

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **88104332.7**

Int. Cl.⁴ **G03C 1/76 , G03C 1/32**

Anmeldetag: **18.03.88**

Priorität: **25.03.87 DE 3709818**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.10.88 Patentblatt 88/43

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

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

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

Verfahren zur Herstellung mattierter photographischer Aufzeichnungsmaterialien.

Mittels Mehrfachbeschichtungsverfahren hergestellte mattierte photographische Aufzeichnungsmaterialien zeigen nach Belichtung und Entwicklung häufig einen als "starry night"-Effekt bekannten Punktfehler.

Eine schichtträgernahe lichtempfindliche Schicht wird in Teilschichten aufgetragen, von denen die vom Schichtträger entfernteste Teilschicht kein Mattierungsmittel enthält. Vorzugsweise enthalten auch die Übergangsschichten kein Mattierungsmittel.

Auf diese Weise hergestellte Materialien eignen sich z. B. für die Reproduktionstechnik, für die medizinische Diagnostik und die Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, für die Registrierung der Ausgabe von Datenverarbeitungsanlagen und für die Mikrofilmdokumentation.

EP 0 287 809 A2

Verfahren zur Herstellung mattierter photographischer Aufzeichnungsmaterialien

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von photographischen Aufzeichnungsmaterialien, die auf einer Seite eine lichtempfindliche Schicht aufweisen und auf der gleichen Seite mattiert sind, wobei mehrere dieser Seite zugeordnete lichtempfindliche Schichten und Hilfsschichten gleichzeitig aufgetragen werden.

- 5 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.
- 10 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.

- 15 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
- 20 brauchbar.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung mattierter photographischer Aufzeichnungsmaterialien durch gleichzeitiges Auftragen von lichtempfindlichen Schichten und Hilfsschichten anzugeben, welches ein Aufzeichnungsmaterial erzeugt, das von dem "starry night"-Fehler frei ist.

- 25 Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren nach dem kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 gelöst.

- Demgemäß wird bei der Herstellung von mattierte photographischen Aufzeichnungsmaterialien durch gleichzeitiges Auftragen von mindestens einer lichtempfindlichen Schicht und mindestens einer nicht lichtempfindlichen Übergusschicht mittels einer Beschichtungseinrichtung, der die Gießlösungen kontinuierlich zugeführt werden, die dem Schichtträger nächste lichtempfindliche Schicht in Form von mindestens
- 30 zwei Teilschichten aufgetragen, von denen die vom Schichtträger entfernteste Teilschicht kein Mattierungsmittel enthält.

- Die Erfindung kann zur Herstellung verschiedenartiger photographischer Aufzeichnungsmaterialien angewendet werden. Besonders vorteilhaft läßt sie sich bei Aufzeichnungsmaterialien mit Silberhalogenid-Emulsionsschichten anwenden, die als Bindemittel ein hydrophiles Kolloid wie z. B. Gelatine enthalten. Dies
- 35 können beispielsweise Schwarz-Weiß-Materialien mit einer oder mit mehreren Emulsionsschichten oder auch Mehrschicht-Farbmateriale sein. Als Bindemittel für die Übergusschichten wird bevorzugt ebenfalls ein hydrophiles Kolloid verwendet.

- Im einfachsten Fall besteht die Beschichtung des Aufzeichnungsmaterials aus einer Emulsions- und einer Übergusschicht. Dann ist ein Dreifachkaskaden- oder Vorhanggießer für die Durchführung des Verfahrens ausreichend. Die lichtempfindliche Emulsion wird beispielsweise in zwei Teile geteilt, einem Teil, welcher die untere Teilschicht bilden soll, wird das Mattierungsmittel zugesetzt, und beide Teile der Emulsion sowie die Übergußlösung werden mittels geeigneter Dosiereinrichtungen der Begießeinrichtung
- 40 zugeführt.

- Man kann aber auch mittels zweier Dosierpumpen, die an dasselbe Emulsionsvorratsgefäß angeschlossen sind, zwei Emulsionsteilströme bilden und danach dem für die schichtträgernahe Emulsionsteilschicht bestimmten Teilstrom eine mattierungsmittelhaltige Lösung, z.B. mittels einer Injektionsapparatur nach DE 26 48 286 beimischen.
- 45

- Durch die Beimischung der Mattierungsmitteldispersion werden Konzentration und Viskosität des betreffenden Emulsionsteilstroms verändert. Dies kann durchaus im Interesse der Gießqualität erwünscht
- 50 sein.

Die Viskositäten der Emulsionen in den Teilströmen können gleich oder auch verschieden sein. Bevorzugt wird der Bereich zwischen 7 und 20 mPa.s.

