

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 603 686 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93120008.3**

51 Int. Cl.⁵: **G03C 1/32**, G03C 1/95

22 Anmeldetag: **11.12.93**

30 Priorität: **24.12.92 DE 4244065**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.06.94 Patentblatt 94/26

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

71 Anmelder: **DU PONT DE NEMOURS
(DEUTSCHLAND) GMBH**
Du-Pont-Strasse 1
D-61343 Bad Homburg v.d.H.(DE)

72 Erfinder: **Jury, Erhard**
Schöne Aussicht 24
D-65779 Kelkheim-Fischbach(DE)

54 **Verfahren und Herstellung eines matten lichtempfindlichen
Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterials.**

57 2.1 Die bekannten lichtempfindlichen Mattierungsmittel für lichtempfindliche Aufzeichnungsmaterialien sind nur mit beträchtlichem Aufwand herstellbar.

2.2 Besteht die lichtempfindliche Aufzeichnungsschicht aus einer Silberhalogenidemulsion, so erhält man ein lichtempfindlich mattiertes Material, wenn man lichtunempfindliche Mattierungsmittelteilchen den Ausgangslösungen der Silberhalogenidfällung einverleiht.

2.3 Herstellung von lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien mit Silberhalogeniden, insbesondere zur Anwendung in der Reproduktionstechnik und in der medizinischen Diagnostik.

EP 0 603 686 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines mattierten lichtempfindlichen Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterials, bei dem die Teilchen des Mattierungsmittels lichtempfindlich sind und bei der Bildaufzeichnung geschwärzt werden.

Lichtempfindliche Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterialien werden häufig mit einer matten Oberfläche ausgerüstet. Die Rauigkeit der Oberfläche soll die Neigung zu elektrostatischer Aufladung und die Anfälligkeit gegenüber Verkratzen durch Staubkörner vermindern sowie beim reproduktionstechnischen Kopieren das Absaugen der Luft zwischen Vorlage und Aufzeichnungsmaterial erleichtern.

Die praktisch wichtigste Maßnahme hierzu ist die Zugabe von feinteiligen Feststoffen zu den Beschichtungslösungen.

Insbesondere wenn die Schicht, welche die Feststoffteilchen enthält, gleichzeitig mit der Silberhalogenidemulsionsschicht auf der gleichen Seite des Schichtträgers aufgetragen und getrocknet wird, kann der unerwünschte Sternhimmelleffekt auftreten. Dabei zeigen die Bildstellen nach Belichtung und Verarbeitung nadelstichartige Aufhellungen. Diese werden durch besonders große Teilchen oder durch Agglomerate des in der Regel polydispersen feinteiligen Feststoffes hervorgerufen, welche beim Trocknen die Silberhalogenidemulsion seitlich verdrängen.

Die DE 37 00 551-C2 beschreibt ein lichtempfindliches Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial, das ein lichtempfindliches Mattierungsmittel enthält, dessen Teilchen eine Größe von 1 bis 30 μm haben, nach Belichtung und Verarbeitung des Materials geschwärzt sind und deshalb auch dann, wenn sie die Silberhalogenidemulsion verdrängt haben, keine Aufhellungen hervorrufen. Die Teilchen dieses Mattierungsmittels enthalten ein chemisch und ggf. spektral sensibilisiertes Silberhalogenid, ein Bindemittel sowie einen feinteiligen Feststoff, dessen Teilchengröße deutlich unter der des Mattierungsmittels liegt und der keine permanente Eigenfärbung besitzt.

Die Herstellung der im Stand der Technik beschriebenen lichtempfindlichen Mattierungsmittel erfordert mehrere Arbeitsschritte. Im einfachsten Falle wird ein Teil der für die lichtempfindliche Schicht des Aufzeichnungsmaterials bestimmten Silberhalogenidemulsion mit einem Härtemittel und dem feinteiligen Feststoff versetzt und danach sprühgetrocknet. Das so erhaltene Pulver wird dann erforderlichenfalls klassiert und schließlich bei der Herstellung des lichtempfindlichen Materials einer der Beschichtungslösungen zugesetzt. Selbstverständlich müssen diese teilweise für die photographische Industrie unüblichen Arbeitsschritte unter Dunkelraumbedingungen durchgeführt werden.

Die Erfindung stellt sich daher die Aufgabe, ein Verfahren für die Herstellung mattierter lichtempfindlicher Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterialien anzugeben, welches gegenüber dem Stand der Technik wesentlich vereinfacht ist.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren nach dem Hauptanspruch gelöst.

Die Fällung des Silberhalogenids kann nach bekannten Methoden erfolgen, wie sie beispielsweise in der Research Disclosure 308 119 (Dezember 1989), Kapitel I, beschrieben sind. Insbesondere kann das Einstrahl- oder das Doppelstrahlverfahren, ggf. mit Regelung der Silberionenkonzentration, angewendet werden.

