

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: **81103336.4**

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **G 03 C 5/54**

(22) Anmeldetag: **04.05.81**

(30) Priorität: **16.05.80 DE 3018644**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**25.11.81 Patentblatt 81/47**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE FR GB**

(71) Anmelder: **Agfa-Gevaert Aktiengesellschaft**  
**Patentabteilung**  
**D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)**

(72) Erfinder: **Liebe, Werner, Dr.**  
**Am Thelenhof 28**  
**D-5090 Leverkusen(DE)**

(72) Erfinder: **Lohmer, Karl, Dr.**  
**Oskar-Schlemmer-Strasse 18**  
**D-5090 Leverkusen 1(DE)**

(72) Erfinder: **Pelz, Willibald, Dr.**  
**Mevissenstrasse 16**  
**D-5000 Köln 1(DE)**

(54) **Bildempfangselement für das Farbdiffusionsübertragungsverfahren.**

(57) Ein Bildempfangselement für das Farbdiffusionsübertragungsverfahren enthält eine Bildempfangsschicht, deren Farbstoffaufnahme-fähigkeit in Richtung der Diffusion der eindiffundierenden Farbstoffe oder Farbstoffvorläufer, d.h. mit zunehmenden Abstand von den lichtempfindlichen Schichten, kontinuierlich oder diskontinuierlich zunimmt. Eine solche Bildempfangsschicht läßt sich realisieren durch Verwendung von Beizmitteln mit in zunehmenden Abstand von den lichtempfindlichen Schichten ansteigender Konzentration oder durch Verwendung von verschiedenen Beizmitteln mit in zunehmenden Abstand von den lichtempfindlichen Schichten ansteigender Farbstoffaufnahme-fähigkeit. Mit diesen Bildempfangselement lassen sich mit geringerer Gesamtkonzentration an Beizmittel höhere Farbdichten erzielen.

**EP 0 040 348 A1**

AGFA-GEVAERT  
AKTIENGESSELLSCHAFT  
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk  
za-mka/AB

---

Bildempfangselement für das Farbdiffusionsübertragungs-  
verfahren

---

Die Erfindung betrifft ein Material zur Herstellung farb-  
photographischer Bilder nach dem Farbdiffusionsübertragungs-  
5 verfahren und insbesondere ein Bildempfangselement für  
das genannte Material.

Zur Durchführung des Farbdiffusionsübertragungsverfahrens  
wird üblicherweise ein Aufzeichnungsmaterial mit einem  
lichtempfindlichen Element verwendet, das farbgebende Ver-  
10 bindungen enthält, sowie ein Bildempfangselement, in dem durch  
bildmäßig übertragene diffundierende Farbstoffe das ge-  
wünschte Farbbild erzeugt wird. Hierzu ist es erforder-  
lich, daß zwischen dem lichtempfindlichen Element und dem  
Bildempfangselement mindestens während eines endlichen  
15 Zeitraumes innerhalb der Entwicklungszeit ein fester Kon-  
takt besteht, so daß die in dem lichtempfindlichen Ele-  
ment als Folge der Entwicklung erzeugte bildmäßige Ver-  
teilung an diffundierenden Farbstoffen auf das Bild-  
empfangselement übertragen werden kann. Der Kontakt kann  
20 hergestellt werden, nachdem die Entwicklung in Gang ge-  
setzt worden ist, oder er kann bereits hergestellt worden  
sein, bevor die Entwicklung beginnt.

- Letzteres ist beispielsweise der Fall, wenn zur Durchführung des Farbdiffusionsübertragungsverfahrens ein Aufzeichnungsmaterial verwendet wird, in dem das lichtempfindliche Element und das Bildempfangselement eine integrale Einheit bilden. Es sind Ausführungsformen des Farbdiffusionsübertragungsverfahrens bekannt, bei denen eine derartige integrale Einheit auch nach Beendigung des Entwicklungsvorganges weiter bestehen bleibt, d.h. eine Abtrennung des lichtempfindlichen Elements vom Bildempfangselement ist auch nach erfolgtem Farbübertrag nicht vorgesehen. Eine solche Ausführungsform ist beispielsweise beschrieben in der DE-OS 2 019 430. Es kann aber auch gemäß einer anderen Ausführungsform das Bildempfangselement, das nach dem Farbübertrag das fertige Bild trägt, von dem lichtempfindlichen Element, z.B. mittels einer zwischen beiden Elementen angeordneten Abziehschicht, abgetrennt werden. Bezüglich einer solchen Ausführungsform sei beispielsweise auf die DE-OS 2 049 688 sowie auf die DE-OS 2 647 480 verwiesen.
- Das farbphotographische Aufzeichnungsmaterial mit dem bildmäßig belichteten lichtempfindlichen Element wird mit einer alkalischen Entwicklerzubereitung behandelt, um das Silberhalogenid zu entwickeln und eine bildmäßige Verteilung diffundierender Farbstoffe zu erzeugen, die auf das Bildempfangselement übertragen wird. Letzteres besteht im wesentlichen aus einer auf einem transparenten oder opaken Schichtträger angeordneten anfärbbaren Schicht (Bildempfangsschicht). Bildempfangselement und lichtempfindliches Element können übereinander auf einem gemeinsamen Schichtträger angeordnet sein; sie können aber auch auf getrennten Schichtträgern angeordnet sein und

durch schichtseitiges Aufeinanderlegen entweder dauerhaft zu einem integralen photographischen Aufzeichnungsmaterial oder nur vorübergehend zum Zweck der Entwicklung und Farbbilderzeugung mit nachfolgender Schichtentrennung zusammen-  
5 gefügt werden.

Die Bildempfangsschicht enthält üblicherweise zur Verbesserung der Farbaufnahmefähigkeit Beizmittel für die diffundierenden Farbstoffe. Bei letzteren handelt es sich in der Regel um anionische Farbstoffe. Dementsprechend finden  
10 als Beizmittel die verschiedensten monomeren oder polymeren kationischen Verbindungen, insbesondere Verbindungen mit quaternären Ammoniumgruppen, Verwendung.

