



# PATENTSCHRIFT 146 111

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 146 111 (44) 21.01.81 Int. Cl.<sup>3</sup> 3(51) G 03 C 1/733  
(21) WP G 03 C / 215 532 (22) 22.10.76  
(44)<sup>1</sup> 19.10.77

---

(71) VEB Filmfabrik Wolfen, DD

(72) Barthel, Reinhard, Dipl.-Chem.; Epperlein, Joachim, Dr.;  
Mischok, Gerd, Dipl.-Chem.; Trabitzsch, Ruth, Dr., DD

(73) siehe (72)

(74) Dipl.-Chem. Viktoria Prell, VEB Filmfabrik Wolfen,  
4440 Wolfen 1

---

(54) Fotochromes Material mit verbesserten sensitometrischen  
Eigenschaften

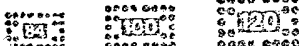
---

(57) Ziel der Erfindung ist es, ein für Reproduktionszwecke geeignetes fotochromes Material zu schaffen, welches die Originalinformation besser wiedergibt und dadurch vielseitiger angewendet werden kann. Um ein Material mit verbesserten sensitometrischen Eigenschaften, insbesondere geradlinigem Gradationsverhalten zu erhalten, besteht der lichtempfindliche Schichtverband aus Polymerschichten, die verschiedene fotochrome Verbindungen unterschiedlicher Empfindlichkeit und/oder verschiedene Polymerbindemittel, in denen die fotochromen Verbindungen unterschiedliche Empfindlichkeiten aufweisen, enthalten, wobei die Polymerschichten so angeordnet sind, daß innerhalb des Schichtverbandes längs der Bestrahlungsrichtung die Empfindlichkeit zunimmt. Der Vorteil des für Reproduktionszwecke geeigneten Materials ist insbesondere die geradlinige Gradation und seine weitestgehende Unabhängigkeit von der Intensität des Bestrahlungslichtes.

<sup>1)</sup> Ausscheidung aus Patent

127 943

12 Seiten



215532

- 1 -

Int.Cl.: G 03 c 1/733

Fotochromes Material mit verbesserten sensitometrischen  
Eigenschaften

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen bei Raumtemperatur gegen Strahlung empfindlichen Verband fotochromer Schichten, der aus einer Anzahl ( $> 1$ ) von Einzelschichten besteht, welche fotochrome Verbindungen enthalten, die in organischen Bindemitteln verteilt sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Nach G.H. BROWN "Photochromism", Techniques of Chemistry, Wiley-Interscience 1971 ist bereits bekannt, daß bestimmte fotochrome Verbindungen, in einer Flüssigkeit aufgelöst oder in ein Polymer eingebettet, bei Raumtemperatur farblos bzw. nur schwach gefärbt sind und durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht gefärbt werden. Die Farbe kann wieder zum Verschwinden gebracht werden, wenn das gefärbte Produkt im Dunkeln gelagert oder der Bestrahlung mit sichtbarem Licht ausgesetzt wird. Die fotochromen Verbindungen besitzen wegen dieser Eigenschaft die verschiedensten Anwendungsmöglichkeiten, z.B. für optische Schalter, in der Mikrofilmtechnik, für normale Reproduktionszwecke, in fotoelektrischen Meßinstrumenten usw.

Dazu werden die fotochromen Verbindungen in den verschiedensten Lösungsmitteln gelöst bzw. in verschiedene organische Bindemittel eingebettet und gegebenenfalls auf geeignete Schichtträger aufgebracht.

Bekannt ist auch ein Mehrschichtenmaterial, jedoch wurde dieses mit dem Ziel des Erreichens eines stabilen grauen Bildfarbtons durch Mischen mehrerer Einzelfarben entwickelt (GB P 1 236 423). Doch ist weder in dieser noch in anderen Patentschriften über ein für Reproduktionszwecke in der fotografischen Industrie gefordertes lineares Gradationsverhalten fotochromer Materialien berichtet.

Die Gradation  $\gamma$  ist definiert als 
$$\gamma = \frac{\Delta E}{\Delta \lg(I_0 \cdot t)}$$

und dient damit als Maß für die Kontrastwiedergabe des Aufzeichnungsmaterials im Vergleich zum Original. Die bisher verwendeten fotochromen Materialien weisen nach eigenen Untersuchungen nur einen ungenügend großen linearen Bereich der Schwärzungskurve auf. Dieser ist jedoch maßgebend für das Gradationsverhalten der Schichten und somit auch für die Reproduktion von Originalen. Es kommt so zu einer Verfälschung der Originalinformation, was mit einer Einschränkung der Anwendbarkeit verbunden ist. Bei Veränderung der Bestrahlungsintensität wirkt sich die Änderung der Gradation ebenfalls nachteilig auf die Reproduktion aus.

#### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein für Reproduktionszwecke geeignetes fotochromes Material zu schaffen, welches die Originalinformation besser wiedergibt und dadurch vielseitiger angewendet werden kann.

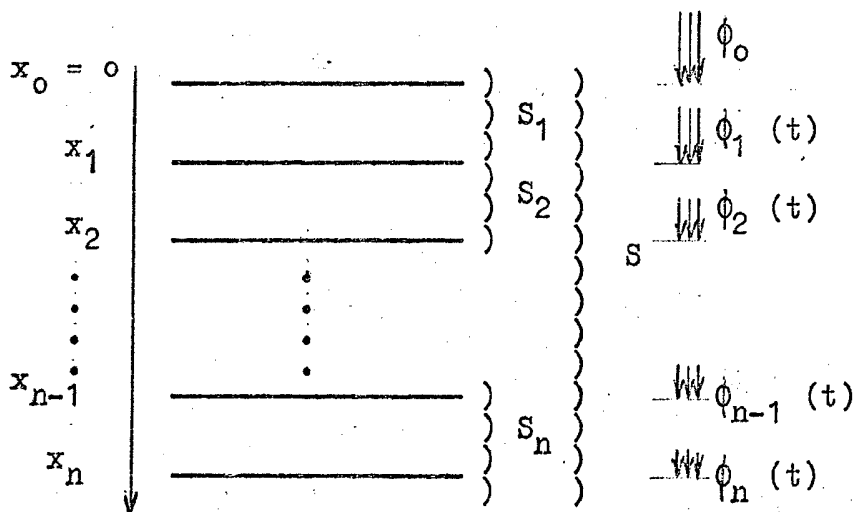
Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Herstellung bei Raumtemperatur gegen Strahlung empfindlicher fotochromer Schichten bzw. Schichtverbände, die für Reproduktionszwecke verbesserte sensitometrische Eigenschaften, insbesondere geradliniges Gradationsverhalten, aufweisen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der lichtempfindliche Schichtverband aus Polymerschichten besteht, die verschiedene fotochrome Verbindungen unterschiedlicher Empfindlichkeit und/oder verschiedene Polymerbindemittel, in denen die fotochromen Verbindungen unterschiedliche Empfindlichkeiten aufweisen, enthalten, wobei die Polymerschichten so angeordnet sind, daß innerhalb des Schichtverbandes längs der Bestrahlungsrichtung die Empfindlichkeit zunimmt.

Als fotochrome Verbindungen können alle Angehörigen aller bekannter fotochromer Substanzklassen, z.B. Spiropyrane, Triphenylmethanfarbstoffleucoverbindungen, Anile, Hydrazone, Stilbene, Sydone, Semicarbazone, Osazone, o-Nitrobenzyllderivate, Azoverbindungen, Formazane, Azine, Triazine, Aziridine, Indigo- und Thioindigo-Derivate, Aminocampherderivate, Anthrone, Thiosulfonate, Indenoxide, N-Nitroso-N-alkylaniline, Cyclobutanderivate, Thymin-derivate, Cyclohexadienderivate, Benzofuranderivate, Benzophenone, Dihydropyrene, N-Benzylidenaminopiperidine, Hexaarylbiimidazolyle, Octaphenylbipyrryle usw. verwendet werden.

Der Idee liegt folgende theoretische Überlegung zu Grunde: Ein Schichtverband S bestehe aus  $n (\geq 1)$  Einzelschichten  $S_i$  ( $n, i$  ganzzahlig,  $1 \leq i \leq n$ ), von denen  $S_1$  an der Oberfläche von S und  $S_{i+1}$  jeweils unter  $S_i$  liege (vgl. auch Prinzipskizze). Die Oberfläche von S werde mit einem (senkrechten) Strom  $\phi_0$  monochromatischen Lichtes der Schreibwellenlänge  $\lambda^s$  bestrahlt.



