



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

O 027 231
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80106042.7

(51) Int. Cl.³: **G 03 C 5/54**

(22) Anmeldetag: 06.10.80

(30) Priorität: 16.10.79 DE 2941818

(71) Anmelder: AGFA-GEVAERT Aktiengesellschaft
Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.04.81 Patentblatt 81/16

(72) Erfinder: Helling, Günter, Dr.
Luther-Strasse 5
D-5000 Köln 40(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

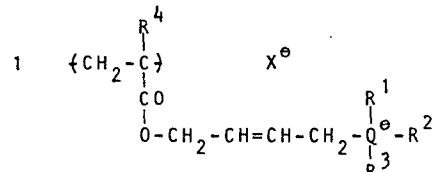
(72) Erfinder: Wingender, Kaspar
Rüttersweg 53
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: Himmelmann, Wolfgang, Dr.
Im Ziegelfeld 7
D-5090 Leverkusen 3(DE)

(72) Erfinder: Beck, Manfred, Dr.
Auf dem Krahwinkel 5
D-5068 Odenthal(DE)

(54) Lichtempfindliches photographisches Material mit einer Beizmittelschicht.

(57) Als polymeres Beizmittel für die Anwendung in Bildempfangsschichten von Materialien für das Farbstoffdiffusionsübertragungsverfahren eignen sich Polymere mit wenigstens 10 Mol-% an wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel I.



Q bedeutet N oder P

R¹, R², R³ bedeuten carbocyclische Reste oder Alkylreste oder zwei dieser Reste vervollständigen einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring

R⁴ bedeutet H oder Alkyl

X^θ ist ein Anion.

EP 0 027 231 A1

AGFA-GEVAERT
AKTIENGESELLSCHAFT
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Hs/ABC

Lichtempfindliches photographisches Material mit einer Beizmittelschicht

Die Erfindung betrifft ein photographisches Material aus einem Schichtträger und mindestens einer hierauf aufgetragenen Schicht, die ein aus einem Polymeren bestehendes Beizmittel für saure Farbstoffe enthält.

- 5 Die Verwendung von polymeren Beizmitteln für saure Farbstoffe in photographischen Schichten stellt eine bekannte Maßnahme dar. Hierdurch können entweder diffundierende saure Farbstoffe festgelegt werden (Bildempfangsschicht) oder es kann bei sauren Farbstoffen 10 oder auch anderen photographisch wirksamen Verbindungen, die nur eine geringe Diffusionsneigung haben können, die Diffusionsfestigkeit weiter verbessert werden. Unter photographischen Schichten können dabei ganz allgemein lichtempfindliche Schichten, z.B. 15 Silberhalogenidemulsionsschichten, oder auch nicht lichtempfindliche Schichten, z.B. Haftsichten, Zwischenschichten, Filterschichten, Lichthofschutzschichten und Deckschichten verstanden werden.

Zur Durchführung des Farbdiffusionsübertragsverfahren 20 wird üblicherweise ein lichtempfindliches Material verwendet, das in oder benachbart zu mindestens einer

Silberhalogenidemulsionsschicht fargebende Verbindungen enthält, und ein Bildempfangsmaterial, bestehend im wesentlichen aus einer auf einem Schichtträger angeordneten Bildempfangsschicht, in der durch bildmäßig übertragene diffundierende Farbstoffe das gewünschte Farbbild erzeugt wird. Hierzu ist es erforderlich, daß zwischen dem lichtempfindlichen Material und der Bildempfangsschicht mindestens während eines endlichen Zeitraumes innerhalb der Entwicklungszeit ein fester Kontakt besteht, so daß die in dem lichtempfindlichen Material als Folge der Entwicklung erzeugte bildmäßige Verteilung an diffundierenden Farbstoffen auf die Bildempfangsschicht übertragen werden kann. Der Kontakt kann hergestellt werden, nachdem die Entwicklung in Gang gesetzt worden ist, oder er kann bereits hergestellt worden sein, bevor die Entwicklung beginnt. Letzteres ist beispielsweise der Fall, falls ein integrales Aufzeichnungsmaterial verwendet wird, in dem das lichtempfindliche Material und das Bildempfangsmaterial eine integrale Einheit bilden. Es sind Ausführungsformen des Farbdiffusionsübertragungsverfahrens bekannt, bei denen eine derartige integrale Einheit auch nach Beendigung des Entwicklungs vorganges weiter bestehen bleibt; d.h., eine Abtrennung des lichtempfindlichen Materials vom Bildempfangsmaterial ist auch nach erfolgtem Farübertrag nicht vorgesehen. Eine solche Ausführungform ist beispielsweise beschrieben in der DE-OS 2 019 430. Es kann aber auch gemäß einer anderen Ausführungsform das Bildempfangsmaterial, das nach dem Farübertrag das fertige Bild trägt, von dem lichtempfindlichen Material, z.B. mittels einer zwischen bei-

den angeordneten Abziehschicht abgetrennt werden. Bezuglich einer solchen Ausführungsform sei beispielsweise auf die DE-OS 2 049 688 verwiesen.

Aus der US-PS 3 709 690 sind als Beizmittel zur Herstellung von Bildempfangsschichten geeignete Polymere bekannt, die durch Quaternierung eines Polymeren mit tertiären Stickstoffatomen mit einem Alkylierungsmittel oder Aralkylierungsmittel erhalten werden.

In der DE-OS 2 445 782 werden wasserunlösliche Polymere als Beizen beschrieben, die durch Umsetzen von Chlor-methylgruppen enthaltenden Polymeren mit tertiären Aminen hergestellt werden und die nach der in der US-PS 3 859 096 beschriebenen Methode vernetzt werden können. Nachteilig an der Verwendung derartiger Beizmittel in der Sofortbild-Photographie ist, daß bei ihrer Verwendung die Tendenz besteht, daß die gebeizten Bildfarbstoffe aus den Bildbezirken in Nicht-Bildbezirke wandern. Diese Farbstoffwanderung, die darauf beruht, daß das Beizmittel die Farbstoffe nicht fest genug hält, führt zu Farbsäumen und insbesondere bei Lagerung zu verminderter Farbdichten.

Aus der DE-OS 2 551 786 ist weiterhin bekannt, zum Beizen von Farbstoffen in Wasser unlösliche Polymere in Dispersionsform zu verwenden. Diese Latexbeizen weisen den Vorteil auf, daß sie in einfacher Weise mit den bekannten Bindemitteln zu gießfertigen, stabilen Lösungen angesetzt werden können. Nachteilig aber ist, daß die aus den Gießlösungen hergestellten Beizmittelschichten

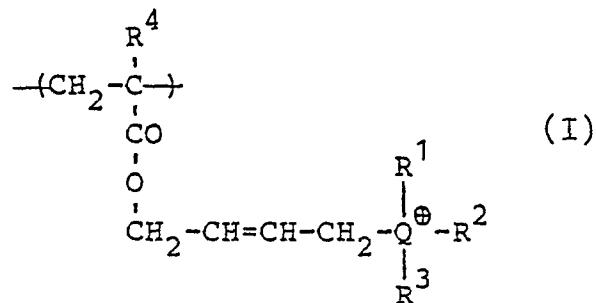
die Farbstoffe nicht in ausreichendem Maße binden. Es werden zwar direkt nach Übertragung der Farbstoffe in die Beizmittelschicht ausreichende Farbdichten erzielt, aber nach Lagerung der gefärbten Beizmittelschichten 5 kommt es insbesondere bei mehrschichtigem Aufbau zu einer als Rückdiffusion bezeichneten Diffusion der Farbstoffe aus der Beizmittelschicht in den übrigen Schichtverband. Diese Rückdiffusion führt zu einer Verminderung der Farbdichten bei Lagerung und damit zu 10 einem nicht erwünschten Verblasen des Bildes.

Aufgabe der Erfindung ist es, als Beizmittel für die Herstellung von Bildempfangsschichten geeignete diffusionsfeste Polymere aufzufinden, welche die auf die Bildempfangsschicht übertragenen Bildfarbstoffe derart 15 festzuhalten vermögen, daß keine Wanderung der Bildfarbstoffe mehr erfolgen kann, sodaß Farbstoffbilder erhöhter Dichte auch bei Lagerung über längere Zeiträume erhalten werden.