Es ist erwünscht, Farbübertragungsbilder mit möglichst hoher Farbdichte zu erhalten. Eine Verbesserung der Farbdichte ist prinzipiell möglich dadurch, daß ein höheres Angebot  
15 an farbgebender Verbindung und dementsprechend bei Entwicklung ein höheres Angebot an Entwickleroxidaionsprodukten vorhanden ist. Versuche, durch Erhöhung der Silberhalogenid- und Farbstoffaufträge die maximale Farbdichte  
20 in der Bildempfangsschicht zu erhöhen, haben indes nur zu unbefriedigenden Ergebnissen geführt, da dies mit anderen Nachteilen, wie erhöhter Minimaldichte und wegen der erforderlichen höheren Packungsdichte bzw. Schichtdicke in dem lichtempfindlichen Element, mit einer Beeinträchtigung  
25 der Farbbalance und der Schärfe verbunden ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Bildempfangselement für das Farbdiffusionsübertragungsverfahren anzugeben, mit dem farbige Bilder mit verbesserter maximaler Farbdichte erhalten werden.

Es wurde nun gefunden, daß bei der Herstellung farbiger Bilder mittels Farbdiffusionsverfahren durch Belichtung, Entwicklung und bildmäßige Übertragung eines Farbstoffs oder eines Farbstoffvorläuferproduktes in eine Bild-  
5 empfangsschicht unter Verwendung eines photographischen Aufzeichnungsmaterials mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und einer in un-  
iformer Verteilung enthaltenen farbgebenden Verbindung und einer anfärbbaren Bildempfangsschicht, die direkt oder in-  
10 direkt fest mit der lichtempfindlichen Schicht verbunden ist oder mit dieser nur vorübergehend in Kontakt steht, dadurch eine wesentlich höhere Farbdichte erreicht wird, daß eine Bildempfangsschicht verwendet wird, die eine  
unterschiedliche Farbaufnahmefähigkeit senkrecht zur  
15 Schichtebene besitzt, wobei die Farbstoffaufnahmefähigkeit mit wachsendem Abstand von der oder den lichtempfindlichen Schichten zunimmt.

Die Einstellung eines Wirkungsgradienten in der Bild-  
empfangsschicht kann grundsätzlich auf zweierlei Weise  
20 erreicht werden, nämlich

1. durch Änderung der Konzentration eines oder mehrerer Beizmittel für die bei der Entwicklung bildmäßig in einem diffusionsfähigen Zustand versetzten Farbstoffe oder Farbstoffvorläuferprodukte, wobei die Beizmittel  
25 in einem Bindemittel homodispers oder heterodispers verteilt sein können und mit zunehmenden Abstand von den lichtempfindlichen Schichten in ansteigender Konzentration vorliegen;
2. durch Verwendung von mehreren Beizmitteln mit unter-  
30 schiedlicher Beizfähigkeit oder Farbstoffaufnahme-  
fähigkeit für die Farbstoffe oder Farbstoffvorläuferprodukte, wobei das Beizmittel mit der höchsten Wirksamkeit in der Teilschicht des Bildempfangselementes enthalten ist, die am weitesten von den den  
35 Farbstoff bildmäßig liefernden Schichten entfernt ist.

Selbstverständlich können die oben angegebenen beiden Möglichkeiten auch kombiniert angewendet werden. Für die Einstellung eines Wirkungsgradienten des Beizmittels in dem Bildempfangselement auf der Basis der genannten beiden Ausführungsformen sind die unterschiedlichsten Modifikationen brauchbar. So kann man z.B. auch polymere Beizen mit oder ohne zusätzliches filmbildendes Bindemittel verwenden, wobei dann an dem Polymergerüst die funktionellen Gruppen mit beizender, d.h. den Farbstoff oder das Farbstoffvorläuferprodukt, z.B. quaternäre Ammoniumgruppen, fixierender Wirkung in unterschiedlicher molarer Konzentration enthalten sind. Dabei wird die polymere Beize mit dem höchsten Anteil an beizenden bzw. fixierenden Gruppierungen, d.h. mit der höchsten Farbstoffaufnahme-fähigkeit, am weitesten von den den Farbstoff liefernden Schichten entfernt anzuordnen sein. Bei den erfindungsgemäßen Schichten mit Wirkungsgradienten für die Farbstoffaufnahme-fähigkeit senkrecht zur Schichtebene kann es sich um ein Element aus mehreren Teilschichten, d.h. um einen diskontinuierlichen Wirkungsgradienten handeln. Dies wird in einfacher Weise dadurch erreicht, daß mehrere Schichten mit den gewünschten Eigenschaften in der angegebenen Reihenfolge übereinander gegossen werden.

Andererseits ist es aber auch möglich, ein Bildempfangselement herzustellen, das einen kontinuierlichen Wirkungsgradienten der Beizwirkung aufweist. Dies kann in bekannter Weise durch geeignete Einstellung der Konzentration der wirksamen Verbindungen in dem Bildempfangselement oder durch geeignete Maßnahmen bei der Herstellung des Elementes, d.h. dem Gießen der wirksamen Schichten, erreicht werden, z.B. wenn eine Beizschicht mit einer relativ hohen Konzentration einer löslichen Beize mit einer reinen Bindemittelschicht überschichtet wird, in die die Beize während des Begießens eindiffundieren kann.

