

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **80108210.8**

22 Anmeldetag: **24.12.80**

51 Int. Cl.³: **G 03 C 5/54**
G 03 C 7/00, G 03 C 1/00
C 08 L 33/00

30 Priorität: **04.01.80 DE 3000193**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.07.81 Patentblatt 81/28

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

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

72 Erfinder: **Krafft, Werner, Dr.**
Nauener Strasse 29
D-5090 Leverkusen 1(DE)

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

72 Erfinder: **Matschke, Günther**
Im Hederichsfeld 39
D-5090 Leverkusen 3(DE)

72 Erfinder: **Boie, Immo, Dr.**
Moencherder Weg 23c
D-4018 Langenfeld(DE)

54 **Fotografisches Material mit einer aus organischer Lösung aufgetragenen temporären Sperrschicht.**

57 Ein farbfotografisches Material für das Farbdiffusions-
übertragungsverfahren enthält eine aus organischer Lösung
aufgetragene temporäre Sperrschicht aus einem Gemisch
aus

- a) 40 bis 95 Gew.-% eines Copolymers aus 40 bis 80 Gew.-%
eines Comonomers I (Vinylidenchlorid, Dimethylbuta-
dien und Dichlorbutadien), 18 bis 50 Gew.-% eines Como-
nomers II ((Meth)acrylnitril und Alkyl(meth)acrylat) und 2
bis 10 Gew.-% eines Comonomers III (olefinisch ungesät-
tigte copolymerisierbare Mono- oder Dicarbonsäuren,
Sulfonsäuren und Phosphonsäuren), und
- b) 5 bis 60 Gew.-% eines Homopolymers von Alkylacrylat,
Hydroxyalkylacrylat, N-Alkylacrylamid,
N-Hydroxyalkylacrylamid, Vinylacetat oder Polycarbonat
oder Celluloseacetat, oder eines Copolymers aus 80 bis
99 Gew.-% Alkylacrylat oder Hydroxyalkylacrylat und 1
bis 20 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten copolymeri-
sierbaren Mono- oder Dicarbonsäure, Sulfonsäure oder
Phosphonsäure.

EP 0 031 957 A1

- 1 -

AGFA-GEVAERT
AKTIENGESSELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Patentabteilung

Hs/bc/c

- 1 -

Fotografisches Material mit einer aus organischer
Lösung aufgetragenen temporären Sperrschicht

Die Erfindung betrifft ein fotografisches Material
für das Farbdiffusionsübertragungsverfahren mit einer
aus organischer Lösung aufgetragenen temporären
Sperrschicht aus einem Gemisch von mindestens zwei
Polymeren.

5

10

Es ist bekannt, in mehrschichtigen fotografischen Ma-
terialien, insbesondere in lichtempfindlichen farb-
fotografischen Materialien, Zwischenschichten zu ver-
wenden, um die in den verschiedenen Schichten ab-
laufenden Entwicklungsvorgänge räumlich voneinander
getrennt zu halten. Bei derartigen Zwischenschichten
handelt es sich in der Regel um für das Entwickleral-
kali permeable Schichten aus einem hydrophilen Bin-
demittel, insbesondere Gelatine.

15

20

Es ist auch bekannt, in fotografischen Materialien
Zwischenschichten mit einer temporären Sperrwirkung
zu verwenden, um eine zeitliche Differenzierung der
in den verschiedenen Schichten ablaufenden Entwick-
lungsvorgänge zu ermöglichen. Von besonderer Bedeu-
tung sind solche temporären Sperrschichten in farb-
fotografischen Aufzeichnungsmaterialien für das

Farbdiffusionsübertragungsverfahren, die als farbgebende Verbindungen beispielsweise sogenannte Entwicklerfarbstoffe enthalten, die eine gewisse Beweglichkeit in dem alkalischen Entwicklermedium aufweisen und lediglich an den Stellen wo Entwicklung stattfindet bildmäßig immobilisiert werden.

Desweiteren werden Hilfsschichten mit einer temporären Sperrwirkung gegenüber wässrigem Alkali in Kombination mit einer ein saures Polymer enthaltenden Schicht in Form eines sogenannten Neutralisationssystems verwendet. Durch die saure Polymerschicht wird nach Ablauf der erforderlichen Entwicklungszeit der pH-Wert in dem zu entwickelnden farbfotografischen Material auf einen niedrigen Wert abgesenkt, bei dem die Entwicklung wirkungsvoll unterbrochen wird. Durch die temporäre Sperrschicht wird eine gewisse Verzögerung der pH-Absenkung bewirkt, so daß die Entwicklung nicht vorzeitig abgebrochen wird. Die Verwendung von temporären Sperrschichten in Kombination mit einer sauren Polymerschicht als sogenanntes Neutralisationssystem ist beispielsweise bekannt aus US 2 584 030, US 2 607 685, 3 419 389, US 3 433 633, US 3 362 819, US 4 088 493, US 4 138 260 und BE-OS 2 716 505.