Prinzipialskizze für Aufbau und Belichtung eines Schichtverbandes

Die Koordinate  $x$  laufe mit der Strahlrichtung und habe ihren Ursprung an der Schichtoberfläche. Das Bild der Schicht  $S_i$  auf der  $x$ -Achse sei das Intervall  $(x_{i-1} \leq x \leq x_i)$

$(1 \leq i \leq n, x_0 = 0)$ . Die Einzelschicht  $S_i$  wird bei  $x = x_{i-1}$ , also an ihrer Oberfläche, von einem gewissen Lichtstrom  $\phi_{i-1}(t)$  getroffen, der nur einen Teil von  $\phi_0$  ausmacht (jenem nämlich, der von dem oberhalb  $S_i$  liegenden Teil des Schichtverbandes nicht absorbiert wurde) und entläßt bei  $x = x_i$  einen (in der Regel) wiederum geringeren Lichtstrom  $\phi_i(t)$ , welcher nun auf die nachfolgende Schicht  $S_{i+1}$  trifft, bzw. aus der Unterseite des Verbandes  $S$  heraustritt, wenn  $i = n$  war.

Versteht man für  $1 \leq i \leq n$  unter  $D_i^s(\phi, t)$  bzw.  $D_i^l(\phi, t)$  die optische Dichte der mit dem Schreiblichtstrom  $\phi$  bestrahlten Detailschicht  $S_i$  bei Licht von Schreib- bzw. Lesewellenlänge und unter  $D^l(\phi_0, t)$  die optische Dichte des Schichtverbandes (der mit dem Schreibstrom  $\phi_0$  beaufschlagt wird) bei Leselicht, so gilt:

$$D^l(\phi_0, t) = \sum_{i=1}^n D_i^l(\phi_{i-1}(t), t) \quad (1)$$

mit

$$\dot{\phi}_i(t) = \begin{cases} \phi_{i-1}(t) \cdot 10^{-D_i} & (\phi_{i-1}(t), t) \\ \phi_0 & \text{für } 1 \leq i \leq n \\ & \text{für } i=0 \end{cases} \quad (2)$$

Wählt man nun (natürlich miteinander verträglich) Einzelschichten aus, deren Dichteverhalten (abhängig von Konsistenz, Dicke und Belichtung) gut bekannt ist und baut daraus einen Schichtverband auf, so läßt sich bei geeignetem Vorgehen (hier sind auch Grenzübergänge  $x_{i+1} - x_i \longrightarrow 0$ ,  $n \longrightarrow \infty$  zulässig!) wegen der Überlagerung (1) der Einzelschichtdichten erzwingen, daß die Gradation  $\partial D^1 / \partial H$  der resultierenden Gesamtschicht ( $H = \phi_0 t$ : Belichtung) über einem großen Belichtungsbereich  $\{H_1 \leq H \leq H_2\}$  von einer vorgegebenen Konstanten  $f_0$  nur unerheblich abweicht:

$$\frac{\partial D^1}{\partial H} \approx f_0 \quad \text{für } H_1 \leq H \leq H_2 \quad (3)$$

Die erfindungsgemäßen fotochromen Schichten bzw. Schichtverbände können durch die üblichen Filmherstellungstechniken gefertigt werden. Dabei werden mindestens zwei Schichten unterschiedlicher Empfindlichkeit in geeigneter Weise zu einem Schichtverband übereinander gebracht.

Die unterschiedliche Empfindlichkeit innerhalb des fotochromen Schichtverbandes kann auf verschiedene Weise erhalten werden. Die einzelnen Polymerschichten enthalten entweder verschiedene fotochrome Verbindungen unterschiedlicher Empfindlichkeit oder es werden verschiedene Polymerbindemittel eingesetzt, in denen die Empfindlichkeit der fotochromen Verbindungen unterschiedlich ist.

Zur Erstbeschichtung wird die empfindlichste Bindemittel-fotochrome Substanz-Kombination eingesetzt; die folgenden Beschichtungen erfolgen mit Kombinationen niedrigerer Empfindlichkeit, so daß nach außen hin ein Empfindlichkeitsgefälle entsteht.

Zwischen und/oder über den unterschiedlich empfindlichen fotochromen Schichten können sich erfindungsgemäß isolierende Zwischenschichten befinden, ebenso können erfindungsgemäß inaktive Filterschichten eingebaut werden.

Als Unterlagen dienen dem Verwendungszweck entsprechend vor allem Polymerfolien, Glasplatten, Papierblätter sowie Metallunterlagen, jedoch besteht auch die Möglichkeit, daß auf eine Unterlage verzichtet wird und das Polymerbindemittel bei genügender Schichtstärke und Stabilität selbst als Trägersubstanz dient.