Die Steilheit des Wirkungsgradienten in dem erfindungs-  
gemäßen Bildempfangselement, d.h. der Unterschied in der  
Farbstoff- bzw. Farbstoffvorläuferprodukt-Aufnahmefähig-  
keit zwischen den Schichtteilen des Elementes, die den  
5 farbstoffliefernden Schichten am nächsten liegen bzw. am  
weitesten von diesen entfernt sind, kann innerhalb wei-  
ter Grenzen schwanken. Der Wirkungsgradient wird dabei  
abhängen von dem gewünschten Zweck, dem Aufbau des Farb-  
diffusionsmaterials, der Eigenschaft der Bildfarbstoffe  
10 oder der Farbstoffvorläuferprodukte und der Wirksamkeit  
der Beizmittel innerhalb des Bildempfangselements.  
Die günstigste Ausführungsform läßt sich dabei durch  
wenige einfache, routinemäßige Versuche ermitteln.  
Mit dem erfindungsgemäßen Bildempfangselement werden die  
15 Nachteile bekannter Farbdiffusionsmaterialien beseitigt  
und mit relativ einfachen Mitteln Farbdichten erhalten,  
die mindestens denen entsprechen, die bei konventionellen  
photographischen Farbverfahren mit farbgebender Entwick-  
lung und Farbkupplern erhalten werden. Der Nachteil der  
20 zu geringen Farbdichte bei Farbdiffusionsverfahren war  
insbesondere dann schwerwiegend, wenn das Verfahren für  
die Herstellung von Diffusionskopien eingesetzt wurde.  
Bei der Herstellung farbphotographischer Bilder in der  
Camera, den sogenannten Colorsofortbildern, war dieser  
25 Nachteil für den Verbraucher weniger augenfällig, weil  
der direkte Vergleich mit der konventionellen photogra-  
phischen Farbkopie fehlt und vor allem die schnelle Her-  
stellung des Bildes für den Verbraucher im Vordergrund  
stand.  
30 Der Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß bei gleichen  
Konzentrationen an Farbstoff bzw. Farbstoffvorläuferpro-  
dukt und Silberhalogenid in dem lichtempfindlichen Teil  
des Farbdiffusionsmaterials in dem Bildempfangselement

bei der Verarbeitung wesentlich höhere Farbdichten erhalten werden. Überraschenderweise kann dabei in vielen Fällen die Gesamtbeizmittelkonzentration im Bildempfangselement geringer sein als bei konventionellen Beizschichten mit gleichmäßiger Verteilung der Beizmittel.  
Dieser Effekt ist außerordentlich überraschend deshalb, weil normalerweise bei Diffusionsverfahren, z.B. Silber-salzdiffrusionsverfahren, die Dichte des erhaltenen Diffusionsbildes abhängig von der Packungsdichte der wirksamen Verbindungen ist.

Worauf der unerwartete Effekt der erfindungsgemäßen Bildempfangselemente mit unterschiedlichem Wirkungsgradienten der Farbstoffaufnahme-fähigkeit beruht, ist nicht vollständig geklärt. Im wesentlichen dürfte die Wirksamkeit jedoch darauf beruhen, daß der eindiffundierende Farbstoff oder das Farbstoffvorläuferprodukt nicht sofort in die obersten Teile des Bildempfangselementes in hoher Konzentration abgeschieden wird und damit diese Schichtteile für die nachdiffundierenden Wirkstoffe weniger durchlässig macht, so daß eine weitere Diffusion in das Bildempfangselement hinein behindert wird. Mit anderen Worten: die den Farbstoff oder die Farbstoffvorläuferprodukte liefernden Schichten zugekehrten Schichtteile des Bildempfangselementes bleiben für den eindiffundierenden Wirkstoff leicht durchlässig, so daß dieser ohne Schwierigkeiten in die tieferliegenden Teile des Bildempfangselementes hineindiffundieren kann. Dadurch wird das Bildempfangselement aufnahmefähiger und kann eine höhere Konzentration an Farbstoff oder Farbstoffvorläuferprodukt fixieren.



Die erfindungsgemäßen Bildempfangselemente werden in an sich bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vergießen der Schichten aus wässriger Lösung oder Dispersion bzw. organischer Lösung.

- 5 Die Gesamtschichtdicke der Bildempfangsschicht liegt in der üblichen Größenordnung, z.B. zwischen 5 und 20  $\mu\text{m}$ . Die für den jeweiligen Fall optimale Menge an Beizmittel zur Erreichung der gewünschten hohen Farbdichte kann durch wenige einfache Versuche ermittelt werden. Im all-  
10 gemeinen sind Mengen zwischen 0,5 und etwa 20  $\text{g}/\text{m}^2$  ausreichend, bevorzugt Mengen zwischen 1 und 6  $\text{g}/\text{m}^2$ . Dabei können die Beizmittel je nach ihrer chemischen Natur in Mengen von etwa 1 - 100 Gewichts-%, vorzugsweise 20 - 60 Gewichts-%, bezogen auf das Bindemittel in der Bildempfangsschicht bzw. deren Teilschichten enthalten sein.

- Zur Erreichung des Wirkungsgradienten in dem erfindungsgemäßen Bildempfangselement kann die Beizwirkung innerhalb des Bildempfangselements in weiten Grenzen differieren. Im allgemeinen hat es sich als ausreichend heraus-  
20 gestellt, wenn die Wirksamkeit sich zwischen den Schichtteilen des Bildempfangselements, die dem lichtempfindlichen Teil zugekehrt sind, und denen, die am weitesten davon entfernt sind, etwa um den Faktor 2 - 20, vorzugs-  
25 weise 2 - 8, unterscheidet. Die Wirksamkeit einer Beize läßt sich mit einfachen Mitteln anhand eines einfachen Testes ermitteln, indem beispielsweise eine (Teil-)schicht mit der zu prüfenden Beize zunächst unter standardisierten Bedingungen als Bildempfangsblatt dient und nach erfolgtem Farbübertrag noch feucht mit einem zweiten standardisierten Bildempfangsblatt für eine bestimmte Zeit in Kontakt gebracht wird. Aus der Menge des auf die zweite Bildempfangsschicht übertragenen Farbstoffs (Farbdichtemessung!) kann auf die Wirksamkeit der Beize in dem ersten Bildempfangsblatt geschlossen werden. Bei Verwendung der gleichen Beize in den  
30  
35

einzelnen Teilschichten des Bildempfangselementes kann vereinfachend angenommen werden, daß die Wirksamkeit der einzelnen Teilschichten der Konzentration des Beizmittels proportional ist.

- 5 Als kolloidale Bindemittel für die Beizmittel sind die für diesen Zweck üblichen und bekannten geeignet, z.B. hydrophile Kolloide wie Proteine, insbesondere Gelatine oder Albumin, Polysaccharide, Cellulose-Derivate oder syn-  
10 thetische Homo- oder Copolymere, z.B. Polyvinyl-Verbindungen, wie Vinylalkoholcopolymere, Copolymere von Acryl- oder Methacrylsäure bzw. deren Derivate, insbesondere Acrylamidcopolymere, sowie andere synthetische Polymere.