Um eine Entwicklung des farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials innerhalb eines vergleichsweise breiten Temperaturbereiches mit befriedigendem Ergebnis erreichen zu können, sollte die Sperrwirkung der temporären Sperrschichten temperaturabhängig sein

in dem Sinne, daß bei höheren Temperaturen, bei denen eine raschere Entwicklung stattfindet, die Sperrwirkung der temporären Sperrschicht eher aufhört als bei normaler Temperatur. Umgekehrt sollte bei tieferen Temperaturen die Sperrwirkung der temporären Sperrschicht länger anhalten. Weiterhin sollte die Sperrfunktion der temporären Sperrschicht so beschaffen sein, daß bei der Temperatur, bei der die Entwicklung durchgeführt wird, die Sperrwirkung über eine möglichst lange Zeit vollständig erhalten bleibt und dann möglichst rasch abfällt, so daß die Schicht für wäßriges Alkali vollkommen durchlässig wird.

Ein bisher noch nicht befriedigend gelöstes Problem besteht darin, daß die temporäre Sperrschicht, die aus verschiedenen durch Emulsionspolymerisation hergestellten Polymeren bestehen kann und infolgedessen in Form eines Latex auf die saure Polymerschicht vergossen wird, auf diese nur eine unbefriedigende Schichtqualität liefert.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue temporäre Sperrschichten für fotografische Materialien anzugeben, die das gewünschte temporäre Sperrverhalten aufweisen und direkt - aus organischer Lösung - auf die polymere Säureschicht aufgebracht werden.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein fotografisches Material für das Farbdiffusionsübertragungsverfahren mit mindestens einer zwischen zwei für Alkali permeablen Schichten angeordneten temporären Sperr-

schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die temporäre Sperrschicht aus einem aus organischer Lösung aufgetragenen Gemisch aus

- 5 a) 40 bis 95 Gew.-% (vorzugsweise 40-80 Gew.-%) eines Copolymers aus
40 bis 80 Gew.-% (vorzugsweise 55-75 Gew.-%) mindestens eines Comonomers I ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinylidenchlorid, Dimethylbutadien und Dichlorbutadien,
10 18 bis 50 Gew.-% (vorzugsweise 21-37 Gew.-%) mindestens eines Comonomers II, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (Meth)-acrylnitril und Alkyl(meth)acrylat und
15 2 bis 10 Gew.-% (vorzugsweise 4-8 Gew.-%) mindestens eines Comonomers III, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus olefinisch ungesättigten copolymerisierbaren Mono- oder Dicarbonsäuren, Sulfonsäuren und Phosphonsäuren, und
- 20 b) 5 bis 60 Gew.-% (vorzugsweise 20-60 Gew.-%) eines Homopolymers ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyalkylacrylat, Polyhydroxyalkylacrylat, Polycarbonat, Poly-N-alkylacrylamid, Poly-N-hydroxyalkylacrylamid, Polyvinylacetat und Celluloseacetat, oder eines Copolymers aus 80 bis 99 Gew.-% Alkyl-
25 acrylat oder Hydroxyalkylacrylat und 1 bis 20 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten copolymerisierbaren Mono- oder Dicarbonsäure, Sulfonsäure oder Phosphonsäure

besteht.

Erfindungsgemäß kommt man somit zu günstigen Ergebnissen, wenn man 1. nicht nur ein bestimmtes Polymer sondern ein Gemisch aus einem ersten Polymer und einem zweiten Polymer wie oben angegeben verwendet
5 und wenn 2. dieses Gemisch aus organischer Lösung aufgetragen wird.

Das erste Polymer ist ein Copolymer, aufgebaut aus mindestens je einem der Comonomeren I, II und III. Es kann hergestellt werden nach bekannten Methoden,
10 beispielsweise durch Emulsionspolymerisation, bei dem es in Form eines Latex anfällt, durch Fällungspolymerisation oder durch Lösungspolymerisation.

Bei dem als Beispiel für das Comonomer II des ersten Polymers erwähnten Alkyl(meth)acrylat handelt es sich
15 um Alkylester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, wobei der Alkylrest vorzugsweise 1 bis 4 C-Atome aufweist. Beispiele sind etwa Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat.

Bei den als Comonomer III des ersten Polymers sowie
20 gegebenenfalls als Comonomer des zweiten Polymers genannten copolymerisierbaren Säuren sind als Beispiel insbesondere zu erwähnen: (Meth)acrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, β -Acryloyloxy-propionsäure, Vinylphosphonsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure,
25 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat.

Bei den als Beispiele für das zweite Polymer genannten Homopolymeren Polyalkylacrylat, Polyhydroxyalkylacrylat, Poly-N-alkylacrylamid, Poly-N-hydroxyalkylacryl-

amid weist der Alkylrest bevorzugt 1 bis 4 C-Atome auf.

Unter Polycarbonaten werden verstanden im wesentlichen lineare Kondensationspolymere, die als charakteristisches Bindeglied zwischen organischen Resten die Gruppe -O-CO-O- aufweisen.

Das als Beispiel für das zweite Polymer genannte Celluloseacetat kann vollständig oder partiell acetyliert sein; als besonders brauchbar erweist sich beispielsweise Celluloseacetat mit einem Acetylierungsgrad von ca. 40 %.

Bei den Homopolymeren des zweiten Polymers handelt es sich um handelsübliche Substanzen und die Copolymeren des zweiten Polymers können ähnlich wie das Terpolymer des ersten Polymers durch Emulsionspolymerisation, Fällungspolymerisation oder Lösungspolymerisation aus den entsprechenden Comonomeren hergestellt werden.