Ausgangslösungen sind sowohl die bei der Fällung dem Fällungsgefäß zugeführten Lösungen als auch eine gegebenenfalls vor Beginn der Fällung im Fällungsgefäß vorgelegte Lösung. Die Ausgangslösungen enthalten entweder ein wasserlösliches Silbersalz, gewöhnlich Silbernitrat, oder ein oder mehrere wasserlösliche Halogenide. Das zur Stabilisierung der Silberhalogenid-Kristalldispersion notwendige hydrophile Kolloid, gewöhnlich Gelatine, kann einer oder mehreren der Ausgangslösungen zugesetzt werden.

Die Teilchengröße des wasserunlöslichen Feststoffs ist annähernd gleich der des im fertigen Aufzeichnungsmaterial enthaltenen lichtempfindlichen Mattierungsmittels. Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden die lichtempfindlichen Mattierungsmittelteilchen während der Fällung des Silberhalogenids für die lichtempfindlichen Silberhalogenid-Emulsionsschichten des Aufzeichnungsmaterials erzeugt und verbleiben in den Emulsionen. Die Teilchen des Feststoffs und des lichtempfindlichen Mattierungsmittels sind daher bevorzugt mindestens so groß wie die Gesamtdicke aller auf der die lichtempfindliche Schicht tragenden Seite des Schichtträgers aufgetragenen Schichten nach der Trocknung. Der praktisch brauchbare Bereich liegt zwischen 1 und 30 μm .

Ein besonders bevorzugter Bereich der Teilchengröße für den wasserunlöslichen Feststoff liegt zwischen 3 und 15 μm .

Der Begriff „Teilchengröße“ soll hierbei den Zahlenmittelwert der Durchmesser von mit den Teilchen volumengleichen Kugeln bedeuten.

Besonders bevorzugt ist ein Feststoff mit einer monodispersen Teilchengrößenverteilung. Monodispers bedeutet hier, daß der Quotient zwischen dem Teilchendurchmesser beim 75-Prozent-Punkt und dem beim 25-Prozent-Punkt der Summenhäufigkeitskurve höchstens 1,5 beträgt.

Man kann annehmen, daß die Feststoffteilchen infolge ihrer Anwesenheit während der Fällung Silberhalogenid-Mikrokristalle an ihrer Oberfläche bzw. in vorhandenen Poren binden. Hierdurch erhalten sie die Eigenschaft eines lichtempfindlichen

Mattierungsmittels.

Bevorzugt verwendet man Teilchen mit einer rauen Oberfläche und poröse Teilchen. Die Oberflächenrauigkeit kann beispielsweise durch Anätzen erzeugt werden. Poröse Feststoffteilchen sind beispielsweise für Zwecke der Chromatographie oder als Adsorbentien, bei denen es auf eine große innere Oberfläche ankommt, handelsüblich.

Ein bevorzugter wasserunlöslicher Feststoff ist Siliciumdioxid. Dieses steht in poröser Form mit verschiedensten Abmessungen beispielsweise in Form von getrockneten Fällungskieselsäuren zur Verfügung.

Die Feststoffteilchen werden den Ausgangslösungen vor dem Beginn der Fällung zugesetzt. Es ist vorteilhaft, die Suspensionen vor der Verwendung einem Ultraschallfeld auszusetzen. Dadurch wird die Bildung von Agglomeraten vermieden und bestehende aufgelöst. Besonders bevorzugt wird der Suspension noch ein Netzmittel, insbesondere vom nichtionischen oder vom anionischen Typ, zugesetzt. Beispiele dafür sind Nonyl- oder Octylphenolethoxylate mit 10 bis 20 Ethylenoxideinheiten je Molekül, Natriumlaurylsulfat, Sulfonate von Bis-ethoxyalkylphenolen.

Nach der Fällung und ggf. physikalischen Reifung werden die erfindungsgemäß hergestellten Emulsionen auf übliche Weise von löslichen Salzen befreit, beispielsweise durch Flockung oder Umkehrosmose. Ebenfalls auf übliche Art werden sie dann chemisch und ggf. auch optisch sensibilisiert, wobei jederzeit auch noch weitere Gelatine zugefügt werden kann. Danach werden übliche Stabilisatoren, Beschichtungshilfsmittel und ggf. weitere Zusätze zur Einstellung bestimmter Eigenschaften des Aufzeichnungsmaterials zugesetzt. Überraschenderweise werden die zur Herstellung der gießfertigen Emulsion notwendigen Verfahrensschritte durch die Anwesenheit des Feststoffes nicht behindert.

Die Erfindung findet Anwendung bei der Herstellung von lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterialien mit Silberhalogeniden, insbesondere zur Anwendung in der Reproduktionstechnik und in der medizinischen Diagnostik.