Es wurde gefunden, daß die nachfolgend beschriebenen 20 polymeren Beizmittel sich überall dort in vorteilhafter Weise verwenden lassen, wo es gilt, saure Farbstoffe zu beizen. Sie sind insbesondere als Beizmittel für Bildempfangsschichten geeignet.

Gegenstand der Erfindung ist ein photographisches Material aus einem Schichtträger und mindestens einer 25 darauf angeordneten Schicht, die ein aus einem Polymeren bestehendes Beizmittel für saure

Farbstoffe enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es als Beizmittel ein Polymer mit wenigstens 10 Mol-% an wiederkehrenden Einheiten mit folgender Formel I enthält:



5 worin bedeuten:

Q ein Stickstoff- oder Phosphoratom;

10 R^1 , R^2 und R^3 jeweils einen carbocyclischen Rest oder einen Alkylrest wobei R^1 , R^2 und R^3 die gleiche oder eine voneinander verschiedene Bedeutung haben können, oder zwei der genannten Reste vervollständigen zusammen einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring,

R^4 Wasserstoff oder Alkyl,

x^{\ominus} ein Anion.

15 Die wiederkehrenden Einheiten der obigen Formel I sollen im folgenden durch das Symbol A wiedergegeben werden.

Alkylreste, die in Formel I durch R^1 , R^2 und R^3 dargestellt werden sind geradkettig oder verzweigt und

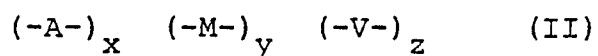
weisen normalerweise 1 bis 12 Kohlenstoffatome auf. Beispiele hierfür sind etwa Methyl, Ethyl, Propyl, Isobutyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Dodecyl.

- Haben in Formel I R¹, R², R³ die Bedeutung von carbocyclicischen Resten, so handelt es sich dabei um gegebenenfalls substituierte Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylreste mit vorzugsweise 5 bis 12 Kohlenstoffatomen; als Substituenten kommen beispielsweise in Frage: Halogen, Nitro, Cyano, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio oder Alkoxy carbonyl,
- 10 wobei im Falle der zuletzt genannten Substituenten die Alkylgruppe vorzugsweise 1 bis 4 C-Atome aufweist. Beispiele für derartige gegebenenfalls substituierte Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylreste sind etwa Cyclopentyl, Cyclohexyl, Benzyl, p-Methylbenzyl, Chlorbenzyl, Nitrobenzyl, Cyanobenzyl, Methoxybenzyl, Methoxycarbonylbenzyl, Ethylthiobenzyl, Phenyl, Toly1.

Beispiele für 5- oder 6-gliedrige heterocyclische, durch zwei der Reste R¹, R² und R³ vervollständigte Ringe sind etwa der Pyrrolidin-, der Piperidin und der Morpholinring.

- 20 In besonders vorteilhafter Weise stehen R¹ und R² für Methyl und R³ für einen Benzylrest. Ein durch R⁴ dargestellter Alkylrest ist vorzugsweise eine Methylgruppe.
- X^\ominus ist ein übliches photographisch unbedenkliches Anion, beispielsweise ein Halogenidion, z.B. Bromid oder Chlorid,
- 25 oder ein Sulfat-, Alkylsulfat-, Alkyl- oder Arylsulfonat-, beispielsweise ein p-Toluolsulfonat-, Acetat-, Phosphonat- oder Dialkylphosphation.

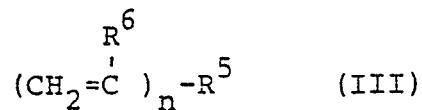
Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Polymer wiederkehrende Einheiten der nachstehenden Formel II.



worin A die angegebene Bedeutung hat und worin
bedeuten

- M den Rest eines polymerisierten Monomeren mit
5 einem polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten
Rest;
- V den Rest eines polymerisierten Monomeren mit
mindestens zwei polymerisierbaren ethylenisch
ungesättigten Resten, z.B. Vinylresten;
- 10 x,y,z die den Anteil der einzelnen Comonomeren am
Polymer kennzeichnenden Zahlwerte und zwar derart,
daß .
- x für 10 bis 99 Mol-%
y für 0 bis 90 Mol-%
15 z für 0 bis 5 Mol-% steht.

Besonders vorteilhafte Polymere zur Erzeugung der Beiz-
mittelschichten sind solche der Formel II, wobei V der
Rest eines durch Additionspolymerisation polymerisier-
baren Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch unge-
20 sättigten Resten, z.B. Vinylresten. der folgenden Formel
III ist:



worin bedeuten:

- n eine ganze Zahl größer als 1, vorzugsweise 2, 3 oder 4;
R⁵ einen n-bindigen organischen Rest; und
R⁶ ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest.
- R⁵ kann beispielsweise einen 2- oder mehrbindigen organischen Rest bedeuten, der aus Alkylen-, Arylen-, Aralkylen-, Cycloalkylengruppen (bzw. bei mehrbindigen organischen Resten aus den entsprechenden mehrbindigen Analoga der genannten Gruppen), weiter Ester-, Sulfonylester-, Amid-, Sulfonamidgruppen, Ethersauerstoff- und Thioetherschwefelatomen sowie Kombinationen der erwähnten Gruppen und Atome aufgebaut ist. R⁵ kann beispielsweise sein eine Methylen-, Ethylen-, Trimethylen-, Phenylen-, Phenylendioxycarbonyl-, 4,4'-Isopropyliden-bisphenylenoxycarbonyl-, Methylenoxycarbonyl-, Ethylen-dioxycarbonyl-, 1,2,3-Propantri-yl-tris-(oxycarbonyl)-, Cyclohexylen-bis(methylenoxy-carbonyl)-, Ethylenbis(oxyethylenoxycarbonyl)-, Ethylidyn-trioxycarbonylgruppe. Vorzugsweise werden dabei solche Monomeren ausgewählt, die in Gegenwart von starkem Alkali stabil sind und nicht besonders reaktiv sind, so daß keine Hydrolyse während der Copolymerisation erfolgt.
- Beispiele für Monomere, aus denen die Einheiten (V) gebildet sein können, sind:

- 9 -

Divinylbenzol; Allylacrylat; Allylmethacrylat; N-
Allylmethacrylamid; 4,4'-Isopropylidendiphenyldiacrylat;
1,3-Butylendiacrylat; 1,3-Butylendimethacrylat; 1,4-
Cyclohexyldimethylendimethacrylat; Di-ethylenglykol-
5 dimethacrylat; Diisopropylenglykoldimethacrylat;
Ethylendiacrylat; Ethylendimethacrylat; Ethylidendiacrylat;
1,6-Diacrylamidohexan; 1,6-Hexamethylendiacrylat; 1,6-
Hexamethylendimethacrylat; N,N'-Methylenbisacrylamid;
Neopentylglykoldimethacrylat; Tetraethylenglykoldimeth-
10 acrylat; Tetramethylendiacrylat; Tetramethylendimeth-
acrylat; 2,2,2-Trichlorethylidendimethacrylat; Tri-
ethylenglykoldiacrylat; Triethylenglykoldimethacrylat;
Ethylidyntrimethacrylat; 1,2,3-Propantriyltriacrylat;
Vinylmethacrylat; 1,2,4-Trivinylcyclohexan, Tetraallyl-
15 oxyethan.

Besonders vorteilhafte Monomere für die Erzeugung von
Einheiten (V) sind Trivinylcyclohexan, Divinylbenzol,
Tetraallyloxyethan, 1,4-Butylendimethacrylat. Auch können
nebeneinander zwei oder mehrere der genannten Monomeren
20 für die Erzeugung von Einheiten V der erfindungsgemäßen
Polymeren verwendet werden.

Zur Erzeugung der Einheiten (M) können die ver-
schiedensten mit den übrigen Monomeren copolymerisierbaren
monoethylenisch ungesättigten Monomeren verwendet
25 werden. Auch können hier Monomere mit konjugierten
ethylenisch

- 10 -

ungesättigten Bindungen verwendet werden.