Als Polymerbindemittel werden Polystyrol, Polyvinylbutyral, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyacrylnitril, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyvinylformal, Polyamide, Polyvinylidenchlorid und deren Copolymerisate verwendet.

Durch die steigende Empfindlichkeit innerhalb des fotochromen Schichtverbandes längs der Bestrahlungsrichtung erreicht man eine Linearisierung der Schwärzungskurve  $E/\lg(I_0 \cdot t)$  und damit ein verbessertes Gradationsverhalten. Bei entsprechender Wahl der fotochromen Verbindungen, deren Konzentrationen und der verschiedenen Polymerbindemittel in den Einzelschichten und entsprechendem Zusammenfügen des Schichtverbandes lassen sich die gewünschten Gradationswerte erreichen. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen fotochromen Schichtverbände ist die weitestgehende Unabhängigkeit von der Intensität des Bestrahlungslichtes. So führen Intensitätsschwankungen der Lichtquelle beim Reproduktionsvorgang zu keiner Veränderung der sensitometrischen Daten des fotochromen Materials (vgl. Abb. 1 und 2).

Die Erfindung ermöglicht die Schaffung eines Reproduktionsmaterials auf der Grundlage technologisch leicht zugänglicher fotochromer Verbindungen ohne jegliche weitere Zusätze.

Die erfindungsgemäßen Materialien zeichnen sich durch hohe Farbdichte und verbessertes sensitometrisches Verhalten, insbesondere geradlinige Gradation, aus und sind im trockenen Zustand verarbeitbar.

Das fotochrome Material kann mehrfach wieder verwendet werden, da die mittels ultraviolettem Licht eingeschriebene Information durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht bzw. durch Lagerung im Dunkeln gelöscht werden kann.

Die Schichtverbände besitzen ein hohes Auflösungsvermögen und sind bei Wahl geeigneter Schichtträger praktisch kornlos und transparent.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand einiger Ausführungsbeispiele beschrieben, die jedoch lediglich zur Erläuterung und nicht zur Begrenzung der Erfindung dienen.

#### Beispiel 1

Eine 20 %ige Lösung von Polyvinylacetat in Toluol, die 0,15 mol/kg 6'-Nitro-8'-methoxy-BIPS enthält, wird mittels eines Gießers auf eine Papierunterlage als 4  $\mu$ m starke Schicht aufgebracht, darüber wird eine 2  $\mu$ m starke leere Bindemittelschicht gegossen und darüber wiederum eine 4  $\mu$ m starke Bindemittelschicht, bestehend aus einer 20 %igen Polystyrollösung in Toluol, die 0,15 mol/kg 6'-Nitro-8'-methoxy-BIPS enthält. Es wird im Dunkeln getrocknet. Der getrocknete Schichtverband liefert bei UV-Bestrahlung ein blaues Bild mit einer Gradation von etwa 0,85 über einem Arbeitsbereich von  $\Delta E > 1,0$ .

Dieses blaue Bild kann durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht bzw. durch Lagerung im Dunkeln gelöscht werden. Das Material ist mehrmals verwendbar.

Beispiel 2

Eine 20 %ige Lösung von Piacryl in Cyclohexanon/Dichloräthan und 5 % Dibutylphthalat (bezogen auf Bindemittelmenge), die 0,2 mol/kg 6'-Nitro-8'-methoxy-BIPS enthält, wird in geeigneter Weise auf eine PETP-Folie als 4,  $\mu$ m starke Schicht aufgebracht, darüber wird eine gleiche 2,  $\mu$ m starke leere Bindemittelschicht gegossen und wiederum darüber eine Piacrylschicht, die 0,2 mol/kg 6'-Nitro-BIPS enthält. Es wird im Dunkeln getrocknet. Der getrocknete Schichtverband liefert bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ein blau-violettes Bild mit einer Gradation von etwa 1,2 über einem Arbeitsbereich von  $\Delta E > 1,0$ .

Das farbige Bild kann durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht bzw. durch Lagerung im Dunkeln gelöscht werden. Das Material ist mehrmals verwendbar.

Der Vorteil des für Reproduktionszwecke geeigneten Materials ist insbesondere die geradlinige Gradation über einem Arbeitsbereich von  $\Delta E > 1,0$  und seine weitestgehende Unabhängigkeit von der Intensität des Bestrahlungslichtes, wodurch es bei Reproduktionsvorgang zu keiner Veränderung der sensitometrischen Daten kommt.

