



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 920623

(89) 127943 ГДР

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 10.10.77 (21) 7770022/23-04

(51) М. Кл.³

с присоединением заявки №

(32) 22.10.76

G 03 C 1/72

(23) Приоритет -

(31) WPG 03C/195397 (33) ГДР

Опубликовано 15.04.82. Бюллетень № 14

(53) УДК 771.5
(088.8)

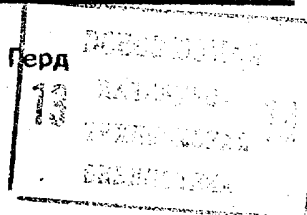
Дата опубликования описания 15.04.82

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Бартел Рейнхард, Эпперлейн Йоахим, Мишок Герд
и Трабитцш Рут
(ГДР)

(71) Заявитель

Иностранное предприятие
"Феб Фильмфабрик Вольфен"
(ГДР)



(54) ФОТОХРОМНЫЙ МАТЕРИАЛ С УЛУЧШЕННЫМИ
СЕНСИТОМЕТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

1

Изобретение относится к комбинациям фотохромных слоев, чувствительным к излучению при комнатной температуре и состоящим из числа (≥ 1) отдельных слоев, которые содержат фотохромные соединения (одно или больше), распределенные в органическом полимере (один или больше).

Известны фотохимические соединения, растворенные в жидкостях или введенные в полимер при комнатной температуре, которые бесцветны или слабо окрашены, или они окрашиваются при облучении ультрафиолетовым светом. Окраска исчезает, если окрашенный продукт сохраняется в темноте или облучается светом видимой области. Из-за этих свойств фотохромные соединения имеют самые различные возможности применения, например: для оптических ключей, в технике микрофильмов; для обычных репродукционных целей, в фотозлектрических приборах и т.д. Для этого фотохромные соедине-

2

ния растворяются в самых различных растворителях или вводятся в самые различные полимеры и наносятся при необходимости на подходящий носитель.

Известен также многослойный материал, при котором возможно получение стабильной серой окраски изображения путем смешения нескольких отдельных окрасок.

Однако в этих соединениях отсутствует линейная характеристика градации фотохромных материалов, которая требуется в фотографической промышленности для репродукционных целей. Градация γ определена как $\gamma = \frac{\Delta E}{\Delta I_g(I_{gt})}$ и служит мерой передачи контраста записывающего материала по сравнению с оригиналом. До сих пор использованные фотохромные материалы показывают недостаточно большую линейную область на кривой черчения. Но именно она важна для характеристики градации слоев и тем самым для репродукции оригиналов. Так возникает ошибочная передача

информации, что связано с ограничением применения материала. При изменении интенсивности облучения изменения градации также отрицательно влияет на репродукцию.

Цель изобретения - создание фотохромного материала для репродукционных целей, который лучше передает оригинальную информацию и поэтому многосторонне применим, в частности получение фотохромных или комбинаций слоев, чувствительных к излучению при комнатной температуре, которые обладают лучшими сенситометрическими свойствами для репродукционных целей, в особенности прямолинейной характеристики градации.

Цель достигается тем, что светочувствительный слой или светочувствительная комбинация слоев состоит из полимерных слоев, которые содержат одно фотохромное соединение в разных концентрациях и расположены так, что концентрация фотохромного соединения растет во внутрь.

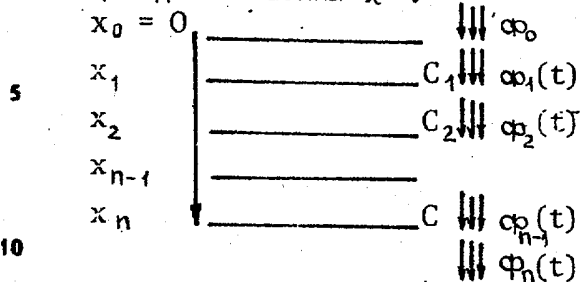
Комбинация слоев состоит из полимерных слоев, содержащих разные фотохромные соединения разной чувствительности.

Кроме того, комбинация слоев может содержать фотохимически реактивные фильтровальные слои.

В качестве фотохромных соединений применимы представители всех известных классов фотохромных веществ, например; спиропираны, трифенилметановые красители в лейко-форме, анилы, гидразоны, стильбены, сидноны, семикарбазоны, озазоны, о-нитробензильные производные, азосоединения, формазаны, азины, триазены, азиридины, производные аминокамфары, антроны, тиосульфаты, инденоокиси, N-нитрозо-N-аклиланилины, производные циклобутана, тимина, циклогексадиена, бензофурана, бензофеноны, дигидропирены, N-бензилиден-аминопиперидины, гексаарилбимидазолилы, октафенилбипиррилы и т.д.