Das Verhältnis, in dem die Emulsionsschicht geteilt wird, ist in weiten Grenzen veränderbar. Bevorzugt ist ein Masseverhältnis der schichtträgernahen mattierungsmittelhaltigen zur schichtträgerfernen mattierungsmittelfreien Teilschicht von 1 : 6 bis 1 : 1 für den Naßauftrag bzw. von 1 : 10 bis 1 : 1 für den

Trockenauftrag.

Zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können alle gebräuchlichen Mattierungsmittel verwendet werden. Beispiele solcher Mattierungsmittel nennt die RD 176 043 (Dezember 1978). Besonders geeignet sind pyrogen oder durch Fällung erzeugtes Siliziumdioxid sowie sphärische Teilchen aus organischen Polymeren wie z. B. Polymethylmethacrylat und Polystyrol.

Die Teilchengröße der Mattierungsmittel richtet sich einerseits nach den durch die Verwendung des Aufzeichnungsmaterials geforderten physikalischen Eigenschaften des Materials, andererseits aber auch nach der Gesamtdicke der übereinander angeordneten Emulsions- oder Übergusschichten. Sie sollte so bemessen sein, daß mindestens 20% der Teilchen größer als das Eineinhalbfache dieser Gesamtdicke sind. Eine enge Verteilung der Teilchengrößen wird bevorzugt.

Die für die Ausführung der Erfindung benötigten Silberhalogenidemulsionen können nach allgemein bekannten Verfahren, wie sie beispielsweise in der RD 176 043 (Dezember 1978) zusammengestellt sind, hergestellt werden.

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 Ausführungsbeispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern. Die Anordnung der Schichten auf dem Schichtträger ist darin mit laufenden Nummern gekennzeichnet, wobei 1. die unmittelbar auf dem Träger befindliche Schicht, 2. die an diese angrenzende Schicht usw. bedeuten.

Beispiel 1

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

1. Silberchlorobromidemulsion mit einem Silbergehalt von 5,5 Gewichtsprozent, einer Gelatinekonzentration von 5,0 Gewichtsprozent und einem Gehalt an Mattierungsmittel von 0,038 Gewichtsprozent, Naßauftrag 10,4 $\text{g}\cdot\text{m}^2$. Als Mattierungsmittel wurden sphärische Teilchen von Polymethylmethacrylat mit einem Medianwert des Teilchendurchmessers von 7 μm verwendet.

2. Die gleiche Emulsion wie in Schicht 1, jedoch ohne Mattierungsmittel; Naßauftrag 51,5 g/m^2 .

3. Gelatinelösung mit 2,5 Gewichtsprozent Gelatine; Naßauftrag 24 g/m^2 .

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 Lichthofschutzschicht auf der Rückseite des Aufzeichnungsmaterials bestimmt.

Nun wird ein mindestens 24 $\times$ 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 $\times$ 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 30 × 40 cm messendes Blatt des Prüflings mit einer 50 × 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.

Die Ergebnisse der Prüfung sind in Tabelle 1 eingetragen.

Beispiel 2

Der Versuch nach Beispiel 1 wurde mit folgenden Schichten wiederholt:

1. Silberchlorobromidemulsion der Schicht 2 aus Beispiel 1; Naßauftrag 61,9 g/m².
2. Gelatinelösung mit 2,5 Gewichtsprozent Gelatine und 0,017 Gewichtsprozent Mattierungsmittel aus Beispiel 1; Naßauftrag 24 g/m².

Man erhielt ein Aufzeichnungsmaterial, das wie in Beispiel 1 beschrieben geprüft wurde. Die Ergebnisse der Prüfung sind in Tabelle 1 enthalten.

Beispiel 3

Der Versuch nach Beispiel 1 wurde mit folgenden Schichten wiederholt:

1. Silberchlorobromidemulsion wie in Schicht 1 aus Beispiel 1, jedoch mit einem Gehalt an Mattierungsmittel aus Beispiel 1 von 0,0065 Gewichtsprozent, Naßauftrag 61,9 g/m².
2. Gelatinelösung der Schicht 3 aus Beispiel 1, Naßauftrag 24 g/m².

Man erhielt ein Aufzeichnungsmaterial, das wie in Beispiel 1 beschrieben geprüft wurde. Die Ergebnisse der Prüfung sind in Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1

Prüfung	Probe aus Beispiel		
	1	2	3
Dk	0,12	0,16	0,15
Ansaugzeit (s)	18	18	18
Dmax	4,9	4,7	4,8

Die Ergebnisse zeigen, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Probe 1 bei gleicher Wirksamkeit der Mattierung die höchste Maximaldichte und den geringsten "starry night"-Effekt aufweist.