- Das erfindungsgemäße Bildempfangselement ist an sich unabhängig von der Art des verwendeten Beizmittels. Diese können daher in bekannter Weise ausgewählt werden, wobei für  
15 die Auswahl in erster Linie die chemischen Eigenschaften des in die Bildempfangsschicht diffundierenden Farbstoffs oder Farbstoffvorläuferproduktes von Bedeutung sind. Da die Beizung in den meisten Fällen eine Art chemische  
20 Reaktion zwischen dem Farbstoff und dem Beizmittel ist mit dem Ziel, den Farbstoff räumlich festzuhalten, erfordert es eine entsprechende Abstimmung der Reaktionskomponenten.

- In den meisten Fällen werden für Farbdiffusionsverfahren  
25 saure Farbstoffe oder Farbstoffvorläuferprodukte angewendet, z.B. solche mit Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppen oder Derivaten davon. Für die Fixierung dieser Farbstoffe benötigt man dann entsprechend Beizmittel mit alkalischen Gruppierungen, insbesondere quaternären Ammoniumgruppen.  
30 Für das erfindungsgemäße Bildempfangselement sind z.B. die in den folgenden Anmeldungen und Patentschriften angegebenen Beizmittel brauchbar:

Deutsche Offenlegungsschriften 2 452 447, 2 445 782,  
2 551 786, 2 551 790, 2 631 521, 2 651 498, 2 728 844,  
2 728 557, 2 843 320, 2 846 044, 2 941 818.

US-Patentschriften 3 271 147, 3 709 690, 3 770 439,  
5 3 859 096, 3 958 995.  
Resarch Disellosure 15 162 (November 1976), Seiten 75-87,  
insbesondere Seiten 80-82.

Das erfindungsgemäße Bildempfangselement kann allgemein  
für Farbdiffusionsverfahren verwendet werden. Es kann als  
10 solches innerhalb der verschiedensten bekannten Schicht-  
aufbauten für Farbdiffusionsverfahren und für die ver-  
schiedensten chemischen Farbstoff- oder Farbstoffvorläufer-  
produkte liefernden Systeme eingesetzt werden.

Grundsätzlich kann man bei Farbdiffusionsverfahren soge-  
15 nannte Monoblattmaterialien oder Zweiblattmaterialien  
unterscheiden. Bei dem ersteren - verwiesen sei z.B. auf  
die DE-AS 1 924 430 - können die bildmäßige Belichtung und  
die Betrachtung des Bildes von verschiedenen Seiten des  
Materials erfolgen, was jedoch einen bestimmten Schichtauf-  
20 bau erfordert. Der lichtempfindliche Teil und der Bildem-  
pfangsteil bleiben auch nach der Entwicklung miteinander  
verbunden. Bei anderen Ausführungsformen ist das Bild auf  
der gleichen Seite sichtbar, von der auch die Belichtung  
vorgenommen wurde.

25 Unter sogenannten Zweiblattmaterialien versteht man solche,  
bei denen sich das lichtempfindliche, den Farbstoff oder  
die Farbstoffvorläuferprodukte liefernde Elemente spätestens  
bei der Entwicklung in Kontakt befindet mit dem Bildem-  
pfangselement, in dem der Bildfarbstoff bildmäßig festge-  
30 legt wird, und bei dem nach der Verarbeitung lichtempfind-  
liches Element und Bildempfangselement voneinander getrennt  
werden. Verwiesen sei in diesem Zusammenhang z.B. auf die  
US-Patentschrift 2 983 606.

Handelt es sich um Aufnahmematerialien für Cameras, wird in beiden Fällen eine alkalische Verarbeitungspaste eingesetzt, die zunächst in einem Pastenbeutel enthalten ist. Letzterer wird nach der Belichtung des Materials durch

5 Anwendung von Druck aufgebrochen, so daß sich die Entwicklerpaste innerhalb des Materials gleichmäßig ausbreiten und die photographische Verarbeitung initiieren kann. Selbstverständlich sind Farbdiffusionsverfahren auch für  
10 bei dem weiter oben beschriebenen Zweiblattmaterial der belichtete lichtempfindliche Teil spätestens bei der Entwicklung mit dem Bildempfangselement in Kontakt gebracht und entweder mit einer Entwicklerpasten oder mit flüssigen Bädern verarbeitet. Das erfindungsgemäße Bildempfangselement eignet sich besonders  
15 für derartige Kopierverfahren.

Das erfindungsgemäße Bildempfangselement besteht im wesentlichen aus einer oder mehreren Beizschichten, die aus einem geeigneten Träger aufgebracht sind. Als Schichtträger sind dabei die üblichen photographischen Trägermaterialien geeignet,  
20 z.B. Papier, barytisiertes Papier, kunststoff-laminierte Papiere, pigmentierte oder transparente polymere Filme, z.B. aus Polyestern wie Polyethylenterephthalat, Celluloseacetat oder Polycarbonat, oder Glas oder aufgerauhtes Aluminium. Verwiesen wird in diesem Zusammenhang auf die  
25 Zeitschrift "Product Licencing Index", Band 92, Dezember 1971, Seiten 107 - 110. Das Bildempfangselement kann dabei je nach dem gewünschten Verwendungszweck noch weitere Schichten mit anderen Funktionen enthalten, z.B. sogenannte Verzögerungs- oder Steuerschichten, Neutrali-  
30 sationsschichten oder ähnliche, die an sich aus der Farbdiffusionstechnik bekannt sind.

Das erfindungsgemäße Bildempfangselement kann darüber hinaus noch weitere, die Qualität des farbigen Bildes beeinflussende Zusätze enthalten, z.B. Weißtöner oder UV-Absorber zur Verbesserung der Lichtstabilität des farbigen Bildes.

Farbdiffusionsmaterialien, für die das erfindungsgemäße Bildempfangselement verwendet werden kann, bestehen z.B. aus

1. einem lichtempfindlichen Element mit einem Schichtträger mit mindestens einer hierauf aufgetragenen Silberhalogenidemulsionsschicht, wobei in dieser lichtempfindlichen Schicht oder einer benachbarten eine Verbindung enthalten ist, die bei der Verarbeitung bildmäßig den Bildfarbstoff oder ein Farbstoffvorläuferprodukt in Freiheit setzt;
2. dem erfindungsgemäßen Bildempfangselement;
3. Mitteln für die photographische Verarbeitung des Farbdiffusionsmaterials, z.B. wässrigen alkalischen Entwicklungsbädern oder aufspaltbaren Behältern mit einer alkalischen Entwicklungspaste.