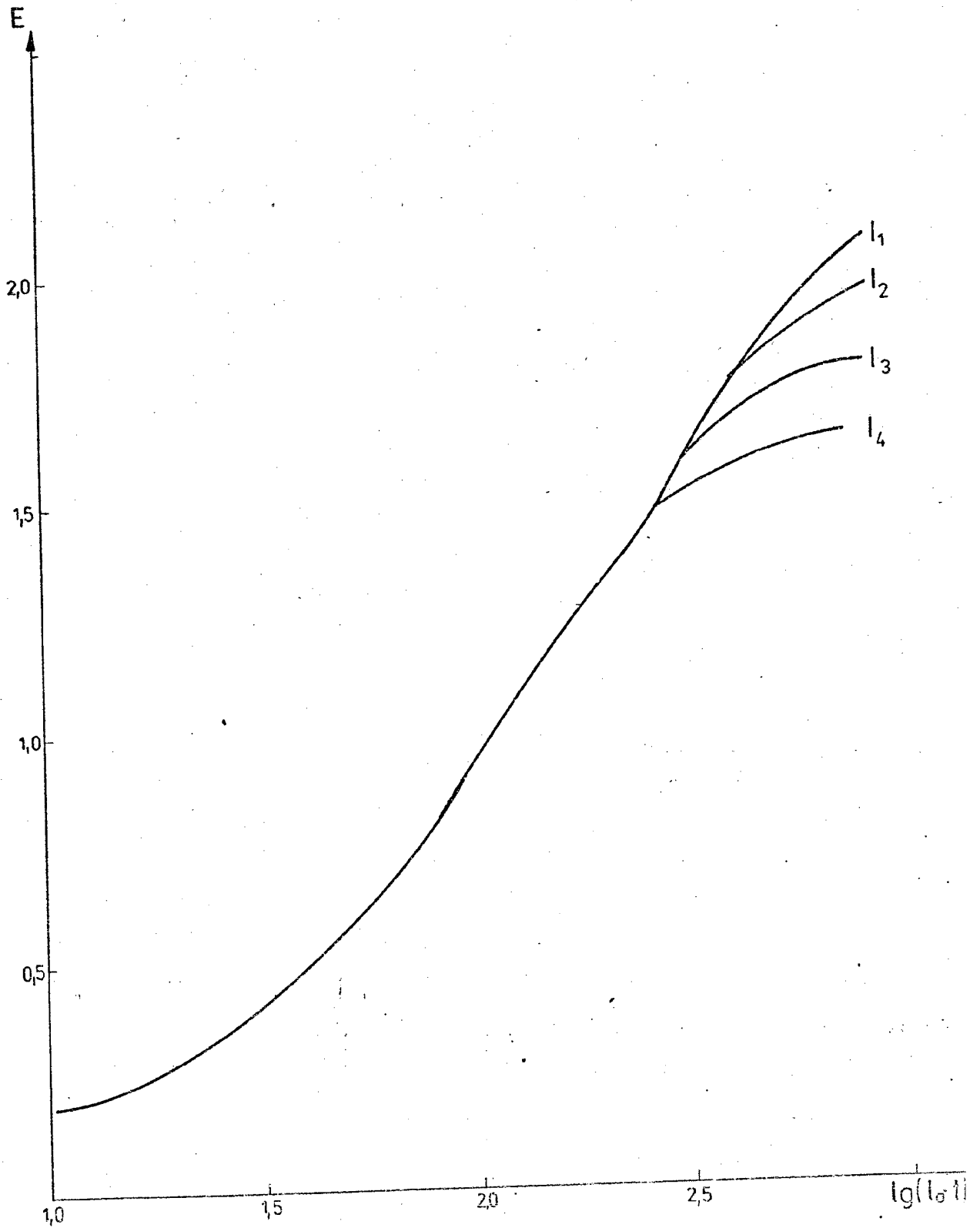
## Erfindungsanspruch

1. Fotochromes Material, bestehend aus einem lichtempfindlichen Schichtverband und gegebenenfalls einer Schutzschicht, gekennzeichnet dadurch, daß der Schichtverband aus Polymer-schichten besteht, die verschiedene fotochrome Verbindungen unterschiedlicher Empfindlichkeit und/oder verschiedene Polymerbindemittel in denen die fotochromen Verbindungen unterschiedliche Empfindlichkeiten aufweisen, enthalten, wobei die Polymerschichten so angeordnet sind, daß innerhalb des Schichtverbandes längs der Bestrahlungsrichtung die Empfindlichkeit zunimmt.
2. Fotochromes Material nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sich zwischen einigen oder allen Einzelschichten des Schichtverbandes isolierende Zwischenschichten befinden.
3. Fotochemisches Material nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß der Schichtverband fotochemisch inaktive Filterschichten enthält.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