Typische geeignete Monomere sind:

Ethylen; Propylen; 1-Buten; 4-Methylpenten-1; Styrol;

α -Methylstyrol; monoethylenisch ungesättigte Ester

5 von aliphatischen Säuren z.B. Vinylacetate, Isopropenylacetat, Allylacetat und dergleichen; Ester von ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, z.B.

Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Butylacrylat, ferner sonstige mono-

10 ethylenisch ungesättigte Verbindungen wie beispielsweise Acrylnitril, Allylcyanid sowie ferner bestimmte konjugierte Diene, z.B. Butadien, Isopren und 2,3-Dimethylbutadien.

Vorzugsweise liegen die Einheiten (V) zu 1,0 bis 5,0

15 Mol-% vor, die Einheiten (M) zu 0 bis 45 Mol-% und die Einheiten mit dem erfindungsgemäßen ω -substituierten Buten-2-yl-(meth)acrylatrest (A) zu 40 bis 99 Mol-% vor.

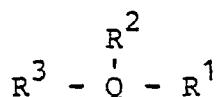
Die erfindungsgemäß verwendeten Polymeren lassen sich nach üblichen Emulsions-Polymerisationsverfahren her-

20 stellen, beispielsweise durch Emulsionspolymerisation eines 4-Halogenbutenylmethacrylats mit einem mehrfach ungesättigten Monomer (V) und einem mono-ethylenisch ungesättigten Monomer (M) zweckmäßig in Gegenwart einer anionischen oberflächenaktiven Verbindung beispielweise Natriumlaurylsulfat oder in Gegenwart des Natriumsalzes eines sulfonierten Kondensates eines Alkylphenol-Ethylenoxidkondensates (z.B. Alipal, Her-

- 11 -

steller General Dyestuff Corp., USA) und dergleichen sowie zweckmäßig in Gegenwart eines Radikalbildners oder Radikalinitiators, beispielsweise in Gegenwart eines freien Radikale bildenden Initiators vom Redoxtyp z.B. 5 in Gegenwart von Kaliumpersulfat-Natriumbisulfit; Kaliumpersulfat- Fe^{2+} ; $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{2+}$ und dergleichen. Beispielsweise können Verfahren angewandt werden, wie sie in der US-PS 3 072 588 beschrieben werden.

Der bei diesem Verfahren anfallende Polymer-4-halogen-10 butenylmethacrylatlatex kann mit einem tertiären Amin oder tertiären Phosphin der folgenden Formel

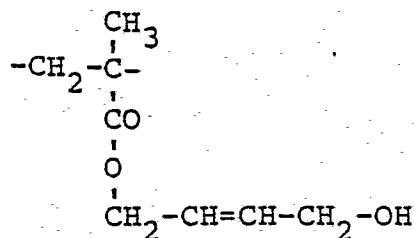


worin R^1 , R^2 , R^3 und Q die angegebene Bedeutung haben, umgesetzt werden, zweckmäßig bei Temperaturen von 15 etwa -20°C bis etwa 150°C . Dabei wird ein polymerer Microgel-Latex erhalten.

Die als Ausgangsverbindung benötigten 4-Halogenbutenyl-(meth)acrylate sind bekannt, z.B. aus US-PS 3 255 163. Sie können beispielsweise erhalten werden durch Umesterung 20 von Methyl-(meth)acrylat mit 4-Halogen-2-butene-1-ol. Ein weiteres Herstellungsverfahren für die genannten Monomeren ist beschrieben in DE-OS 2 827 323. Die so erhaltenen Monomeren werden entweder direkt der Polymerisation zum Poly-4-halogen-butene-(meth)acrylat unterworfen, das dann anschließend quaterniert wird, oder 25 sie werden zunächst quaterniert

und die so erhaltenen monomeren Quartärsalze werden anschließend mit den Monomeren (M) und (V) in Gegenwart eines Radikalbildners polymerisiert. Im letzteren Fall ist die Verwendung einer oberflächenaktiven Verbindung bei der Polymerisation möglich, aber nicht erforderlich, da das monomere Ammoniumsalz oberflächenaktive Eigenschaften aufweist. Der dabei anfallende Polymerlatex enthält ohne weitere Reaktion eine ausreichende Zahl an kationischen Einheiten, die für die Beizwirkung erforderlich sind. Es ist auch möglich, das 4-Chlorbutenylmonomere zusammen mit einem daraus erhaltenen monomeren Quaternierungsprodukt zu polymerisieren und das Polymerisat mit einem tertiären Amin oder Phosphin, das von demjenigen, das für die Quaternierung des Monomeren verwendet wurde, verschieden sein kann, zu einem erfundungsgemäßen Polymer zu quaternieren.

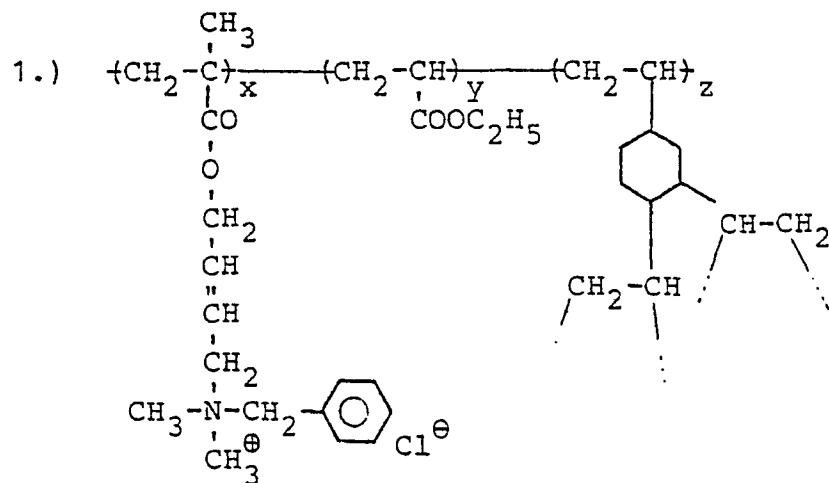
Bei der Herstellung der Polymeren in der beschriebenen Weise können durch Hydrolyse der reaktionsfähigen Halogenbutenylmethacrylatreste unter Freisetzen von HCl einige wiederkehrende Einheiten der folgenden Formel gebildet werden