Typische Farbdiffusionsmaterialien für Aufnahmezwecke, für die das erfindungsgemäße Bildempfangselement verwendet werden kann, sind z.B. in den US-Patentschriften 2 432 181, 2 983 606, 3 227 550, 3 227 552, 3 415 645, 3 415 644, 3 415 646 und 3 635 707, der CA-Patentschrift 674 082 und den belgischen Patentschriften 757 949 und 757 960 beschrieben.

Die innerhalb des lichtempfindlichen Teils solcher Farbdiffusionsmaterialien verwendeten Silberhalogenidemulsionen können Silberchlorid, Silberbromid oder Gemische davon, gegebenenfalls mit einem Gehalt an Silberiodid, enthalten.

5 Zur Herstellung von Farbbildern in natürlichen Farben werden dabei in üblicher Weise drei Silberhalogenidemulsionsschichten verwendet, und zwar eine blau-empfindliche zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes, eine grün-empfindliche für die Erzeugung des purpurfarbenen Teilfarbenbildes  
10 und eine rot-empfindliche zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes.

Die hierfür geeigneten Materialien sind im Prinzip bekannt. Das Farbbild wird dadurch erzeugt, daß in dem Material diffusionsfeste Bildfarbstoffe liefernde Verbindungen  
15 eingelagert werden, die nach verschiedenen physikalischen oder chemischen Reaktionen bildweise in eine lösliche bzw. diffusionsfähige Form überführt werden. Die diffusionsfähigen Farbstoffe oder Farbstoffvorläuferprodukte wandern dann in die Bildempfangsschicht und werden dort unter  
20 Bildung des Farbstoffbildes festgelegt.

Da das in der Bildempfangsschicht erhaltene Farbstoffbild im allgemeinen ein positives Bild der Vorlage oder des aufgenommenen Gegenstandes sein soll, muß das photographische Aufzeichnungsmaterial so aufgebaut sein, daß bei  
25 der Entstehung des Bildes eine Umkehrung stattfindet. Die Umkehrung kann entweder bei der Belichtung (negative Vorlage), durch Verwendung einer positiv arbeitenden Silberhalogenidemulsion, oder bei der bildweisen Farbstoffbildung, durch die Wahl geeigneter chemischer Farbstoff oder  
30 Farbstoffvorläufer liefernder Systeme, erfolgen.

Geht man von den unterschiedlichen Silberhalogenidemulsionstypen aus, die für Farbübertragsverfahren verwendet werden können, so kann man zwei Gruppen photographischer Farbübertragsmaterialien unterscheiden, nämlich solche, für die positiv arbeitende Silberhalogenidemulsionen verwendet werden, und andere, die negativ arbeitende Silberhalogenidemulsionsschichten enthalten.

Bei Verwendung von positiven Silberhalogenidemulsionen müssen solche Farbstoffsysteme verwendet werden, die an den belichteten Stellen im Verhältnis zu der dort einsetzenden photographischen Entwicklung bildmäßig einen diffusionsfähigen Farbstoff oder Farbstoffvorläufer freisetzen. Für diesen Zweck geeignete Verbindungen sind sogenannte DDR-Verbindungen. Farbstoff liefernde Systeme dieser Art sind in der GB-Patentschrift 904 364, den US-Patentschriften 3 227 550, 3 628 952, 3 844 785 und den DE-OS 2 317 134 und 2 415 125 beschrieben. Mit Hilfe solcher photographischer Materialien gelingt es, farbige Übertragsbilder beachtlicher Qualität herzustellen. Allerdings besitzen Materialien bzw. Verfahren dieser Art gewisse Nachteile, z.B. eine relativ lange Entwicklungszeit und eine verbesserungsbedürftige Stabilität der entstehenden Farbstoffbilder.

Für photographische Farbübertragsmaterialien des anderen Typs, die eine oder mehrere negativ arbeitende Silberhalogenidemulsionen enthalten, sind solche Farbstoff liefernden Systeme erforderlich, die zu einer Umkehrung des Bildes führen, d.h. die zunächst diffusionsfesten Farbstoffe oder Farbstoffvorläuferprodukte liefernden Verbindungen müssen durch die bei der Entwicklung der belichteten Silberhalogenidemulsionsschicht ablaufende Entwicklungsreaktion oder eine Folgereaktion an den unbelichteten Stellen einen diffusionsfähigen Farbstoff oder Farbstoffvorläufer liefern, der in die Bildempfangsschicht diffundiert und dort ein positives Farbstoffbild der Vorlage bildet.

Farbstoff liefernde Verbindungen dieser Art sind z.B. die sogenannten Farbstoffentwicklerverbindungen. Diese Verbindungen sind bei alkalischen pH-Werten, wie sie bei der photographischen Entwicklung vorliegen, löslich und diffusionsfähig, an den Stellen, an denen die Entwicklung stattfindet, reagieren sie mit dem bildmäßig belichteten Silberhalogenid oder mit den Entwickleroxida-  
5       tionenprodukten und werden dadurch in eine diffusionsfeste Form überführt. Verbindungen dieser Art sind z.B. in den US-  
10      Patentschriften 2 983 606 und 3 185 567 beschrieben. Zu anderen Farbstoff liefernden Systemen, die eine Bildumkehr bei der Freisetzung des Farbstoffes bewirken und die daher in Kombination mit negativ arbeitenden Silberhalogenidemulsionen verwendet werden können, sind die  
15      Verbindungen eines neuartigen Typs zu rechnen, die zunächst diffusionsfest in der Silberhalogenidemulsionsschicht oder einer benachbarten Schicht enthalten sind und aufgrund ihrer chemischen Konstitution bei den alkalischen pH-Werten der photographischen Entwicklung unter  
20      Bildung eines diffusionsfähigen Farbstoffes hydrolytisch aufgespalten werden. Diese Spaltungsreaktion findet jedoch im wesentlichen nur an den unbelichteten Stellen statt, da an den belichteten Stellen die IHO-Verbindungen durch das Entwickleroxida-  
25      tionsprodukt oxidiert und damit in eine nicht aufspaltbare Form überführt werden.