Erfindungsgemäß wird das Gemisch aus dem ersten Polymer und dem zweiten Polymer aus organischer Lösung aufgetragen. Hierunter wird verstanden, daß das Gemisch der beiden Polymeren als Lösung in einem organischen Lösungsmittel zu einer Schicht vergossen wird, worauf das Lösungsmittel abgedampft wird. Ein bevorzugtes organisches Lösungsmittel ist Methyl-ethylketon.

Sofern die verwendeten Polymeren als Latex erhalten worden sind, können sie zunächst in bekannter Weise durch Ausfällung oder Trocknung, z.B. Sprühtrocknung, aufgearbeitet und anschließend in dem organischen Lösungsmittel aufgenommen werden.

Es zeigt sich, daß die so hergestellten temporären Sperrschichten sich problemlos vergießen lassen und zwar insbesondere dann, wenn sie unmittelbar auf eine saure Polymerschicht aufgetragen werden um mit dieser zusammen das Neutralisationssystem zu bilden. Die erfindungsgemäßen temporären Sperrschichten weisen darüber hinaus die gewünschte temperaturabhängige temporäre Sperrwirkung für wäßriges Alkali auf, wobei der Temperaturgradient der Sperrwirkung gegen wäßriges Alkali durch Änderung des Mischungsverhältnisses in weiten Grenzen gezielt eingestellt werden kann.

Zur Ermittlung geeigneter temporärer Sperrschichten kann man sich folgenden Testes bedienen:

Ein Schichtträger aus Polyethylenterephthalat wird zunächst mit einer polymeren Säureschicht aus beispielsweise einem Copolymeren aus 70 Gew.-Teilen Acrylsäure und 30 Gew.-Teilen Butylacrylat aus organischer Lösung beschichtet und getrocknet. Darauf wird die zu prüfende temporäre Sperrschicht ebenfalls aus organischer Lösung aufgetragen und ebenfalls getrocknet. Dieses so erhaltene Prüfblatt wird sodann mit einer unbeschichteten transparenten Polyethylenterephthalatfolie als Deckblatt über zwei seitlich angebrachte Abstandsstreifen von 130µm Dicke schichtseitig in Kontakt gebracht, wobei zwischen den beiden Blättern in bekannter Weise mittels zweier Quetschwalzen eine viskose Alkalilösung mit einem pH-Indikator verteilt wird. Die alkalische Indikatorlösung kann beispielsweise wie folgt zusammengesetzt sein:

5 g KOH;
 3,5 g Hydroxyethylcellulose, z.B. Natrosol HHR der
 Fa. Hercules,
 0,1 g Thymolphthalein,

5 auffüllen mit Wasser auf 100 ml.

Nach einer bestimmten Sperrzeit erfolgt eine spontan einsetzende, rasche Entfärbung der Pastenschicht. Der mittlere Zeitwert zwischen beginnender und völliger Entfärbung der Paste wird als "EZ-Wert" (EZ = Entfärbungszeit) - gemessen in Minuten - definiert. Aus der Differenz der bei verschiedenen Temperaturen gemessenen EZ-Werte läßt sich leicht der Temperaturgradient der Sperrwirkung der zu untersuchenden temporären Sperrschicht ermitteln. Ein Maß für den erforderlichen Temperaturgradienten ist die sogenannte Aktivierungsenergie E_a . Sie läßt sich aus dem gradlinigen Teil einer Kurve in kcal pro Mol ermitteln, in der die gefundenen EZ-Werte in logarithmischem Maßstab in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur aufgetragen sind unter Verwendung der folgenden Gleichung:

$$E_a = 0,00458 \cdot \frac{\log EZ_2 - \log EZ_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

Sperrschichten mit einem günstigen temporären Sperrverhalten weisen eine Aktivierungsenergie zwischen

- 15 und 30 kcal pro Mol auf. Erfindungsgemäße temporäre Sperrschichten mit besonders günstigen Eigenschaften und guter Lagerstabilität erhält man beispielsweise mit einem Gemisch aus einem ersten Polymer aus Vinylidenchlorid, Methylacrylat und Itaconsäure und Polyethylacrylat als zweitem Polymer, wobei man über das Mischungsverhältnis der beiden Polymeren die Aktivierungsenergie in weiten Grenzen steuern kann.
- 10 Die erfindungsgemäße temporäre Sperrschicht kann in farbfotografischen Materialien in mehrfacher Hinsicht verwendet werden. Sie kann beispielsweise eingesetzt werden zwischen zwei lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten, um bei der Entwicklung eine
- 15 zeitliche Differenzierung des Entwicklungsvorganges in den beiden Silberhalogenidemulsionsschichten zu erreichen. Diese Ausführungsform kommt beispielsweise besonders dann in Betracht, wenn sogenannte Entwicklerfarbstoffe als farbgebende Verbindungen
- 20 verwendet werden. Hierbei handelt es sich bekanntlich um Verbindungen, die in wäßrig-alkalischem Medium beweglich sind und die als Folge der Entwicklung bildmäßig immobilisiert werden. Sie enthalten im gleichen Molekül einen chromophoren Rest, der
- 25 für die Farbgebung verantwortlich ist, sowie eine Entwicklerfunktion, die zur bildmäßigen Immobilisierung dient. Aufgrund der Anwesenheit der Entwicklerfunktion, die eine reaktive Gruppe darstellt, sind die Entwicklerfarbstoffe in der Lage, bei der Diffu-
- 30 sion durch nicht zugeordnete Silberhalogenidemulsionsschichten, deren Entwicklung noch nicht abge-