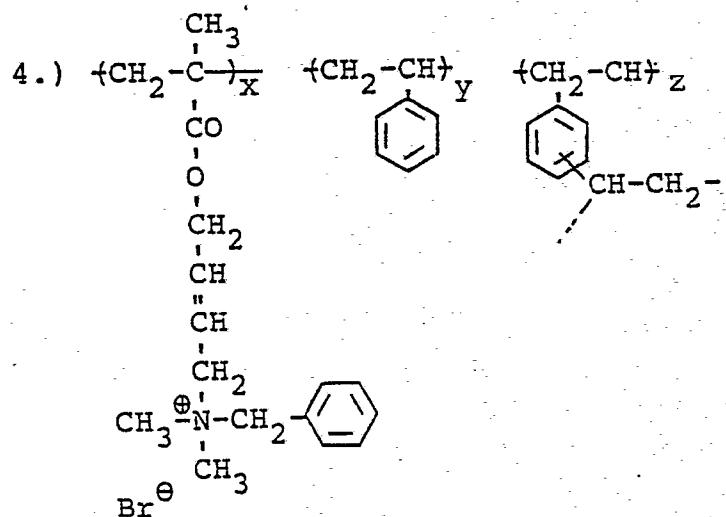
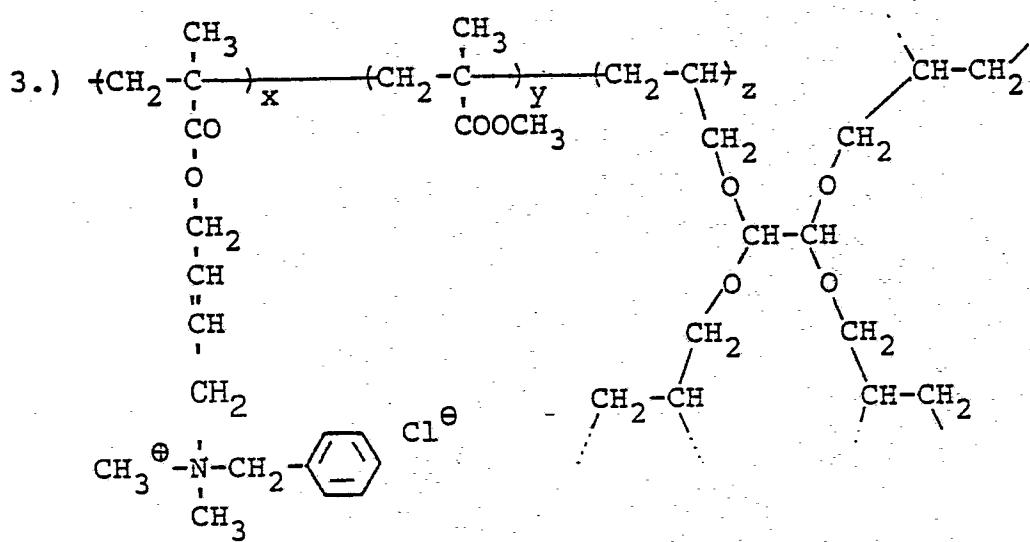
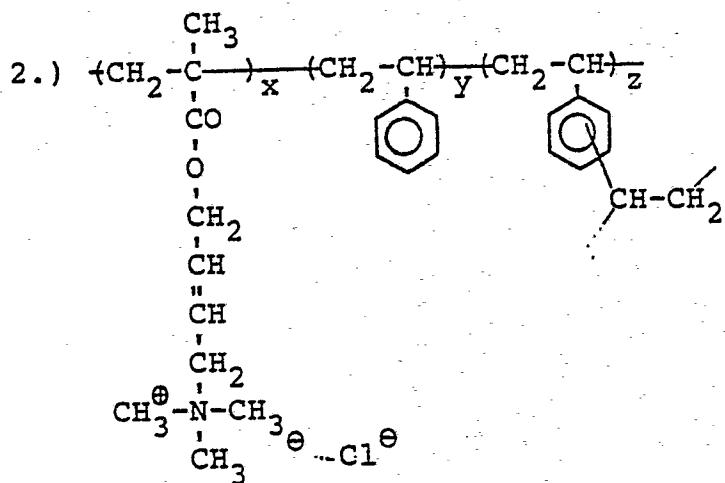


Weiterhin können durch Reaktion von zwei reaktionsfähigen Halogenbutenylmethacrylatresten in Gegenwart von Wasser Vernetzungen innerhalb eines Latexteilchens auftreten, so daß die Wirkung des polyfunktionellen

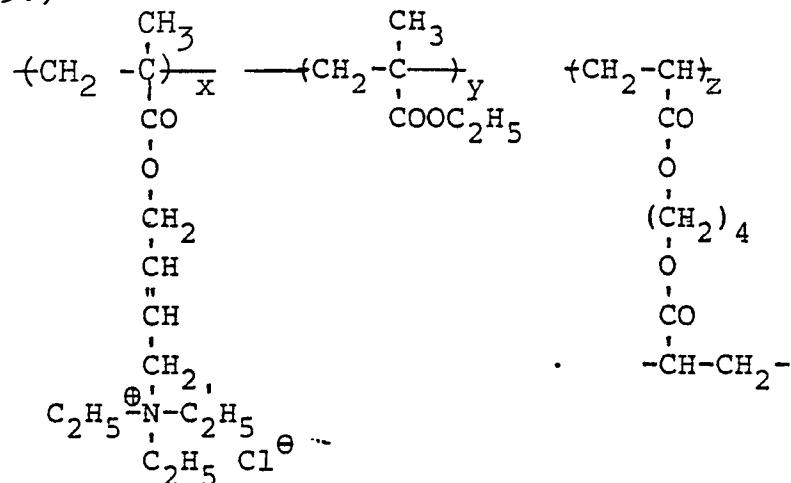
- Monomeren (V) verstärkt wird. In einigen Fllen kann es auch ausreichend sein, auf die Verwendung eines polyfunktionellen Monomeren (V) zu verzichten und die Vernetzung des Latexteilchens ausschließlich über die Reaktion der Halogenbutenylgruppen herbeizuführen.
- Vorzugsweise bestehen die erfindungsgemb verwendeten Polymeren jedoch höchstens bis zu 5 Mol-% aus wiederkehrenden Einheiten, die in der angegebene Weise durch Abwandlung des Halogenbutenylrestes entstanden sind.
- Die erfindungsgemb verwendeten in Wasser dispergierbaren Polymeren können eine Teilchengre von 20 - 500 nm aufweisen. In der Regel weisen sie eine Teilchengre von etwa 50 nm bis etwa 200 nm auf, vorzugsweise eine Teilchengre von 60 - 100 nm.
- Die erfindungsgemb verwendeten Polymeren lassen sich vergleichsweise leicht herstellen, da die Herstellung der Polymeren in einem Gefb erfolgen kann. Die Notwendigkeit der Verwendung größerer Mengen an Lösungsmitteln entfällt. Die in der beschriebenen Weise herstellbaren Polymeren sind in typischer Weise nicht vollständig quaterniert. Ganz allgemein liegt der Quaternierungsgrad bei etwa 80 bis etwa 100 Mol-%.

Erfindungsgemb verwendbare Polymere können somit beispielsweise aufgebaut sein aus:





5.)



Die nach der beschriebenen Methode hergestellten Polymerisate sind im allgemeinen ausreichend rein und enthalten nur nicht störende Mengen an Verunreinigungen. In einigen Fällen kann jedoch eine Reinigung der Polymerdispersionen erforderlich sein. Dafür sind die dem Fachmann bekannten Verfahren der Dialyse oder Ultrafiltration geeignet. Zur Entfernung ionischer Verunreinigungen können auch mit Erfolg Mischbettionenaustauscher verwendet werden, die eine vollständige Entsalzung der Polymerisate ermöglichen. Besonders effektiv lassen sich die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen durch einen Flock/Redispergierprozeß reinigen. Durch Ansäuern der Dispersion kann das Polymerisat geflockt und als Festsubstanz abgetrennt und mit verdünnten Säuren und Lösungsmitteln gewaschen werden. Die anschließende Redispergierung des Polymeren erfolgt z.B. durch einfaches Einröhren in Wasser im neutralen bis schwach alkalischen pH-Bereich.

prozeß zu trocknen und als pulvrige Festsubstanz zu isolieren und zu lagern. Ein häufig bei der Lagerung von wäßrigen Dispersionen beobachteter Bakterienbefall kann damit ausgeschlossen werden.

- 5 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Bildempfangsschichten werden die erhaltenen Polymere in der Regel als Latex vergossen, wobei sie so eingesetzt werden können, wie sie bei der Herstellung oder gegebenenfalls bei einer nachgeschalteten Reinigungsoperation angefallen sind, oder auch in Form eines Redispergats,
10 wenn ein Trocknungsprozeß vorgeschaltet war.
Die Redispergierung in wäßrigem Medium läßt sich bemerkenswert einfach durchführen, was vermutlich auf die große Anzahl an polaren Gruppen in dem Polymer zurückzuführen ist. Gegebenenfalls können den erfindungsgemäßen Polymeren bei der Herstellung von Bildempfangsschichten weitere Substanzen zugemischt werden, insbesondere hydrophile kolloidale Bindemittel. Als solche kommen die üblichen bekannten hydrophilen Kolloide in Frage,
15 die ganz allgemein zur Herstellung photographischer Schichten verwendet werden, beispielsweise Gelatine, kolloidales Albumin, Polysaccharide, Cellulosederivate, synthetische Harze, z.B. Polyvinylverbindungen, beispielsweise Polyvinylalkohol und Polyvinylalkoholderivate,
20 Acrylamidpolymere, Polyurethane und dergleichen.
25

Die erfindungsgemäß verwendeten Polymeren werden dabei in üblichen Konzentrationen verwendet, wobei die im Einzelfalle optimale Menge an Beizmittel von der Art und Menge des zu beizenden Farbstoffes, dem Beizmittel selbst sowie der Art und Weise,

in welcher die Bilderzeugung erfolgt, abhängt. Die im Einzelfalle notwendige oder günstigste Konzentration an Beizmittel lässt sich leicht ermitteln. Zweckmäßigerweise beträgt die Beizmittelmenge in der Bildempfangsschicht mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Feststoffgehalt, vorzugsweise bis zu 50 Gew.-% und mehr.