Verbindungen dieses Typs sind in den DE-OS 2 402 900, 2 543 902 und 2 823 159 beschrieben.

Mit derartigen Bildfarbstoff liefernden Verbindungen, die aufgrund ihrer Ballastgruppen zunächst diffusionsfest  
30      im photographischen Material eingelagert sind, lassen sich eine Reihe von Vorteilen erreichen. Bei den in der DE-OS 2 402 900 beschriebenen Verbindungen handelt es sich um



solche, die mittels einer sogenannten intramolekularen nucleophilen Verdrängungsreaktion diffusionsfähige photographisch wirksame Verbindungen, insbesondere Farbstoffe oder Farbstoffvorläuferprodukte, abspalten.

- 5 Ein anderes Farbstoff lieferndes System, das zu einer Umkehrung des Bildes führt und damit mit negativ arbeitenden Silberhalogenidemulsionen kombiniert werden kann, umfaßt ähnliche Verbindungen wie die vorgenannten, die jedoch im Gegensatz zu jenen als oxidierte oder allgemeinere
- 10 gesagt, reduzierbarer Verbindungstyp vorliegen. Sie reagieren weder direkt noch indirekt mit oxidierenden Substanzen, z.B. dem Oxidationsprodukt des Entwicklers, so daß die Diffusionsfestigkeit an den belichteten Stellen nicht beeinflußt werden kann. Sie sind jedoch reaktions-
- 15 fähig gegenüber reduzierenden Verbindungen, z.B. durch direkte oder vorzugsweise indirekte Reaktion mit unverbrauchtem photographischem Entwickler, der an den unbelichteten Stellen verfügbar ist. Durch die Reduktionsreaktion werden die IHR-Verbindungen so gespalten, daß
- 20 eine diffusionsfähige, photographisch wirksame Verbindung, insbesondere Farbstoffe oder Farbstoffvorläuferprodukte liefernde Verbindungen, freigesetzt werden, die dann in die Bildempfangsschicht diffundieren und dort festgelegt werden.
- 25 Als besonders bevorzugte Ausführungsform werden die IHR-Verbindungen in Kombination mit einer Elektronendonoverbindung (ED-Verbindung) oder Elektronendonor-Vorläuferverbindung (ED-Vorläuferverbindung), die die für die Farbstoff freisetzende Reaktion erforderlichen Elektronen
- 30 liefert, eingesetzt.

Liegt also in dem photographischen Material, das eine solche Verbindung enthält, eine ED-Verbindung oder ED-Vorläuferverbindung in bildmäßiger Verteilung vor, so werden durch die Reaktion der ED-Verbindung mit der dif-

5 fusionsfesten farbgebenden Verbindung diffusionsfähige, photographisch wirksame Verbindungen freigesetzt, so daß in der gleichen bildmäßigen Verteilung die diffusionsfähigen, photographisch wirksamen Verbindungen, insbesondere Farbstoffe, entstehen. Farbstoff bildende Systeme

10 des zuletzt genannten Prinzips sind z.B. in der DE-OS 2 809 716, den deutschen Patentanmeldungen P 30 08 588.2 und P 30 14 669.1 sowie der europäischen Offenlegungsschrift 0 004 399 beschrieben.

Farbdiffusionsmaterialien, z.B. für Aufnahmezwecke, mit

15 dem erfindungsgemäßen Bildempfangselement können darüber hinaus in bekannter Weise noch saure Schichten oder sogenannte Brems- oder Verzögerungsschichten enthalten, die zusammen das sogenannte Neutralisationssystem bilden. Ein solches integrales Neutralisationssystem kann in be-

20 kannter 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. jenseits dieser lichtempfindlichen Schichten, von der Bildempfangsschicht aus

25 betrachtet. Das Neutralisationssystem ist normalerweise so orientiert, daß sich die Brems- oder Verzögerungsschicht zwischen der Säureschicht und der Stelle befindet, an der die alkalische Entwicklungsflüssigkeit oder -paste zur Einwirkung gebracht wird. Solche Säureschichten, Bremsschichten usw. aus beiden bestehenden Neutrali-

30 sationssystemen sind beispielsweise bekannt aus den US-Patentschriften 2 584 030, 2 983 606, 3 362 819, 3 362 821 und den deutschen Offenlegungsschriften 2 455 762, 2 601 653, 2 716 505 und 2 816 878.

Ein solches Neutralisationssystem kann in bekannter Weise auch zwei oder mehrere Bremsschichten enthalten.

Farbdiffusionsverfahren mit dem erfindungsgemäßen Bildempfangselement können nach einer anderen Ausgestaltung  
5 eine oder mehrere für wäßrige Flüssigkeiten durchlässige pigmenthaltige opake Schichten enthalten. Diese können zwei Funktionen erfüllen:

Einerseits kann hierdurch der unerwünschte Zutritt von Licht zu lichtempfindlichen Schichten unterbunden werden  
10 und andererseits kann eine solche Pigmentschicht - insbesondere, wenn ein helles oder weißes Pigment, z.B.  $\text{TiO}_2$ , verwendet wird - für das erzeugte Farbbild einen ästhetisch angenehmen Hintergrund bilden. Integrale farbphotographische Aufzeichnungsmaterialien mit einer solchen  
15 Pigmentschicht sind bekannt, z.B. aus der US-Patentschrift 2 543 181 und der DE-AS 1 924 430. Anstelle einer vorgebildeten opaken Schicht können auch Mittel vorgesehen sein, um eine solche Schicht erst im Verlauf des Entwicklungsverfahrens zu erzeugen. Entsprechend den beiden er-  
20 wählten Funktionen können derartige Pigmentschichten aus zwei oder mehreren Teilschichten aufgebaut sein, von denen eine beispielsweise ein weißes Pigment und die andere beispielsweise ein dunkles, lichtabsorbierendes Pigment, z.B. Ruß, enthält.