Beispiel 4

In einer Wulstbeschichtungsanlage zur Herstellung photographischer Aufzeichnungsmaterialien wurden auf einen 100 μm starken und mit einer Antihalo-Rückschicht versehenen Polyethylenterephthalat-Schichtträger bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 65 m/min folgende Schichten aufgetragen:

1. Silberchlorobromidemulsion steiler Gradation mit einem Silbergehalt von 5,36 Gewichtsprozent, einer Gelatinekonzentration von 4,9 Gewichtsprozent und einem Gehalt an Mattierungsmittel von 0,077 Gewichtsprozent, Naßauftrag 21,1 $\text{g}\cdot\text{m}^2$. Als Mattierungsmittel wurde pyrogene Kieselsäure mit einem mittleren Teilchendurchmesser der Aggregate von 7 μm verwendet.

2. Silberchlorobromidemulsion wie in Schicht 1, mit einem Silbergehalt von 5,50 Gewichtsprozent und einer Gelatinekonzentration von 5,9 Gewichtsprozent, jedoch ohne Mattierungsmittel; Naßauftrag 41,2 $\text{g}\cdot\text{m}^2$.

3. Gelatinelösung mit 2,5 Gewichtsprozent Gelatine; Naßauftrag 24 $\text{g}\cdot\text{m}^2$.

Die Beschichtungslösungen enthielten übliche Beschichtungshilfsmittel.

Man erhielt ein Aufzeichnungsmaterial, das wie in Beispiel 1 beschrieben geprüft wurde. Die Ergebnisse der Prüfung sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 5

Der Versuch nach Beispiel 4 wurde mit folgenden Schichten wiederholt:

1. Silberchlorobromidemulsion der Schicht 2 aus Beispiel 4; Naßauftrag 61,8 $\text{g}\cdot\text{m}^2$.

2. Gelatinelösung mit 2,5 Gewichtsprozent Gelatine und 0,068 Gewichtsprozent Mattierungsmittel aus Beispiel 4; Naßauftrag 24 $\text{g}\cdot\text{m}^2$.

Man erhielt ein Aufzeichnungsmaterial, das wie in Beispiel 1 beschrieben geprüft wurde. Die Ergebnisse der Prüfung sind in Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2

Prüfung	Probe aus Beispiel	
	4	5
Dk	< 0,01	0,03
Ansaugzeit (s)	8,5	8,9
Dmax	5,85	5,55

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Aufzeichnungsmaterial so gut wie gar keinen "starry night"-Effekt aufweist, während das nach dem Stand der Technik hergestellte Material, welches das Mattierungsmittel im Überguß enthält (Beispiel 5), bei vergleichbarer Wirksamkeit der Mattierung den Fehler deutlich zeigt.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung mattierter photographischer Aufzeichnungsmaterialien durch gleichzeitiges Auftragen von mindestens einer lichtempfindlichen Schicht und mindestens einer nicht lichtempfindlichen Übergußschicht auf einen Schichtträger mittels einer Beschichtungseinrichtung, der ein Mattierungsmittel enthaltende Beschichtungslösungen kontinuierlich zugeführt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die dem Schichtträger nächste lichtempfindliche Schicht in Form von mindestens zwei unmittelbar übereinanderliegenden Teilschichten aufgetragen wird, von denen die vom Schichtträger entfernteste Teilschicht kein Mattierungsmittel enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungslösungen für die nicht lichtempfindlichen Übergußschichten kein Mattierungsmittel enthalten.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Beschichtungslösungen für die lichtempfindlichen Schichten Silberhalogenidemulsionen verwendet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungslösungen ein hydrophiles kolloidales Bindemittel enthalten.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als hydrophiles kolloidales Bindemittel Gelatine verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß nur eine lichtempfindliche und nur eine nicht lichtempfindliche Schicht vorhanden ist.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche Schicht aus zwei Teilschichten gebildet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des Naßauftrags der schichtträgernahen zu dem der schichtträgerfernen Teilschicht 1 : 6 bis 1 : 1 beträgt.
9. Verfahren nach Anspruch 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des Trockenauftrags der schichtträgernahen zu dem der schichtträgerfernen Teilschicht 1 : 10 bis 1 : 1 beträgt.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität der lichtempfindlichen Beschichtungslösungen 7 bis 20 mPa.s beträgt.
11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Mattierungsmittel Siliziumdioxidteilchen oder sphärische Teilchen organischer Polymere verwendet werden.
12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 20% der Mattierungsmittelteilchen größer als das Eineinhalbfache der Trocken-Gesamtdicke aller auf der mattierte lichtempfindlichen Seite des Aufzeichnungsmaterials aufgetragenen Schichten sind.