geschlossen ist, zu reagieren und dort ebenfalls festgelegt zu werden, was zu einer Verschiebung des Farbgleichgewichts im Übertragsbild führt. Mit Hilfe der erfindungsgemäßen temporären Sperrschichten
5 kann erreicht werden, daß in bestimmten Silberhalogenidemulsionsschichten der für die Entwicklung benötigte hohe pH-Wert erst dann eingestellt wird, nachdem die Entwicklung in anderen Silberhalogenidemulsionsschichten, die auf dem Diffusionswege der
10 nicht immobilisierten Farbstoffentwickler liegen, im wesentlichen bereits abgeschlossen ist.

Weiterhin können derartige temporäre Sperrschichten fotografisch wirksame Verbindungen eingebettet enthalten, wie beispielsweise Inhibitoren für die Entwicklung von Silberhalogenid, die erst beim Nachlassen der Sperrwirkung, d.h. mit einer gewissen Verzögerung, in Freiheit gesetzt werden.
15

Eine weitere erfindungsgemäß besonders bevorzugte Verwendung der temporären Sperrschichten betrifft die
20 Kombination mit sogenannten sauren Polymerschichten unter Ausbildung eines kombinierten Neutralisationssystems. Ein solches kombiniertes Neutralisationssystem kann beispielsweise auf einem gesonderten Bildempfangsblatt für das Farbdiffusionsübertragungsverfahren angeordnet sein, wenn nach der Entwicklung
25 eine Trennung von Bildempfangsblatt und lichtempfindlichem Material vorgesehen ist. Ein solches Bildempfangsblatt weist beispielsweise auf einem Schichtträger, der transparent oder opak sein kann,
30 neben dem kombinierten Neutralisationssystem aus

- saure Polymerschicht und erfindungsgemäßer temporärer Sperrschicht eine Bildempfangsschicht auf. Vorzugsweise ist das kombinierte Neutralisationssystem zwischen Schichtträger und Bildempfangsschicht angeordnet und zwar in der Weise, daß die erfindungsgemäße temporäre Sperrschicht der Bildempfangsschicht zugekehrt ist. Naturgemäß weist ein solches Bildempfangsblatt selbst keine lichtempfindlichen Schichten auf.
- 10 Die bevorzugte und hauptsächliche Anwendung der erfindungsgemäßen temporären Sperrschicht liegt jedoch in der Verwendung in Farbdiffusionsübertragungsmaterialien vom integralen Typ, d.h. in sogenannten Monoblattmaterialien, bei denen eine Trennung von
- 15 Bildempfangselement und lichtempfindlichem Element nicht vorgesehen ist. Ein solches farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial weist beispielsweise folgende Schichtelemente auf:
- 1) einen transparenten Schichtträger,
 - 20 2) eine Bildempfangsschicht,
 - 3) eine lichtundurchlässige Schicht,
 - 4) ein lichtempfindliches Element mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und mindestens einer dieser zugeordneten farbbegebenden Verbindung,
 - 25 5) eine Bremsschicht (temporäre Sperrschicht),
 - 6) eine saure Polymerschicht,
 - 7) einen transparenten Schichtträger.

Das integrale Aufzeichnungsmaterial kann dabei in der Weise zusammengesetzt werden, daß getrennt voneinander zwei verschiedene Teile hergestellt werden, nämlich der lichtempfindliche Teil (Schichtelemente 1 bis 4) und das Abdeckblatt (Schichtelemente 5 bis 7), die dann schichtseitig aufeinander gelegt und miteinander verbunden werden, gegebenenfalls unter Verwendung von Abstandsstreifen, so daß zwischen den beiden Teilen ein Raum für die Aufnahme einer genau bemessenen Menge einer Arbeitsflüssigkeit 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 Arbeitsflüssigkeit 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 Materials, im vorliegenden Fall zwischen den lichtempfindlichen Teil und das Abdeckblatt, ergießt.

Durch die saure Polymerschicht (Schichtelement 6) wird in bekannter Weise, nachdem die Entwicklung im wesentlichen abgeschlossen ist, in dem Aufzeichnungsmaterial der anfangs hohe pH-Wert auf einen niedrigeren Wert abgesenkt, bei dem im wesentlichen

keine Farbstoffdiffusion mehr stattfindet. Durch die
erfindungsgemäße Sperrschicht (Schichtelement 5) wird
in Abhängigkeit von der Entwicklungstemperatur der
Zeitpunkt der pH-Absenkung und damit das Ende der
5 Entwicklung gesteuert.