В основе идеи лежит следующее: комбинация слоев C , состоящая из $n \geq 1$ отдельных слоев C_i (n, i целые числа, $1 \leq i \leq n$), где C_2 лежит на поверхности C и C_{i+1} лежит под C_i (см. принципиальную схему). Если поверхность C облучается перпендикулярным потоком

Φ_0 монохроматического света с записывающей длиной волны λ^5 .



Принципиальная схема построения и засветки комбинаций слоев.

Координатная ось x имеет свое начало на поверхности слоя и идет в направлении луча. Изображение на слое C_i на оси x интервалом $x_{i-2} \leq x \leq x_i$ ($1 \leq i \leq n, x_0 = 0$). Отдельный слой C_i принимает при $x = x_{i-1}$, т.е. на своей поверхности, определенный поток света $\Phi_{i-1}(t)$, который представляет собой только часть Φ_0 (та часть, которая не поглощается слоями выше C_i) и отпускает при $x = x_i$ уменьшенный (по правилу) поток $\Phi_i(t)$, который попадает на следующий слой C_{i+1} или выходит из комбинации слоев, при $i = n$. Если для $1 \leq i \leq n$ подразумевать под $D_i^s(\Phi, t)$ и $D_i^l(\Phi, t)$ оптические плотности отдельного слоя C_i , который был облучен записывающим потоком света Φ , при свете записывающей и читальной длины волны соответственно и под $D^l(\Phi_0, t)$ оптическую плотность комбинации слоев (на которую попадает записывающий поток Φ_0)

$$D^l(\Phi_0, t) = \sum_{i=1}^n D_i^l(\Phi_{i-1}(t), t) \quad (1)$$

при

$$\Phi_i(t) = \begin{cases} \Phi_{i-1}(t) \cdot 10^{-D_i^s(\Phi_{i-1}(t), t)} & \text{для } 1 \leq i \leq n \\ \Phi_0 & \text{для } i=0 \end{cases} \quad (2)$$

Если выбрать (совместимые между собой) оптимальные слои, характеристика плотности (в зависимости от концентрации, толщины и засветки) которых известна, и построить комбинацию слоев, то, из-за положения (1) плотностей отдельных слоев, можно при соответствующем подходе (предельные переходы $x_{i+1} - x \rightarrow 0, n \rightarrow \infty$ допустимы) создать результирующий слой так, чтобы градации $\partial D^l / \partial H$ ($H = \Phi_0 \cdot t$ - количество освещения) в боль-

шом интервале $H_1 = H = H_2$ только мало отличились от данной постоянной γ_0 :

$$\frac{\partial D^t}{\partial H} \approx \gamma_0 \quad \text{для } H_1 \leq H \leq H_2$$

Фотохромные слои или комбинации слоев согласно изобретению могут быть получены по обычной технике изготовления пленок. Различные чувствительности внутри слоя или комбинации слоев могут быть достигнуты различными путями: создадут технологически подходящим образом внутри одного полимерного слоя перепад концентрации фотохромного соединения в направлении наружу; цель достигается, если отдельные полимерные слои подходящим образом связывают в комбинацию слоев. В минимальном случае для этого необходимы два слоя с различной чувствительностью, но максимальное число слоев не ограничено. Отдельные полимерные слои содержат или разные фотохромные соединения разной чувствительности или одно фотохромное соединение в разных концентрациях или используются разные полимеры, в которых чувствительности фотохромного соединения разные. Сначала наносят самую чувствительную комбинацию полимера и фотохромного соединения, следующие нанесения проводятся с комбинациями меньшей чувствительности таким образом, что возникает в направлении наружу перепад чувствительности. В случае применения одного фотохромного соединения в разных концентрациях сначала наносится высококонцентрированный раствор, а потом менее концентрированный. Между или над чувствительными фотохромными слоями могут быть изолирующие промежуточные или неактивные фильтровальные слои.

Основой служат, согласно применению, прежде всего полимерные пленки, стеклянные пластины, бумажные листки и металлические основы, но существует возможность обходиться без основы, если полимерное вяжущее вещество при достаточной толщине и стабильности служит носителем. В качестве полимерных вяжущих веществ применяют полистирол, поливинилбутираль, поливинилхлорид, поливинилацетат, полиакрилонитрил, полиакрилаты, полиметакрилаты, поливинилформаль, полиамиды, поливинилиденхлорид и их сополимеры.