Der Beizmittelschicht können die verschiedensten üblichen bekannten Zusätze einverleibt werden, beispielsweise UV-Absorber, z.B. substituierte 2-Hydroxyphenylbenzotriazole (Tinuvin) und Hydroxybenzophenone und dergleichen sowie Antioxidationsmittel, z.B. tert. Butylhydroxyanisol, butyliertes Hydroxytoluol, substituierte Chromanole und dergleichen. Soweit es sich bei derartigen Zusätzen um in organischen Lösungsmitteln lösliche Substanzen handelt, werden sie zweckmäßigerweise in Form eines Emulgates in wässrigem Medium eingesetzt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Beizmittel können zur Herstellung der verschiedenen photographischen Materialien verwendet werden, die eine Beizmittelschicht aufweisen, mit deren Hilfe saure Farbstoffe gebeizt werden sollen.

Auch lassen sich ein oder mehrere der erfindungsgemäß verwendeten Beizmittel verwenden, und zwar in einer Schicht oder in zwei oder mehreren verschiedenen Schichten eines photographischen Materials. Auch können die erfindungsgemäß verwendeten Beizmittel gemeinsam mit anderen bekannten Beizmitteln in der gleichen

Schicht oder in verschiedenen Schichten des gleichen Materials verwendet werden.

Nach der vorliegenden Erfindung werden die genannten Polymeren hauptsächlich als Beizmittel für diffundierende Bildfarbstoffe verwendet, d.h. sie stellen einen wesentlichen Bestandteil von Bildempfangsschichten für das Farbdiffusionsübertragungsverfahren dar. Derartige Bildempfangsschichten sind üblicherweise auf einem transparenten oder nichttransparenten Schichtträger angeordnet und bilden mit jenem zusammen das Bildempfangsmaterial. Dieses ist entweder als separates Bildempfangsblatt nicht lichtempfindlich oder es kann einen integralen Bestandteil eines lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterials bilden, wenn sich die Bildempfangsschicht in festem Kontakt mit der oder den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten befindet.

Geeignete Schichtträger sind beispielsweise Papier, gegebenenfalls mit einem Kunststoff beschichtet, Glas, Metallfolien oder Filme aus organischen Filmbildnern der Materialien wie Celluloseestern, Polyethylen-terephthalat, Polycarbonat oder anderen Polymeren. Durch Einlagerung von Opazifizierungsmitteln wie Pigmenten können aus den zuletzt genannten Materialien auch opake Trägerschichten hergestellt werden.

In der einfachsten Form besteht das erfindungsgemäße photographische Material aus einem Schichtträger und einer darauf angeordneten Bildempfangsschicht, die das

Polymer gemäß Formel I, gegebenenfalls zusammen mit einem kolloidalen Bindemittel enthält. Zur Verbesserung der Haftung der Bildempfangsschicht auf dem Schichtträger kann letzterer mit einer üblichen Haftschicht versehen werden. Ein solches Material ist als Bildempfangsmaterial für jede Art von photographischen Farbdiffusionsübertragungsverfahren geeignet, bei denen saure diffundierende Bildfarbstoffe oder auch saure diffundierende Farbbildner (Bildfarbstoffvorläufer) verwendet bzw. bildmäßig freigesetzt und auf eine Bildempfangsschicht übertragen werden können. Nach dem erfolgten Übertrag weist demnach ein solches Material in der Bildempfangsschicht eine bildgemäße Verteilung eines oder mehrerer saurer Farbstoffe auf.

Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung weist das photographische Material außer einer Bildempfangsschicht mit den erfindungsgemäßen Polymeren mindestens eine Schicht mit einem sauren Farbstoff oder einer Vorläuferverbindung für einen sauren Farbstoff auf, sowie mindestens eine lichtempfindliche Schicht, insbesondere eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht. Die erwähnten sauren Farbstoffe bzw. Vorläuferverbindungen für saure Farbstoffe werden nachfolgend zusammenfassend als fargebende Verbindungen bezeichnet. In vorteilhafter Weise kann das erfindungsgemäße photographische Material auch mehrere lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit enthalten sowie weitere nichtlichtempfindliche Schichten wie Zwischenschichten, Deckschichten und andere Schichten der verschiedensten

Funktionen, wie sie bei mehrschichtigen farbphotographischen Aufzeichnungsmaterialien üblich sind.

Die erfindungsgemäßen photographischen Materialien, d.h. die Bildempfangsmaterialien und insbesondere die farbphotographischen Aufzeichnungsmaterialien, die als integralen Bestandteil ein solches Bildempfangsmaterial enthalten, können darüber hinaus noch saure Schichten und sogenannte Brems- oder Verzögerungsschichten enthalten, die zusammen ein sogenanntes Neutralisations-
5 system bilden. Ein solches Neutralisationssystem kann in bekannter Weise zwischen dem Schichtträger und der darauf angeordneten Bildempfangsschicht angeordnet sein oder an einer anderen Stelle im Schichtverband, z.B. oberhalb der lichtempfindlichen Schichten, d.h.
10 15 jenseits dieser lichtempfindlichen Schichten von der Bildempfangsschicht aus betrachtet. Das Neutralisationssystem ist normalerweise so orientiert, daß sich die Brems- oder Verzögerungsschicht zwischen der Säureschicht und der Stelle befindet, an der die al-
kalische Entwicklungsflüssigkeit oder -paste zur
20 25 Einwirkung gebracht wird. Solche Säureschichten, Brems- schichten bzw. aus beiden bestehende Neutralisations- schichten sind beispielsweise bekannt aus US 2 584 030, US 2 983 606, US 3 362 819, US 3 362 821, DE-OS 2 455 762, DE-OS 2 601 653, DE-OS 2 716 505, DE-OS 2 601 653, DE-OS 2 716 505, DE-OS 2 816 878. Ein solches Neutralisationssystem kann in bekannter Weise auch zwei oder mehrere Bremschichten enthalten.

Das erfindungsgemäße photographische Material kann in einer besonderen Ausgestaltung des weiteren eine oder mehrere für wäßrige Flüssigkeiten durchlässige pigmenthaltige opake Schichten enthalten. Diese können 5 zwei Funktionen erfüllen. Einerseits kann hierdurch der unerwünschte Zutritt von Licht zu lichtempfindlichen Schichten unterbunden werden und andererseits kann eine solche Pigmentschicht insbesondere, wenn ein helles oder weißes Pigment z.B. TiO_2 verwendet 10 wurden, für das erzeugte Farbbild einen ästhetisch angenehmen Hintergrund bilden. Integrale farbphotographische Aufzeichnungsmaterialien mit einer solchen Pigmentschicht sind bekannt, z.B. aus US 2 543 181 und DE-AS 1 924 430. Anstelle einer vorgebildeten opaken 15 Schicht können auch Mittel vorgesehen sein, um eine solche Schicht erst im Verlauf des Entwicklungsverfahren zu erzeugen. Entsprechend den beiden erwähnten Funktionen können derartige Pigmentschichten aus zwei oder mehreren Teilschichten aufgebaut sein, 20 von denen eine beispielsweise ein weißes Pigment und die andere beispielsweise ein dunkles, Licht absorzierendes Pigment, z.B. Ruß, enthält.