Unter einer sauren Polymerschicht wird in bekannter
Weise eine Bindemittelschicht verstanden, die poly-
mere Verbindungen mit Säuregruppen, vorzugsweise
10 Sulfo- oder Carboxylgruppen enthält. Diese sauren
Gruppen reagieren mit den Kationen der Verarbeitungs-
flüssigkeit unter Salzbildung und erniedrigen hier-
bei deren pH-Wert. Selbstverständlich sind die poly-
meren Verbindungen und damit die sauren Gruppen in
der genannten Schicht diffusionsfest eingelagert.
15 Vielfach stellen die sauren Polymeren Derivate der
Cellulose oder Derivate von Polyvinylverbindungen dar,
es können jedoch auch andere polymere Verbindungen
Verwendung finden. Als brauchbare saure Polymere
seien beispielsweise erwähnt: Cellulosederivate mit
20 freier Carboxylgruppe, z.B. Cellulosedicarbonsäure-
halbester mit freier Carboxylgruppe, wie Cellulose-
acetathydrogenphthalat, Celluloseacetathydrogen-
glutarat, Ethylcelluloseacetathydrogensuccinat,
Celluloseacetathydrogensuccinathydrogenphthalat,
25 Ether und Ester von Cellulose, die mit weiteren Di-
carbonsäureanhydriden oder mit Sulfonsäureanhydriden,
beispielsweise mit o-Sulfobenzoesäureanhydrid modi-
fiziert sind, Carboxymethylcellulose, ferner Poly-
styrolsulfonsäure, Polyvinylhydrogenphthalat, Poly-
30 vinylacetathydrogenphthalat, Polyacrylsäure, Acetale

von Polyvinylalkohol mit Aldehyden, die durch Carboxy- oder Sulfogruppen substituiert sind, wie o-, m- oder p-Benzaldehydsulfonsäure oder -carbonsäure, partiell veresterte Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisate, partiell veresterte Methylvinylether-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisate. Die sauren Polymerschichten können aus organischer Lösung oder in Form wäßriger Dispergate aufgetragen werden. Die saure Polymerschicht muß genügend Säuregruppen enthalten, um den pH-Wert der Verarbeitungsmasse von anfangs 11 bis 14 so weit zu erniedrigen, daß das Material zum Schluß nahezu neutral oder schwach sauer eingestellt ist (pH-Wert 5 bis 8).

Das lichtempfindliche Element (Schichtelement 4) ist im Falle eines integralen Aufzeichnungsmaterials wesentlicher Bestandteil des erfindungsgemäßen fotografischen Materials. Das erfindungsgemäße fotografische Material kann selbst aber auch nicht lichtempfindlich sein, z.B. wenn es sich um ein Abdeckblatt (vgl. etwa Schichtelemente 5 bis 7) handelt oder um ein separates Bildempfangsblatt. Derartige nicht lichtempfindliche Materialien stellen Hilfsblätter dar, die zu irgendeinem Zeitpunkt mit dem eigentlichen lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterial in funktionellen Kontakt gebracht werden.

Das lichtempfindliche Element 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
5 überwiegende Absorptionsbereich der farbgebenden Verbindung nicht übereinstimmt mit dem überwiegenden Empfindlichkeitsbereich der Silberhalogenidemulsionsschicht. Zur Herstellung mehrfarbiger Übertragsbilder in naturgetreuen Farben enthält das lichtempfindliche
10 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
15 der spektralen Empfindlichkeit der zugeordneten Silberhalogenidemulsionsschicht im wesentlichen übereinstimmen wird. Günstig für die Erzielung einer möglichst hohen Empfindlichkeit ist es dann jedoch,
20 wenn jeweils die farbgebende Verbindung in einer separaten Bindemittelschicht (gesehen in Richtung des bei der Belichtung einfallenden Lichtes) hinter der Silberhalogenidemulsionsschicht angeordnet ist oder eine Absorption aufweist, die von derjenigen des
25 Bildfarbstoffes verschieden ist ("verschobene Bildfarbstoffe" - US 3 854 945).

Die bei der Entwicklung einer Silberhalogenidemulsion entstehenden Entwickleroxidaionsprodukte dürfen sich selbstverständlich nur auf die zugeordnete
30 farbgebende Verbindung auswirken. Es sind deshalb

im allgemeinen in dem lichtempfindlichen Element Trennschichten vorhanden, die die Diffusion der Entwickleroxida-
tionsprodukte in andere, nicht zu-
geordnete Schichten wirksam unterbinden. Diese
5 Trennschichten können z.B. geeignete Substanzen
enthalten, die mit den Entwickleroxida-
tionsprodukten reagieren, beispielsweise nicht diffundierende Hy-
drochinonderivate oder, falls es sich bei der Ent-
wicklerv Verbindung um eine Farentwicklerv Verbindung
10 handelt, nicht diffundierende Farbkuppler.

Bei den farbgebenden Verbindungen kann es sich um
farbige Verbindungen handeln, die selbst diffusions-
fähig sind und die bei der Behandlung der Schichten
mit einer alkalischen Arbeitsflüssigkeit anfangen
15 zu diffundieren und lediglich an den belichteten
Stellen durch die Entwicklung festgelegt werden.
Die farbgebenden Verbindungen können aber auch diffu-
sionsfest sein und im Verlauf der Entwicklung einen
diffundierenden Farbstoff in Freiheit setzen.