25 Wie bereits oben erwähnt, können die erfindungsgemäßen Bildempfangselemente auch für sogenannte integrale Farbdiffusionsmaterialien verwendet werden, die beispielsweise folgende Schichtelemente aufweisen:

1. einen transparenten Schichtträger
2. eine Bildempfangsschicht
3. eine lichtundurchlässige Schicht
4. ein lichtempfindliches Element mit mindestens einer  
5 lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht  
und mindestens einer dieser zugeordneten nicht dif-  
fundierenden farbgebenden Verbindung
5. eine Verzögerungsschicht
- 10 6. eine saure Polymerschicht
7. einen transparenten Schichtträger

Weiterhin ist das erfindungsgemäße Bildempfangselement  
auch für Farbdiffusionsverfahren bzw. entsprechende Ma-  
terialien nach der in der US-Patentschrift 3 620 731 be-  
15 schriebenen Art verwendbar.

Die erfindungsgemäßen Bildempfangselemente sind insbeson-  
dere für solche Farbübertragsverfahren bzw. -materialien  
geeignet, bei denen das lichtempfindliche Element und das  
Bildempfangselement auf einem Schichtträger so angeordnet  
20 sind, daß das lichtempfindliche Element nach der Verar-  
beitung abgezogen bzw. abgewaschen werden kann. Dies er-  
reicht man am einfachsten dadurch, daß zwischen beiden  
Elementen eine sogenannte Abziehschicht angeordnet wird.  
Derartige Materialien und Verfahren sind z.B. in den wei-  
25 ter oben bereits genannten DE-OS 2 049 688 oder 2 647 480  
beschrieben.

#### Beispiel 1

-----

Auf einen Schichtträger aus mit Polyethylen beschichtetem  
Papier, der mit einer Substratschicht beschichtet ist,  
30 werden zwei Beizschichten folgender Zusammensetzung auf-  
getragen:

A-G 1635

Beizschicht A

300 ml einer 15 %igen wässrigen Gelatinelösung

600 ml einer 5 %igen wässrigen Lösung von Verbindung I  
(siehe am Ende des Beispiels)

5 12 ml einer 10 %igen wässrigen Saponinlösung

Naßauftrag  $132 \text{ g/m}^2$

Beizschicht B

Es werden nacheinander die folgenden Teilschichten aufgetragen:

10 a) 300 g Gelatine 15 %  
600 ml Lösung von Verbindung I 5 %  
12 ml Saponinlösung 10 %  
Naßauftrag  $33 \text{ g/m}^2$

15 b) 300 ml Gelatine 15 %  
300 ml Lösung von Verbindung I 5 %  
300 ml Wasser  
12 ml Saponinlösung 10 %  
Naßauftrag  $33 \text{ g/m}^2$

20 c) 300 ml Gelatine 15 %  
150 ml Lösung von Verbindung I 5 %  
450 ml Wasser  
12 ml Saponinlösung 10 %  
Naßauftrag  $33 \text{ g/m}^2$

25 d) 300 ml Gelatine 15 %  
75 ml Lösung von Verbindung I 5 %  
525 ml Wasser  
12 ml Saponinlösung 10 %  
Naßauftrag  $33 \text{ g/m}^2$

Die Beizschichten werden dann mit der wässrigen Lösung eines Härtungsmittels überschichtet, die folgende Zusammensetzung hat:

Härtungsmittellösung

- 5 600 ml einer 1 %igen wässrigen Lösung von Verbindung II  
(Formel siehe weiter unten)  
6 ml einer 10 %igen wässrigen Saponinlösung.

- 10 Diese Lösung wird in einer Menge aufgetragen, daß - bezogen auf die Gelatine in der Beizschicht - ca. 5 % des Gelatinegewichts als Härtungsmittel vorhanden sind.  
Auf die so gehärtete Beizschicht kann dann, falls erforderlich, noch eine Strippingschicht der folgenden Zusammensetzung aufgetragen werden:

Strippingschicht

- 15 1000 ml Phthaloylgelatine 2 %  
12 ml Saponin 10 %

Naßauftrag 50 g/m<sup>2</sup>

Auf die so vorbereiteten Beizschichtunterlagen wird jetzt die Farbemulsionsschicht aufgebracht:

20 Blaugrünschicht

Eine rot-sensibilisierte Silberhalogenidemulsion (89 % AgBr, 10 % AgCl, 1 % AgI) mit einem Blaugrünfarbstoff der Formel III (siehe weiter unten) in Form eines Dispergats in Gelatine wird mit folgenden Daten aufgetragen:

Naßauftrag: 50 g/m<sup>2</sup>  
 Silberauftrag: 0,7 g AgNO<sub>3</sub>/m<sup>2</sup>  
 Farbstoff III: 0,6 g/m<sup>2</sup>  
 AgNO<sub>3</sub>:Gelatine = 1:1

5 Schutzschicht

-1000 ml Gelatine 15 %  
 6 ml Saponin 10 %

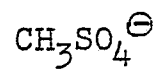
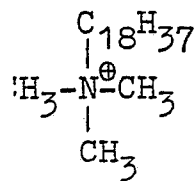
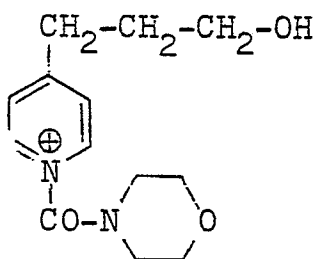
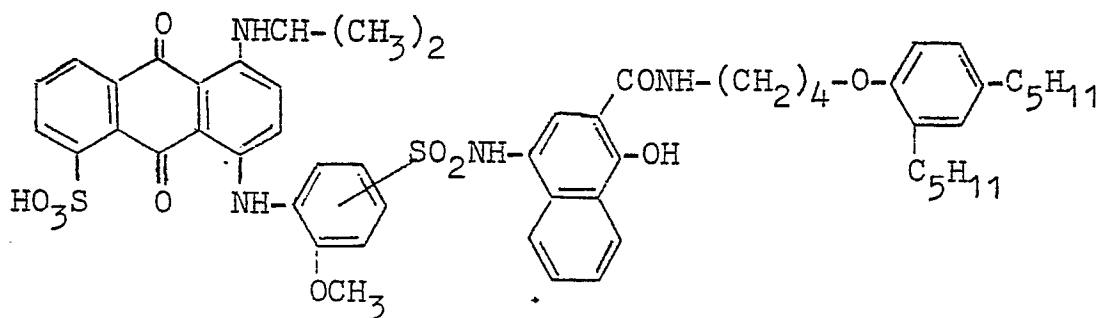
Naßauftrag: 50 g/m<sup>2</sup>