Так как чувствительность внутри фотохромного слоя или комбинации

слоев растет вдоль направления облучения, достигают линеаризацию кривой черчения $E/\lg(I_0 \cdot t)$ и тем самым улучшенную градиционную характеристику.

При соответственном выборе фотохромного соединения, его концентрации и различных полимерных вяжущих веществ в отдельных слоях и при соответствующем сложении слоев достигается желаемое значение градации. Дальнейшее преимущество фотохромных слоев или комбинаций слоев, согласно изобретению, состоит в значительной зависимости от интенсивности облучающего света. Изменения интенсивности источника света не приведут к изменению сенситометрических данных фотохромного материала (см. фиг. 1 и 2). Изобретение позволяет создание репродукционного материала на основе технологически легкодоступных фотохромных соединений без всяких добавок. Материалы, согласно изобретению, отличаются высокой цветовой плотностью и улучшенной сенситометрической характеристикой, в своей особенности прямолинейной градицией, и они перерабатываются в сухом состоянии. Фотохромный материал можно многократно использовать, так как информацию, записанную ультрафиолетовым светом, можно стереть облучением светом видимой области или сохранением в темноте. Слой или комбинация слоев обладает высокой разрешающей способностью, и, при выборе подходящих носителей, они практически беззернисты и прозрачны.

Пример 1. 20%-ный раствор пиакрила (поливинилацетата) в циклогексаноне (дихлоретане) 1:1, содержащий 6-нитро-1, 3, 3-триметилдиолнобензоспиропиран (6'-нитро-БИПС) наносится подходящим образом в виде слоя толщиной 6 мм на полиэфирную пленку так, чтобы построился перепад концентрации от 0,05 моль/кг наверху до 0,35 моль/г 6'-нитро-БИПС внизу. Этот слой сушится в темноте. Сухой прозрачный материал дает при облучении ультрафиолетовым светом ($\lambda = 365$ нм) красно-фиолетовое изображение с приблизительноной градицией 1,0 над рабочим участком $\Delta E \gg 1,0$. Изображение стирается облучением видимым светом ($\lambda = 577$ нм). Таким образом материал многократно применим.

Пример 2. 20%-ный раствор пиакрила (поливинилацетата) в циклогексаноне (дихлоретане) 1:1 с 5%-ми

дибутилфталата (по отношению к количеству вяжущего вещества) в качестве смягчителя, содержащий 0,3 моль/кг 6'-нитро-БИПС наносится подходящим образом в виде слоя, толщиной 3,5 мм, на полиэфирную пленку. На него наносится другой полимерный слой, толщиной 3,5 мм, содержащий 0,15 моль/кг 6'-нитро-БИПС, и затем пустой полимерный защитный слой, толщиной 2 мм. Материал сушится в темноте. Сухой материал дает при облучении ультрафиолетовым светом красно-фиолетовое изображение с градацией 1,30 над не-
 5 рабочим участком $\Delta E \geq 1,0$. Изображение стирается облучением видимым светом или сохраняется в темноте. Материал многократно применим.

Пример 3. 20%-ный раствор пиакрила (поливинилацетата) в циклогексаноне (дихлоретане) 1:1 с 5%-ми дибутилфталата в качестве смягчителя, содержащий 0,3 моль/кг 6'-нитро-БИПС наносится на стеклянную пластину в виде слоя, толщиной 3 мм. На него наносится такой же полимерный слой, толщиной 2 мм, и содержащий 0,2 моль/кг 6'-нитро-БИПС и затем слой, толщиной 2 мм, содержащий 0,1 моль/кг 6'-нитро-БИПС. Материал сушится в темноте. Сухая комбинация слоев подвергается ультрафиолетовому облучению. При этом возникает красно-фиолетовое изображение с приблизительной градацией 1,05 над рабочим участком $\Delta E \geq 1,0$. Изображение стирается облучением видимым светом или сохранением в темноте. Материал многократно применим.

Пример 4. 20%-ный раствор поливинилацетата в толуоле, содержащий 0,15 моль/кг 6'-нитро-8-метокси-БИПС наносится в виде слоя, толщиной 4 мм, на бумажную основу. На него наносится пустой полимерный слой, толщиной 2 мм. Потом наносится в виде слоя, толщиной 4 мм, 20%-ный раствор полистирола в толуоле, содержащий 0,15 моль/кг 6'-нитро-8-метокси-БИПС. Материал сушится в темноте. Сухая комбинация слоев дает при облучении ультрафиолетовым светом синее изображение с приблизительной градацией 0,85 над рабочим участком $\Delta E \geq 1,0$. Синее изображение стирается облучением видимым светом или сохра-

нением в темноте. Материал многократно применим.