Ausführungsbeispiel:

In eine Lösung von 1784 g Silbernitrat in 3150 g Wasser wurden 1,5 g eines Pulvers von porösem Siliciumdioxid mit einer Teilchengröße von 7 µm und einer mittleren Porenweite von 0,4 µm eingerührt. Die Suspension wurde 5 min lang einem Ultraschallfeld ausgesetzt und in einem pAg-geregelten Doppelstrahl-Einlaufverfahren zur Herstellung einer Silberchlorobromidemulsion (30 Molprozent Bromid) mit kubischen Mikrokristallen von 0,35 µm Kantenlänge verwendet. Die Emulsion ent-

hielt 16 g Gelatine je mol Silberhalogenid und wurde im Flockverfahren von löslichen Salzen befreit. Die Flockemulsion wurde mit weiteren 45 g Gelatine je mol Silberhalogenid redispergiert und einer chemischen Reifung mit Thiosulfat und Goldsalz zur optimalen Empfindlichkeit unterworfen. Schließlich wurde die Emulsion noch durch Zusatz üblicher Stabilisatoren und Beschichtungshilfsmittel sowie eines optischen Sensibilisators für den grünen Spektralbereich gießfertig gemacht.

Die Emulsion wurde gemeinsam mit einer wäßrigen Gelatine-Übergußlösung auf einen mit einer Haftschrift versehenen Schichtträger aus Polyethylenterephthalat aufgetragen. Die Dicke der trockenen Schichten betrug 4 µm für die Emulsionsschicht und 1 µm für die Übergußschicht. Das so hergestellte Aufzeichnungsmaterial wird als Probe A bezeichnet.

In gleicher Weise wurde ein Material (Probe B) hergestellt, bei dem anstelle des porösen Siliciumdioxidpulvers der Silbernitratlösung vor der Fällung ein Pulver aus einer entwässerten Fällungskieselsäure mit einer Teilchengröße von 4,6 µm zugesetzt wurde.

Zum Vergleich (Probe C) wurde ein Material in sonst gleicher Weise wie Probe A hergestellt, bei dem jedoch den Ausgangslösungen für die Fällung kein Feststoff zugesetzt wurde. Statt dessen wurde als Mattierungsmittel das für Probe A verwendete Siliciumdioxidpulver in der Übergußlösung dispergiert.

Die Aufzeichnungsmaterialien wurden vollflächig mit einer dem Sättigungsbereich der Schwärzungskurve entsprechenden Belichtung exponiert und mit einer Rollenentwicklungsmaschine verarbeitet. Während Probe C einen ausgeprägten Sternhimmelleffekt zeigte, waren die Proben A und B frei von diesem Fehler. Die mit einer Blende von 3 mm Durchmesser gemessene optische Dichte war bei den Proben A und B um 0,6 größer als bei Probe C.

Lichtmikroskopische Untersuchung der unverarbeiteten Materialien zeigte bei allen drei Proben Mattierungsmittelteilchen, die aus der Übergußschicht herausragten. Bei den Proben A und B waren diese nach der Belichtung und Entwicklung geschwärzt und lichtundurchlässig; bei der Probe C erschienen sie im durchfallenden Licht hell.

Von weiteren Proben der unverarbeiteten Materialien wurden die gelatinehaltigen Schichten mit einem proteolytischen Enzym gelöst. Beim Stehen der Lösungen setzten sich die Mattierungsmittelteilchen ab und konnten abgetrennt, gewaschen und für die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung vorbereitet werden. Bei den aus den Proben A und B isolierten Teilchen war die Oberfläche mit kubischen Mikrokristallen aus Silberhalogenid bedeckt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines mattierten lichtempfindlichen Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterials, welches ein lichtempfindliches Mattierungsmittel enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man Teilchen eines wasserunlöslichen Feststoffes von zumindest einer der Ausgangslösungen bei der Fällung des Silberhalogenids zusetzt. 5 10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffteilchen eine Teilchengröße zwischen 1 und 30 μm haben. 15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffteilchen eine Teilchengröße zwischen 3 und 15 μm haben. 20
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffteilchen monodispers sind. 25
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffteilchen eine raue Oberfläche und/oder eine poröse Struktur besitzen. 30
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffteilchen aus Siliciumdioxid bestehen. 35
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Suspension der Feststoffteilchen in den Ausgangslösungen vor der Verwendung zur Fällung einem Ultraschallfeld aussetzt. 40
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß in der Suspension ein Netzmittel vorhanden ist. 45
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsionen chemisch oder chemisch und optisch sensibilisiert werden. 50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 12 0008

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
D,X	EP-A-0 275 152 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) * Seite 3, Zeile 31 - Zeile 32 * ---	1-9	G03C1/32 G03C1/95
A	EP-A-0 298 310 (DU PONT DE NEMOURS (DEUTSCHLAND) GMBH) * das ganze Dokument * -----	1-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			G03C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19. April 1994	Prüfer Buscha, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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	