleichsprobe A.

Ansprüche

1. Mattiertes photographisches Aufzeichnungsmaterial, bestehend aus mindestens einer lichtempfindlichen Schicht und gegebenenfalls einer oder mehreren Hilfsschichten auf mindestens einer Seite eines Schichtträgers, wobei mindestens eine dieser Schichten ein Mattierungsmittel in Form feiner Teilchen eines Feststoffes enthält, deren mittlerer Durchmesser zwischen 1 und 30 µm liegt, dadurch gekennzeichnet, daß

die Teilchen des Mattierungsmittels Poren aufweisen, deren mittlerer Durchmesser mindestens 20 nm beträgt.

2. Mattiertes photographisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Poren der Teilchen des Mattierungsmittels einen mittleren Durchmesser von 100 bis 400 nm haben.

3. Mattiertes photographisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen des Mattierungsmittels aus einem anorganischen Stoff bestehen.

4. Mattiertes photographisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen des Mattierungsmittels aus Siliziumdioxid bestehen.

5 5. Mattiertes photographisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen des Mattierungsmittels aus einem organischen Polymeren bestehen.

6. Mattiertes photographisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen des Mattierungsmittels aus Polydivinylbenzol bestehen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X,Y	US-A-4 094 848 (NAITO) * Insgesamt * ---	1-6	G 03 C 1/32
Y	GB-A- 870 330 (KALLE AG) * Insgesamt * -----	1-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			G 03 C 1/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 13-10-1988	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 : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			