Пример 5. 20%-ный раствор пиакрила в циклогексане (дихлоретане) с 5%-ми дибутилфталата (по отношению к количеству вяжущего вещества), содержащий 0,2 моль/кг 6'-нитро-8-метокси-БИПС, наносится подходящим образом в виде слоя, толщиной 4 мм на полиэфирную пленку. На него наносится пустой полимерный слой, толщиной 2 мм, и потом слой из пиакрила, содержащий 0,2 моль/кг 6'-нитро-БИПС. Материал сушится в темноте. Сухая комбинация слоев дает при облучении ультрафиолетовым светом синевато-фиолетовое изображение с приблизительной градацией 1,2 над рабочим участком $\Delta E \geq 1,0$. Цветное изображение стирается облучением видимым светом или сохранением в темноте. Материал многократно применим.

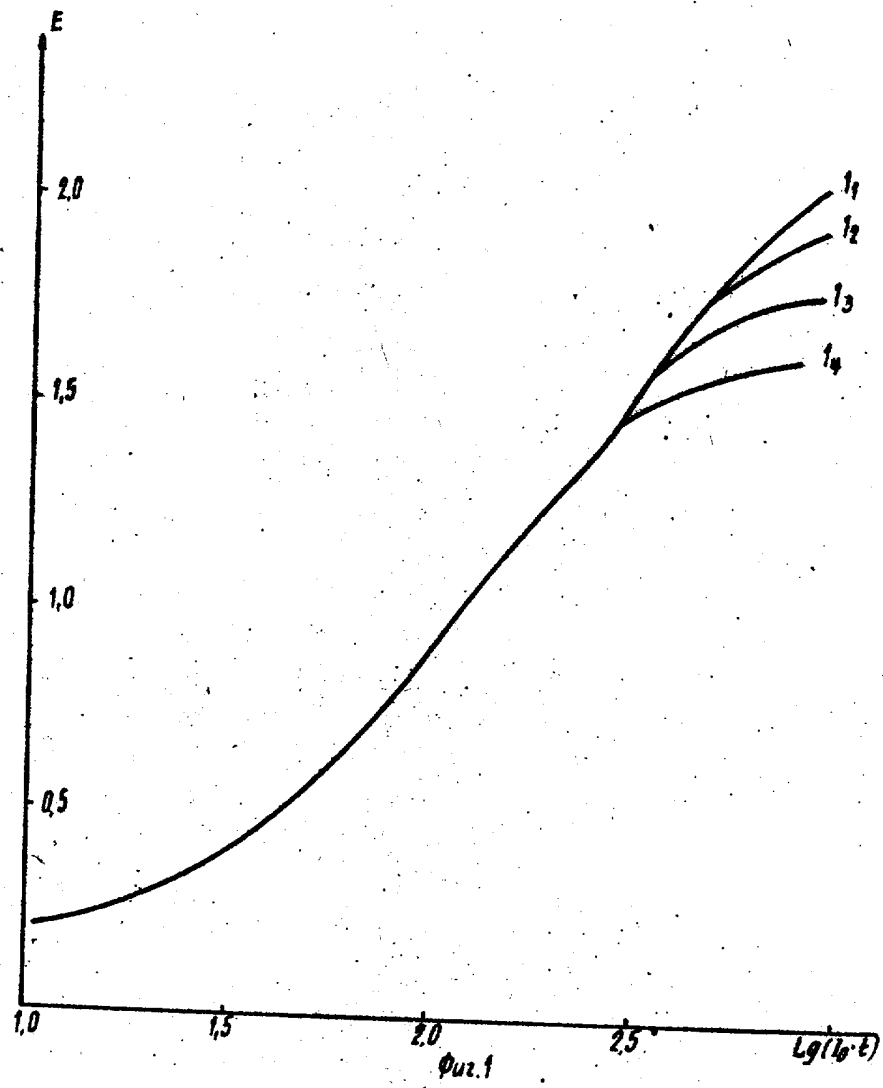
Предлагаемый материал пригоден для репродукционных целей материала, состоит в прямолинейной градации над рабочим участком $\Delta E \geq 1,0$ и его значительной независимости от интенсивности облучающего света, что предотвращает изменение сенситометрических данных.