Bei einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ist das photographische Material ein integrales 25 farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial für die Durchführung des Farbdiffusionsübertragungsverfahrens und weist beispielsweise folgende Schichtelemente auf:

- 1) Einen transparenten Schichtträger,
- 2) eine Bildempfangsschicht,
- 3) eine lichtundurchlässige Schicht (Pigmentschicht)
- 5 4) ein lichtempfindliches Element mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und mindestens einer dieser zugeordneten fargebenden Verbindung,
- 10 5) eine Brümsschicht,
- 6) eine saure Polymerschicht,
- 7) einen transparenten Schichtträger.

Dieses Material kann dabei in der Weise zusammengesetzt werden, daß getrennt voneinander zwei verschiedene Teile hergestellt werden, nämlich der lichtempfindliche Teil (Schichtelemente 1 - 4) und das Abdeckblatt (Schichtelemente 5 - 7), die dann schichtseitig aufeinander gelegt und miteinander verbunden werden, gegebenenfalls unter Verwendung von Abstandstreifen, so daß zwischen den beiden Teilen ein Raum für die Aufnahme einer genau bemessenen Menge einer Entwicklungsflüssigkeit gebildet wird. Die Schichtelemente 5 und 6, die zusammen das Neutralisationssystem bilden, können auch, allerdings in vertauschter Reihenfolge, zwischen dem Schichtträger und der Bildempfangsschicht des lichtempfindlichen Teiles angeordnet sein.

Es können Mittel vorgesehen sein, um eine Entwicklungsflüssigkeit zwischen zwei benachbarte Schichten des

integralen Aufzeichnungsmaterials einzuführen, z.B. in Form eines seitlich angeordneten, aufspaltbaren Behälters, der bei Einwirkung mechanischer Kräfte seinen Inhalt zwischen zwei benachbarte Schichten des Aufzeichnungsmaterials, im vorliegenden Fall zwischen den lichtempfindlichen Teil und das Abdeckblatt, ergießt.

Das lichtempfindliche Element, das im Falle eines integralen Aufzeichnungsmaterials wesentlicher Bestand-

teil des erfindungsgemäßen photographischen Materials ist oder, falls das erfindungsgemäße photographische Material selbst nicht lichtempfindlich ist, sondern im wesentlichen nur aus Schichtträger und Bildempfangsschicht besteht, mit jenem während des Entwicklungsverfahrens im Kontakt gebracht werden muß, enthält im Falle eines Einfarbstoffübertragungsverfahrens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und dieser zugeordnet eine farbgebende Verbindung.

Dabei kann sich die farbgebende Verbindung in einer

zu der Silberhalogenidemulsionsschicht benachbarten Schicht oder in der Silberhalogenidemulsionsschicht selbst befinden, wobei im letzteren Fall die Farbe des Bildfarbstoffes bevorzugt so ausgewählt wird, daß der überwiegende Absorptionsbereich der farb-

gebenden Verbindung nicht übereinstimmt mit dem überwiegenden Empfindlichkeitsbereich der Silberhalogenidemulsionsschicht. Zur Herstellung mehrfarbiger Übertragsbilder in naturgetreuen Farben enthält das lichtempfindliche Element jedoch drei derartige Zuordnungen

von farbgebender Verbindung und lichtempfindlicher

- Silberhalogenidemulsionsschicht, wobei in der Regel
der Absorptionsbereich des aus der farbgebenden
Verbindung resultierenden Bildfarbstoffes mit dem
Bereich der spektralen Empfindlichkeit der zugeord-
neten Silberhalogenidemulsionsschicht im wesent-
lichen übereinstimmen wird. Günstig für die Erzielung
einer möglichst hohen Empfindlichkeit ist es dann jedoch,
wenn jeweils die farbgebende Verbindung in einer se-
paraten Bindemittelschicht (gesehen in Richtung
des bei der Belichtung einfallenden Lichtes) hinter
der Silberhalogenidemulsionsschicht angeordnet ist
oder eine Absorption aufweist, die von derjenigen
des Bildfarbstoffes verschieden ist ("verschobene
Bildfarbstoffe" - US 3 854 945).
- 15 Die bei der Entwicklung einer Silberhalogenidemul-
sion entstehenden Entwickleroxidationsprodukte dürfen
sich selbstverständlich nur auf die zugeordnete
farbgebende Verbindung auswirken. Es sind deshalb
im allgemeinen in dem lichtempfindlichen Element
20 Trennschichten vorhanden, die die Diffusion der
Entwickleroxidationsprodukte in andere, nicht zuge-
ordnete Schichten wirksam unterbinden. Diese Trenn-
schichten können z.B. geeignete Substanzen ent-
halten, die mit den Entwickleroxidationsprodukten
25 reagieren, beispielsweise nicht diffundierende Hy-
drochinonderivate oder, falls es sich bei der Ent-
wicklerverbindung um eine Farbentwicklerverbindung
handelt, nicht diffundierende Farbkuppler.

- Bei den farbgebenden Verbindungen kann es sich um farbige Verbindungen handeln, die selbst diffusionsfähig sind und die bei der Behandlung der Schichten mit einer alkalischen Arbeitsflüssigkeit anfangen,
5 zu diffundieren und lediglich an den belichteten Stellen durch die Entwicklung festgelegt werden. Die farbgebenden Verbindungen können aber auch diffusionsfest sein und im Verlauf der Entwicklung einen diffundierenden Farbstoff in Freiheit setzen.
- 10 Farbgebende Verbindungen, die a priori diffusionsfähig sind, sind beispielsweise bekannt aus den deutschen Patentschriften 1 036 640, 1 111 936 und 1 196 075. Die dort beschriebenen sogenannten Farbstoffentwickler enthalten im gleichen Molekül
15 einen Farbstoffrest und eine Gruppierung, die in der Lage ist, belichtetes Silberhalogenid zu entwickeln.
- Unter den bisher bekannt gewordenen Verfahren zur Herstellung farbphotographischer Bilder nach dem Farb-diffusionsübertragungsverfahren gewinnen in jüngster Zeit zunehmend solche an Bedeutung, die auf der Verwendung diffusionsfest eingelagerter, farbgebender Verbindungen beruhen, aus denen bei der Entwicklung diffundierende Farbstoffe oder Farbstoffvorläufprodukte bildmäßig abgespalten und auf eine Bildempfangsschicht übertragen werden. Derartige nichtdiffundierende farbgebende Verbindungen sind beispielsweise in den folgenden Druckschriften beschrieben:
20
25

US 3 227 550, US 3 443 939, US 3 443 940,
DE-OS 1 930 215, DE-OS 2 242 762, DE-OS 2 402 900,
DE-OS 2 406 664, DE-OS 2 505 248, DE-OS 2 543 902,
DE-OS 2 613 005, DE-OS 2 645 656, DE-OS 2 809 716,
5 BE 861 241.

In den genannten Druckschriften werden sowohl solche
nicht diffundierende farbgebende Verbindungen be-
schrieben, die bei Verwendung üblicher negativer
Silberhalogenidemulsionen negative Farbbilder er-
zeugen, als auch solche die bei Verwendung negativer
Silberhalogenidemulsionen positive Farbbilder
erzeugen. Im ersten Fall bedarf es, falls posi-
tive Farbbilder erwünscht sind, entweder der Ver-
wendung direkt positiver Silberhalogenidemulsionen
oder, bei Verwendung von negativen Emulsionen,
der Anwendung eines der bekannten Umkehrverfahren,
z.B. nach dem Silbersalzdiffusionsverfahren
(US 2 763 800) oder durch Verwendung von Verbindungen,
die als Folge der Entwicklung Entwicklungs inhibitoren
20 in Freiheit setzen.

Beispiel 1Herstellung des Polymers A

400 ml Wasser und 5 g Netzmittel Triton 770 (30 %ig) - (Handelsprodukt der Fa. Röhm und Haas) wurden unter 5 Durchleiten von Stickstoff auf 60°C erwärmt.