20 Farbgebende Verbindungen, die a priori diffusions-
fähig sind, sind beispielsweise bekannt aus den deut-
schen Patentschriften 1 036 640, 1 111 936 und
1 196 075. Die dort beschriebenen sogenannten Farb-
stoffentwickler enthalten im gleichen Molekül einen
25 Farbstoffrest und eine Gruppierung, die in der Lage
ist, belichtetes Silberhalogenid zu entwickeln.

Unter den bisher bekannt gewordenen Verfahren zur
Herstellung farbfotografischer 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 Farbstoffvorläufer-
5 produkte bildmäßig abgespalten und auf eine Bildempfangsschicht übertragen werden. Derartige nicht diffundierende farbgebende Verbindungen sind beispielsweise in den folgenden Druckschriften beschrieben:

10 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, BE 861 241.

15 In den genannten Druckschriften werden sowohl solche nicht diffundierende farbgebende Verbindungen beschrieben, die bei Verwendung üblicher negativer Silberhalogenidemulsionen negative Farbbilder erzeugen, als auch solche die bei Verwendung negativer
20 Silberhalogenidemulsionen positive Farbbilder erzeugen. Im ersteren Fall bedarf es, falls positive Farbbilder erwünscht sind, entweder der Verwendung direkt positiver Silberhalogenidemulsionen oder, bei Verwendung von negativen Emulsionen, der Anwendung eines der bekannten Umkehrverfahren, z.B.
25 nach dem Silbersalzdiffrusionsverfahren (US 2 763 800) oder durch Verwendung von Verbindungen, die als Folge der Entwicklung Entwicklungsinhibitoren in Freiheit setzen.

30 Das erfindungsgemäße fotografische Material kann

- insbesondere dann, wenn es sich um ein solches von integralem Typ handelt, in einer besonderen Ausgestaltung des weiteren eine oder mehrere für wäßrige Flüssigkeiten durchlässige pigmenthaltige opake
- 5 Schichten enthalten. Diese können 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
- 10 weißes Pigment z.B. TiO_2 verwendet wurden, für das erzeugte Farbbild einen ästhetisch angenehmen Hintergrund bilden. Integrale farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien mit einer solchen Pigmentschicht sind bekannt, z.B. aus US 2 543 181 und
- 15 DE-AS 1 924 430. Anstelle einer vorgebildeten opaken Schicht können auch Mittel vorgesehen sein, um eine solche Schicht erst im Verlauf des Entwicklungsverfahren zu erzeugen. Entsprechend den beiden erwähnten Funktionen können derartige Pigment-
- 20 schichten aus zwei oder mehreren Teilschichten aufgebaut sein, von denen eine beispielsweise ein weißes Pigment und die andere beispielsweise ein dunkles, Licht absorbierendes Pigment, z.B. Ruß, enthält.
- 25 Die Bildempfangsschicht (z.B. Schichtelement 2) besteht im wesentlichen aus einem Bindemittel, das Farbstoffbeizmittel für die Festlegung der diffundierenden sauren Farbstoffe enthält. Als Beizmittel für saure Farbstoffe dienen vorzugsweise langkettige quaternäre Ammonium- oder

Phosphoniumverbindungen oder tertiäre Sulfoniumverbindungen, z.B. solche, wie sie beschrieben sind in US 3 271 147 und US 3 271 148. Ferner können auch bestimmte Metallsalze und deren Hydroxide, die mit den sauren Farbstoffen schwerlösliche Verbindungen bilden, verwandt werden. Die Farbstoffbeizmittel sind in der Empfangsschicht in einem der üblichen hydrophilen Bindemittel dispergiert, z.B. in Gelatine, Polyvinylpyrrolidon, ganz oder partiell hydrolysierten Celluloseestern. Selbstverständlich können auch manche Bindemittel als Beizmittel fungieren, z.B. Mischpolymerisate oder Polymerisatgemische von Vinylalkohol und N-Vinylpyrrolidon, wie beispielsweise beschrieben in der DE-AS 1 130 284, ferner solche, die Polymerisate von stickstoffhaltigen quaternären Basen darstellen, z.B. Polymerisate von N-Methyl-2-vinylpyridin, wie beispielsweise beschrieben in US 2 484 430. Weitere brauchbare beizende Bindemittel sind beispielsweise Guanylhydrazonderivate von Alkylvinylketonpolymerisaten, wie beispielsweise beschrieben in der US 2 882 156 oder Guanylhydrazonderivate von Acylstyrol-polymerisaten, wie beispielsweise beschrieben in der DE-OS 2 009 498. Im allgemeinen wird man jedoch den zuletzt genannten beizenden Bindemitteln andere Bindemittel, z.B. Gelatine, zusetzen.

Beispiel 1

Ein Abdeckblatt wird wie folgt hergestellt:

Auf einen Schichtträger aus Polyethylenterephthalat wird aus methanolischer Lösung ein Copolymer aus
5 70 Gew.-Teilen Acrylsäure und 30 Gew.-Teilen Butylacrylat zu einer sauren Polymerschicht mit einer Dicke von 16µm vergossen.