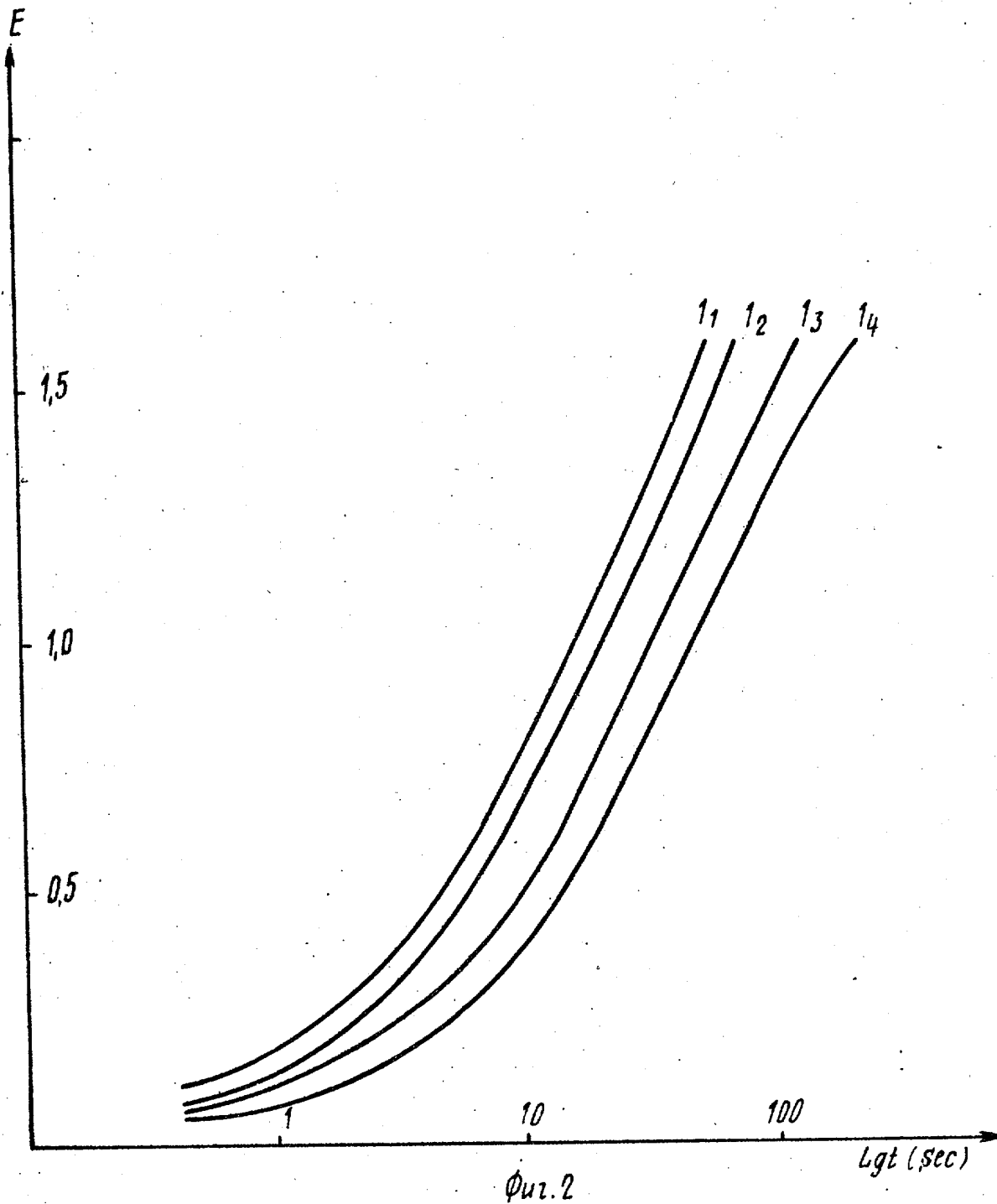
Формула изобретения

1. Фотохромный материал с улучшенными сенситометрическими свойствами, отличающийся тем, что, с целью создания нового фотохромного материала, светочувствительный слой или светочувствительная комбинация слоев состоит из полимерных слоев, которые содержат одно фотохромное соединение в разных концентрациях и расположены так, что концентрация фотохромного соединения растёт вовнутрь слоя.

2. Материал по п.1, отличающийся тем, что, комбинация слоев состоит из полимерных слоев, содержащих разные фотохромные соединения разной чувствительности.

3. Материал по пп.1 и 2, отличающийся тем, что комбинация слоев содержит фотохимически неактивные фильтровальные слои.





Редактор М. Товтин	Составитель Е. Головлева	Техред А. Бабинец	Корректор О. Билак
Заказ 2336/51	Тираж 489	Подписное	
ВНИИПИ Государственного комитета СССР			
по делам изобретений и открытий			
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5			
Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4			