Dazu gab man unter Rühren 6 g einer Mischung aus 38,5 g 4-Chlor-2-butenylmethacrylat (Monomer 1), 22,1 g Ethylacrylat (Monomer 2) und 1,45 g 1,2,4-Trivinylcyclohexan (Monomer 3). Nach 10-minütigem Rühren bei 10 60°C gab man 0,6 g Kaliumperoxidisulfat und 0,6 g Natriummetabisulfit zu, tropfte den Rest des Monomergemisches in 30 Minuten zu und rührte weitere 2 Stunden. Der erhaltene Latex (Polymer A) hatte einen Feststoffgehalt von 12 % und war frei von sedimentier- 15 ten Anteilen. In analoger Weise wurden auch die Polymeren B, C, D, E und F hergestellt unter Variation der Monomeren 1, 2 und 3 hinsichtlich Art bzw. Menge wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

Herstellung des Polymers 1

20 200 g Polymer A mit einem Feststoffgehalt von 12 % wurden mit 40 ml Isopropanol vermischt und in 15 Minuten mit einer Lösung aus 10,7 g N,N-Dimethylbenzylamin in 20 ml Isopropanol vermischt und 6 Stunden bei 60°C gerührt. Der erhaltene Latex wurde durch 25 ein Papierfilter filtriert und wies einen Feststoffanteil von 8,5 % auf. In analoger Weise wurden auch

die Polymeren 2 - 15 als Latices hergestellt aus den Polymeren A - F und entsprechenden Aminen wie aus der nachstehenden Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 1

Polymer	Monomer 1	Mol-%	Monomer 2	Mol-% Monomer 3	Mol-%
A	4-Chlorbutenyl-methacrylat	49	Ethyl-acrylat	49	Trivinyl-cyclohexan 2
B	"	49	Glycidylmeth-acrylat	49	Butandioldi-acrylat 2
C	"	49	Styrol	49	Divinylbenzol 2
D	"	60	Methyl-methacrylat	38	Tetraallyl-oxyethan 2
E	"	48	Butylacrylat	48	Ethandiol-dimethacrylat 4
F	"	50	Ethylacrylat	50	-

Tabelle 2

Polymer	Polymer	Amin	Quaternierungsgrad /Mol % bez. auf Cl/
1	A	N,N-Dimethylbenzylamin	93
2	A	Trimethylamin	93
3	A	Triethylamin	90
4	B	N,N-Dimethylbenzylamin	92
5	B	Triethylamin	92
6	C	N,N-Dimethylbenzylamin	90
7	C	Trimethylamin	90
8	C	Tri-n-propylamin	90
9	D	N,N-Dimethylbenzylamin	88

Fortsetzung

Polymer	Polymer	Amin	Quaternierungsgrad Mol % bez. auf Cl7
10	D	Trimethylamin	92
11	D	Triethylamin	92
12	E	Trimethylamin	90
13	F	Trimethylamin	93
14	F	N,N-Dimethylbenzylamin	93
15	F	N,N-Dimethyl-4-chlorbenzylamin	90

Beispiel 2

Ein integrales farbphotographisches Aufzeichnungsmaterial wurde dadurch hergestellt, daß auf einen transparenten Träger aus Polyesterfolie folgende Schichten nacheinander aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich dabei jeweils auf 1m². Zu den Formeln der Verbindungen L, M, N, O, P, Q wird auf den Formelanhang verwiesen.

1. Eine Beizschicht aus 2,7 g eines Mischpolymerisats bestehend aus Styrol, N,N,N-Trimethyl-N-(4-vinylbenzyl-)ammoniumchlorid und Divinylbenzol gemäß Beispiel 2 der DE-OS 2 551 786 und 2,7 g Gelatine.
- 10
2. Eine Reflektionsschicht mit 18 g TiO₂ und 2,6 g Gelatine.
- 15
3. Eine Fußabdeckschicht mit 1,87 g Fuß und 2,0 g Gelatine.
4. Eine einen blaugrünen Farbstoff freisetzende Schicht

bestehend aus 0,53 g der Verbindung L und 1,06 g Gelatine.

5. Eine rotempfindliche direktpositiv arbeitende Emulsionsschicht mit 1,46 g Silber, 0,23 g 2-Octadecylhydrochinonsulfosäure-5, 1,9 g Gelatine und 0,028 mg der Verbindung O (Verschleierungsmittel).
6. Eine Sperrsicht mit 0,4 g 2-Acetyl-5-octadecylhydrochinon und 1 g Gelatine.
- 10 7. Eine einen purpurnen Farbstoff freisetzende Schicht bestehend aus 0,89 g der Verbindung M und 1,1 g Gelatine.
- 15 8. Eine grünempfindliche direktpositiv arbeitende Emulsionsschicht mit 1,33 g Silber, 0,21 g 2-Octadecylhydrochinonsulfosäure-5, 1,75 g Gelatine, 0,07 mg der Verbindung O und 1,96 mg der Verbindung P (Verschleierungsmittel).
9. Eine Sperrsicht aus 0,8 g 2-Acetyl-5-octadecylhydrochinon und 1 g Gelatine.
- 20 10. Eine einen gelben Farbstoff freisetzende Schicht bestehend aus 0,85 g der Verbindung N und 1,28 g Gelatine.

- 31 -

11. Eine blauempfindliche direktpositiv arbeitende Emulsionsschicht bestehend aus 1,27 g Silber, 0,2 g Octadecylhydrochinonsulfosäure-5, 1,67 g Gelatine und 0,04 mg der Verbindung O.
- 5 12. Eine Deckschicht mit 0,04 g 2-Acetyl-5-octadecylhydrochinon und 1,0 g Gelatine.
13. Eine Härteschicht mit 0,3 g der Verbindung Q und 0,3 g Gelatine.

Auf einen zweiten transparenten Träger wurden eine Neutralisationsschicht und Zeitsteuerschichten aufgetragen.

Beide Blätter wurden schichtseitig zu einem Set vereinigt und an den Kanten verklebt. Nach der Belichtung durch den zweiten Träger wurde zwischen beiden Folien eine Entwicklerpaste verteilt mit einem Auftrag von 100 µm, der durch Abstandshalter zwischen den Blättern bestimmt war.

Die Zusammensetzung der Paste war:

	1,5 ml Benzylalkohol
20	6 g 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1-phenyl-3-pyrazolidon
	0,2 g Hydrochinon
	70 g KOH
	1 g Na ₂ SO ₃
	3 g Methylbenztriazol
25	155 g Ruß
	34 g Natrosol HHR 250
	726 g Wasser

- 32 -

In analoger Weise wurden erfindungsgemäße integrale Aufzeichnungsmaterialien 1-15 hergestellt und verarbeitet, wobei in der Beizschicht anstelle der bekannten Beize, die erfindungsgemäßen Polymeren 1-15 verwendet wurden.

Die Farbdichten gemessen hinter Blau-(B), Grün-(G) bzw. Rotfilter -(R) wurden nach 1 Stunde Kontaktzeit gemessen und sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 4 enthält Beispiele für verbesserte Bildstabilität während der Trocknungsphase bezüglich Rückdiffusion besonders der Gelbfarbstoffe.

Tabelle 3

AG 1666

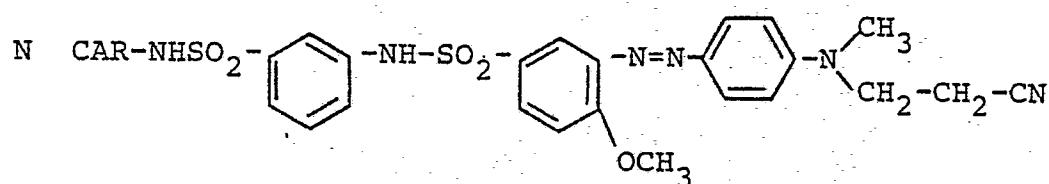
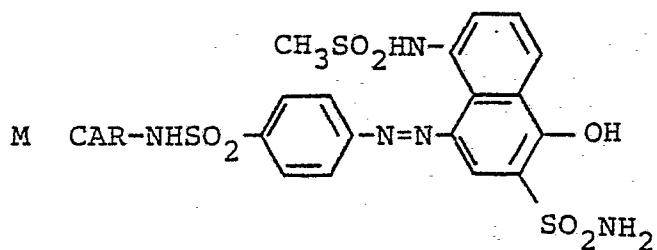
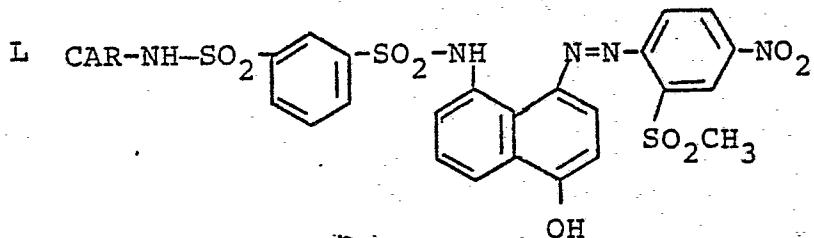
		Material														
(Vergleich)		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
B	0,35	0,37	0,36	0,35	0,35	0,33	0,36	0,35	0,36	0,34	0,36	0,35	0,36	0,37	0,35	0,36
G	0,29	0,30	0,31	0,29	0,31	0,29	0,31	0,29	0,30	0,31	0,30	0,30	0,29	0,30	0,30	0,29
R	0,29	0,29	0,29	0,28	0,30	0,30	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,30	0,29	0,30