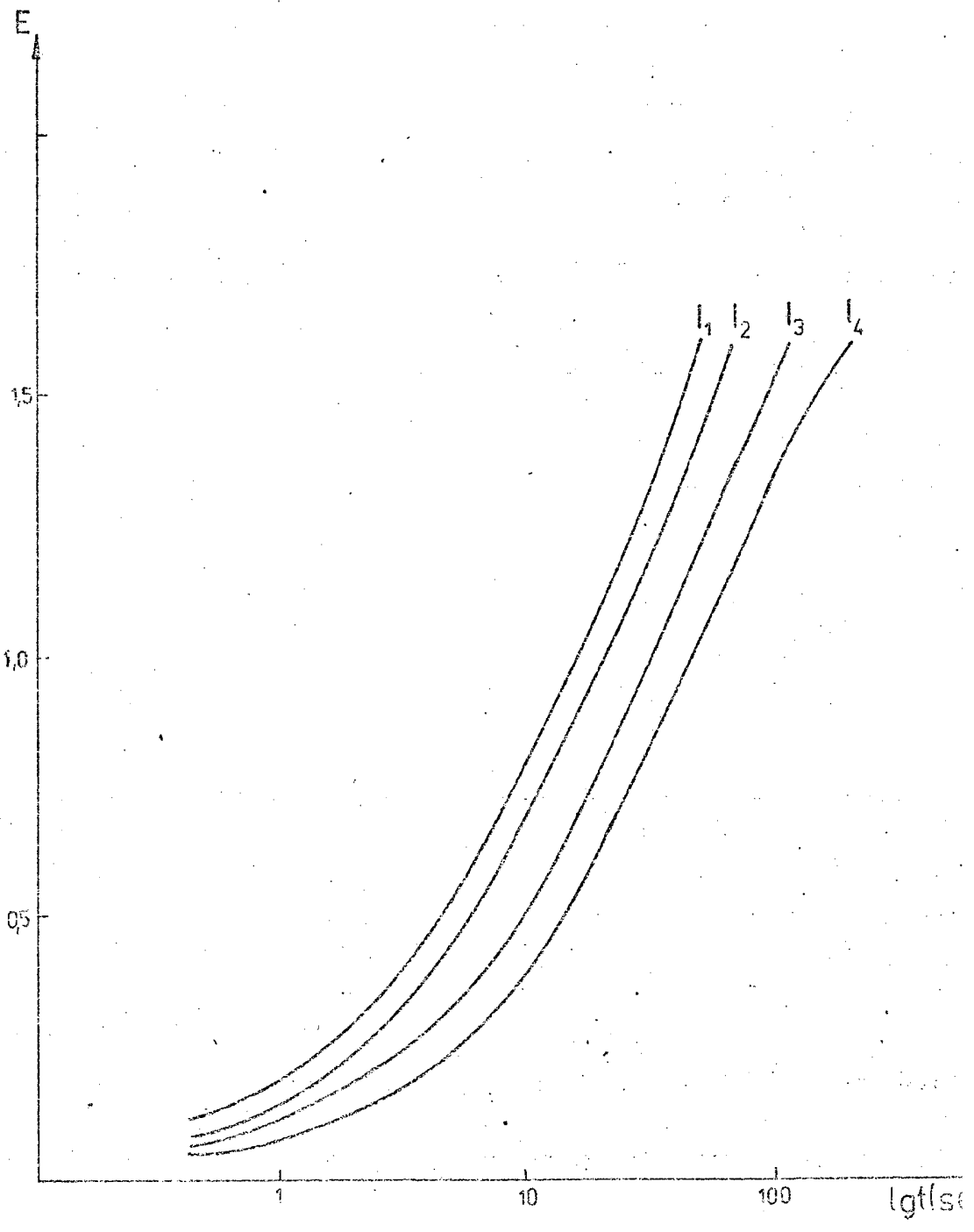
215532

- 10 -



215532

-11-



$\Delta h_h \approx 2$