Ein in bekannter Weise hergestellter Terpolymerlatex aus 55 Gew.-Teilen Vinylidenchlorid, 39 Gew.-Teilen
10 Methylacrylat und 6 Gew.-Teilen Itaconsäure wird durch Zugabe von Aceton, das etwa 5 % HCl enthält, ausgefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet. 7 Gew.-Teile dieses ausgefallten Latex werden mit 3 Gew.-Teilen Polyethylacrylat
15 (mittleres Molgewicht ca. 30 000) gemischt, worauf das Gemisch in Methylethylketon gelöst und auf die zuvor beschriebene Säureschicht mit einem Auftrag von 4,7 g pro m² vergossen.

Mittels der in der Beschreibung angegebenen Methode
20 wird für das so hergestellte Abdeckblatt eine Aktivierungsenergie für die Durchdringung mit wäbrigem Alkali Ea von 24 kcal pro Mol ermittelt.

Beispiel 2

Durch Variation des Mischungsverhältnisses von Terpolymer und Polyethylacrylat gemäß Beispiel 1
25

erhält man Sperrschichten mit den aus der folgenden
Tabelle 1 ersichtlichen Temperaturgradienten.

Tabelle 1

Mischver- hältnis Terpolymer/ Ethac	Auftrag $[g/m^2]$	Entfärbungszeit EZ $[min]$		
		15°C	20°C	35°C
83 / 17	3,75	46	11	1,15
71 / 29	4,7	22	7,8	1,15
55 / 45	3,75	20	7,4	1,95

5 Es zeigt sich, daß bei vergleichbarer Schichtdicke der
Temperaturgradient mit steigendem Anteil an Polyethyl-
acrylat (= Ethac) abnimmt.

Beispiel 3

10 Die Verbesserung der Lagerstabilität durch zusätzliche
Verwendung des zweiten Polymers (hier: Ethac) geht aus
Tabelle 2 hervor. Die Sperrschicht hat einen Auftrag
von 2,2 bzw. 3,8 g/m^2 .

Tabelle 2

Sperrschicht		EZ $[min]$ bei 22°C		
Terpolymer/Ethac		frisch	3d/60°C a)	3d/40°C/80% r.F. b)
100	/ 0	7,4	9,7	15,9
65	/ 35	8,5	9,1	9,5

a) 3 Tage Lagerung bei 60°C

b) 3 Tage Lagerung bei 40°C und 80 % relativer Luft-
feuchtigkeit

Die EZ-Werte des reinen Terpolymeren steigen bei Lagerung im Heiz- bzw. Tropenschränk stark an. Durch Zumischung von 20 % Ethac wird der Anstieg der EZ-Werte vermindert; bei Lagerung im Tropenschränk bleibt der EZ-Wert nahezu konstant.

Beispiel 4

Auf eine polymere Säureschicht von 15µm Trockenschichtdicke, bestehend aus einem Copolymer aus Acrylsäure/Butylacrylat (Mischungsverhältnis 70/30 Gew.-%), gießt man eine Schicht aus einer Mischung von 5 Gew.-Teilen eines ausgefällten Terpolymerlatex gemäß Beispiel 1 und 2 Gew.-Teilen eines Celluloseacetats mit einem Acetylierungsgrad von 40 % (Typ "LM 45" der Fa. Hercules), gelöst in Methylenchlorid/Methanol (9/1) mit einer Trockenschichtdicke von 4µm.

Mißt man - wie in Beispiel 1 beschrieben - die Entfärbungszeit (EZ) einer auf diese Doppelschicht aufgetragenen Schicht aus einer einen pH-Indikator enthaltenden Pastenschicht in Abhängigkeit von der Temperatur, so findet man eine starke Temperaturabhängigkeit der Sperrwirkung dieser Schicht, d.h. einen starken Temperaturgradienten wie die folgende Tabelle 3 zeigt:

Tabelle 3

Temp. [°C]	15	20	25	35
EZ /min/	27	17	9,4	2,6

Die Aktivierungsenergie E_a ergibt sich daraus nach der auf Seite 8 beschriebenen Methode zu 18 kcal/Mol.

Außerdem ist das Entfärbungsintervall, d.h. die Zeit von beginnender bis zu vollständiger Entfärbung der Paste auch bei tiefen Entwicklungstemperaturen wesentlich kürzer als bei einer Zeitsteuerschicht aus dem reinen ausgefällten Terpolymerlatex ohne den
5 Celluloseacetatzusatz.

Diesen Effekt kann man auch dadurch gut sichtbar machen, daß man mit Hilfe einer pH-Oberflächenelektrode nach Aufbringen einer definierten Menge wäßriger Alkalilösung den pH-Abfall auf dem Neutralisationsblatt
10 mißt und mit Hilfe eines xy-Schreibers den Verlauf der pH-Abfallkurve aufzeichnet. Beispielsweise eignet sich hierzu eine pH-Oberflächenelektrode der Fa. Ingold KG, Frankfurt, Typ HA 403. Als Meß-
15 flüssigkeit dient eine 1n KOH-Lösung, die 1 % Carboxymethylcellulose enthält und in einer Menge von 10µl aufgetragen wird. Man erhält die in Fig. 1 gezeigten pH-Abfallkurven. Kurve 1 wurde erhalten mit dem Terpolymer des Beispiels 1 ohne Zusatz eines
20 zweiten Polymers. Kurve 2 wurde erhalten mit einer temporären Sperrschicht aus 5 Gew.-Teilen Terpolymer (erstes Polymer) und 2 Gew.-Teilen Celluloseacetat (zweites Polymer).