B	2,08	2,25	2,16	2,05	1,98	2,13	2,17	2,18	2,04	2,21	1,98	1,99	1,99	2,01	2,12	2,08	
G	1,90	2,00	2,17	1,95	1,91	1,96	1,95	2,05	1,94	2,00	1,93	1,96	1,96	1,90	1,95	1,90	2,02
R	1,75	1,82	1,96	1,78	1,79	1,82	1,82	1,89	1,79	1,81	1,80	1,83	1,83	1,78	1,83	1,84	1,86

Tabelle 4

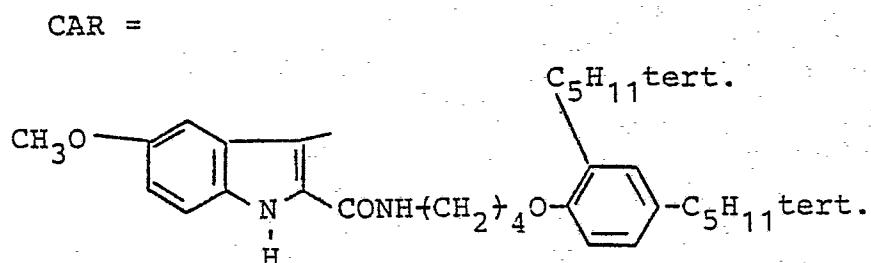
		(Vergleich)		
frisch		1	6	9
Dmax	B	2,08	2,25	2,17
	G	1,90	2,00	1,95
	R	1,75	1,82	1,82

		nach 21 Tagen		
frisch		1	6	9
Dmax	B	1,56	1,98	2,15
	G	1,70	1,88	1,96
	R	1,75	1,83	1,86

Formelanhang zu Beispiel 2

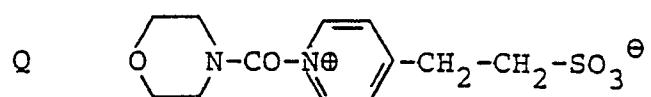
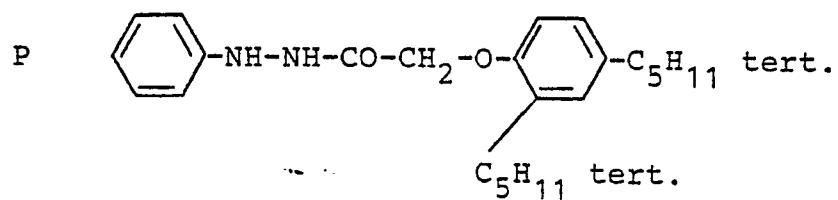
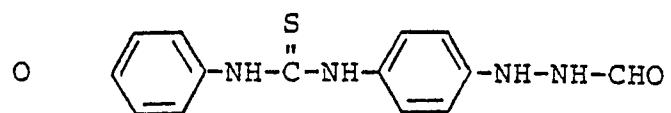
CAR =

5



0027231

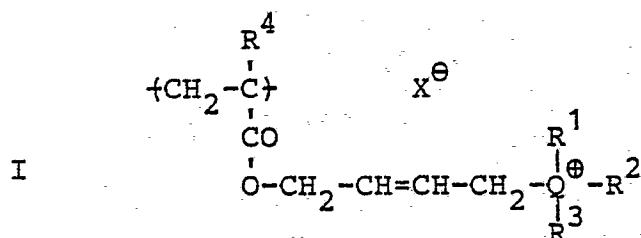
- 35 -



AG 1666

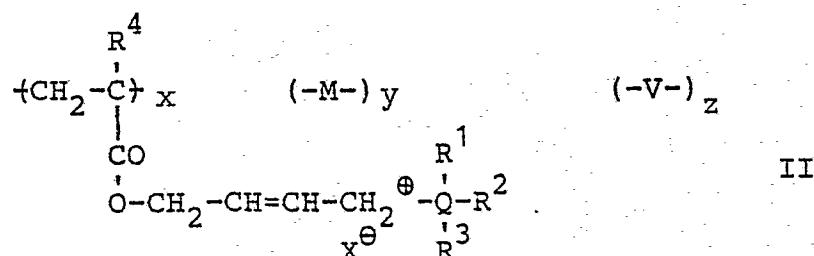
Patentansprüche

1. Photographisches Material aus einem Schichtträger und mindestens einer darauf angeordneten Schicht, die ein polymeres Beizmittel für saure Farbstoffe enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es als Beizmittel ein Polymer mit wenigstens 10 Mol-% an wiederkehrenden Einheiten der folgenden Formel I enthält:



- 10 worin bedeuten
Q ein Stickstoff- oder Phosphoratom
R¹, R², R³ je einen carbocyclischen Rest oder einen
Alkylrest, oder zwei der Reste R¹, R² und R³
vervollständigen zusammen einen 5- oder 6-glied-
rigen heterocyclischen Ring
15 R⁴ Wasserstoff oder Alkyl,
X^θ ein Anion.

2. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das Beizmittel wiederkehrende Einheiten der
20 folgenden Formel II enthält:



worin bedeuten

Q ein Stickstoff oder Phosphoratom
R¹, R², R³ je einen carbocyclischen Rest oder einen
Alkylrest, oder zwei der Reste R¹, R² und
R³ vervollständigen zusammen einen 5- oder 6-
gliedrigen heterocyclischen Ring
5 R⁴ Wasserstoff oder Alkyl
X[⊖] ein Anion
V den Rest eines polymerisierten Monomeren mit
mindestens zwei polymerisierbaren ethylenisch
10 ungesättigten Resten,
M den Rest eines polymerisierten Monomeren mit
einem polymerisierbaren ethylenisch ungesättig-
ten Rest
x,y,z die den Anteil der einzelnen Comonomeren am
15 Polymer kennzeichnenden Zahlwerte, wobei
x für 10 bis 99 Mol-%,
y für 0 bis 90 Mol-% und
z für 0 bis 5 Mol-% steht.

3. Material nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch
20 gekennzeichnet, daß die das polymere Beizmittel ent-
haltende Schicht einen oder mehrere saure Farbstoffe
in bildmäßiger Verteilung enthält.
4. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß R¹, R² und R³ gleich oder verschieden sind und
25 Methyl, Ethyl oder Benzyl bedeuten.
5. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß R⁴ Methyl bedeutet.
6. Material nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch
gekennzeichnet, daß es in Kontakt mit der das poly-

0027231

- 38 -

mere Beizmittel enthaltenden Schicht mindestens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsions- schicht enthält, der eine farbgebende Verbindung im gleichmäßiger Verteilung zugeordnet ist.

AG 1666



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0027231

Nummer der Anmeldung

EP 80106042.7

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D	<u>US - A - 3 709 690 (COHEN)</u> + Spalte 19, Formel 1 + -- <u>FR - A1 - 2 358 687 (AGFA-GEVAERT)</u> + Patentansprüche + -----	1	G 03 C 5/54 RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.) G 03 C KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Théorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/>	• Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	WIEN	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
		14-01-1981	SALTEN