Patentansprüche

- 1) Fotografisches Material für das Farbdiffusions-
Übertragungsverfahren mit mindestens einer zw-
ischen zwei für Alkali permeablen Schichten an-
geordneten temporären Sperrschicht, dadurch ge-
kennzeichnet, daß die temporäre Sperrschicht
aus einem aus organischer Lösung aufgetragenen Ge-
misch aus
- a) 40 bis 95Gew.-% eines Copolymers aus
40 bis 80 Gew.-% mindestens eines Comonomers I
ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Vinyliden-
chlorid, Dimethylbutadien und Dichlorbutadien,
18 bis 50 Gew.-% mindestens eines Comonomers II
ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (Meth)-
acrylnitril und Alkyl(meth)acrylat und
2 bis 10 Gew.-% mindestens eines Comonomers III
ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus ole-
finisch ungesättigten copolymerisierbaren Mono-
oder Dicarbonsäuren, Sulfonsäuren und Phos-
phonsäuren, und
- b) 5 bis 60 Gew.-% eines Homopolymers ausgewählt
aus der Gruppe bestehend aus Polyalkylacrylat,
Polyhydroxyalkylacrylat, Polycarbonat, Poly-
N-alkylacrylamid, Poly-N-hydroxyalkylacrylamid,
Polyvinylacetat und Celluloseacetat,
oder eines Copolymers aus 80 bis 99 Gew.-%
Alkylacrylat oder Hydroxyalkylacrylat und 1 bis
20 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten copoly-
merisierbaren Mono- oder Dicarbonsäure, Sulfon-
säure oder Phosphonsäure
- besteht.

- 2) Fotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die temporäre Sperrschicht an eine saure Polymerschicht angrenzt und mit ihr zusammen ein kombiniertes Neutralisationssystem bildet.
- 3) Fotografisches Material nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das kombinierte Neutralisationssystem auf einem transparenten Träger angeordnet ist.
- 4) Fotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die temporäre Sperrschicht zwischen einer sauren Polymerschicht und einer Bildempfangsschicht angeordnet ist.
- 5) Fotografisches Material nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das kombinierte Neutralisationssystem aus saurer Polymerschicht und temporärer Sperrschicht Bestandteil eines integralen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials ist.

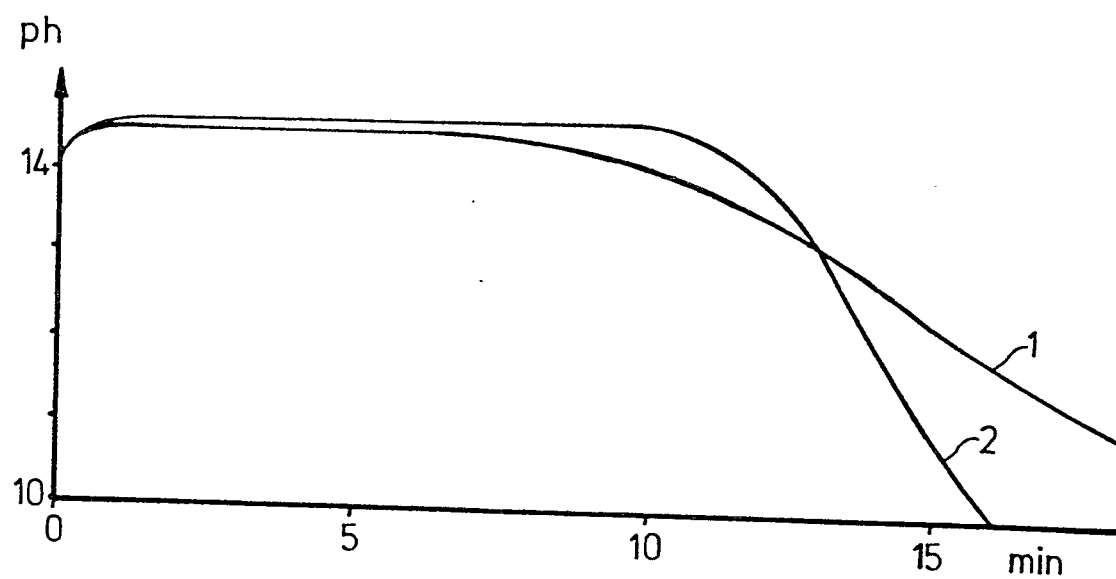


FIG. 1



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

00.31957

Nummer der Anmeldung

EP 80108210.8

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>DE - A1 - 2 716 505</u> (EASTMAN KODAK) + Patentansprüche + --	1-5	G 03 C 5/54 G 03 C 7/00 G 03 C 1/00 C 08 L 33/00
	<u>DE - A1 - 2 652 464</u> (AGFA) + Patentansprüche + --	1-5	
	<u>DE - A1 - 2 455 762</u> (AGFA) + Patentansprüche + ----	1-5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			G 03 C C 08 L
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 26-03-1981	Prüfer SALTEN