10 Die beiden so hergestellten Aufbauten werden durch einen  
 Stufenkeil belichtet und dann in einem Entwickler folgen-  
 der Rezeptur bei 22°C entwickelt:

0,5 g 1-Phenyl-3-pyrazolidon  
 0,1 g Hydrochinon  
 25 g NaOH  
 15 4 g Natriumsulfit  
 1 g Benzotriazol  
 10 ml Benzylalkohol  
 auffüllen mit Wasser auf 1000 ml

20 Anschließend werden die Emulsionsschichten mit warmem  
 Wasser bei 50 - 60°C abgewaschen. Es ergeben sich zwei  
 Farbkeile mit folgenden Maximaldichten:

	Versuch I	Versuch II
Beizschicht A	1,0	1,0
Beizschicht B	1,3	1,5

Verbindung IVerbindung IIVerbindung III



## Beispiel 2

Auf die beiden Beizschichten, wie in Beispiel 1 beschrieben, wird folgende Emulsionsschicht und Schutzschicht aufgetragen:

### 5 Purpurschicht

Eine grün-sensibilisierte Silberhalogenidemulsion (88,3 % AgBr, 11 % AgCl, 0,7 % AgI) mit einem Purpurfarbstoff der Formel IV (siehe weiter unten) in Form eines Gelatinedispergats wird hergestellt und mit folgenden Begießdaten aufgetragen:

Naßauftrag:  $50 \text{ g/m}^2$   
Silberauftrag:  $0,7 \text{ g AgNO}_3/\text{m}^2$   
Farbstoff IV:  $0,6 \text{ g/m}^2$   
 $\text{AgNO}_3:\text{Gelatine} = 1:1$

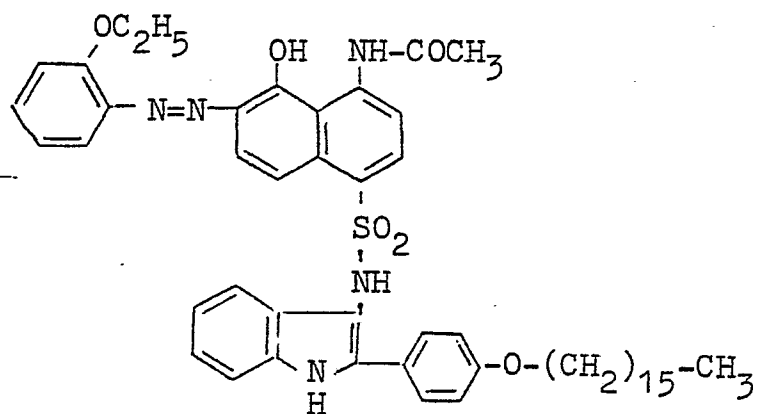
### 15 Schutzschicht

Wie bei Blaugrünschicht in Beispiel 1.

Die Verarbeitung der beiden Aufbauten erfolgt wie in Beispiel 1.

Es ergeben sich folgende Maximaldichten:

20 Beizschicht A = 1,3  
Beizschicht B = 1,48

Verbindung IVBeispiel 3

Auf einem Schichtträger aus mit Polyethylen beschichtetem  
 5 Papier, der mit einer Substratschicht versehen ist, werden  
 zwei Beizschichten folgender Zusammensetzung aufgetragen:

Beizschicht C

- 700 ml einer 7 %igen wässrigen Gelatinelösung  
 200 ml einer polymeren Beize nach DE-AS 2 631 521, Bei-  
 10 spiel 1, 25 %ig  
 12 ml einer 10 %igen wässrigen Saponinlösung

Naßauftrag 110 g/m<sup>2</sup>.

Beizschicht D

Es werden nacheinander die folgenden Teilschichten aufgetragen:

- 5 a) 700 ml Gelatine 7 %  
200 ml Polymerbeize nach DE-AS 2 631 521, Beispiel 1  
12 ml Saponin 10 %  
Naßauftrag 27 g/m<sup>2</sup>
- 10 b) 800 ml Gelatine 7 %  
100 ml Polymerbeize nach DE-AS 2 631 521, Beispiel 1  
12 ml Saponin 10 %  
Naßauftrag 33 g/m<sup>2</sup>
- 15 c) 850 ml Gelatine 7 %  
50 ml Polymerbeize nach DE-AS 2 631 521, Beispiel 1  
12 ml Saponin 10 %  
Naßauftrag 37 g/m<sup>2</sup>
- d) 875 ml Gelatine 7 %  
25 ml Polymerbeize nach DE-AS 2 631 521, Beispiel 1  
12 ml Saponin 10 %  
Naßauftrag 40 g/m<sup>2</sup>

Die Beizschichten werden dann entsprechend Beispiel 1 mit einer Härtungsmittellösung, danach mit einer Strip-pingschicht, dann mit einer Blaugrünemulsion und schließlich mit einer Schutzschicht versehen. Die Verarbeitung erfolgt dann wie in Beispiel 1.

5

Es ergeben sich die folgenden Maximaldichten:

Beizschicht C = 1,10

Beizschicht D = 1,35

Patentansprüche

1. Photographisches Bildempfangselement für Farbdiffusionsverfahren mit einer durch diffusionsfähige Farbstoffe anfärbbaren, auf einem Schichtträger befindlichen Bildempfangsschicht, dadurch gekennzeichnet,  
5 daß die Bildempfangsschicht eine unterschiedliche Farbstoffaufnahmefähigkeit senkrecht zur Schichtebene besitzt, wobei die Farbstoffaufnahmefähigkeit innerhalb des Bildempfangselementes in Diffusionsrichtung  
10 des eindiffundierenden Farbstoffes zunimmt.
2. Photographisches Material für Farbdiffusionsverfahren, enthaltend mindestens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und in dieser oder einer benachbarten Schicht einen Farbstoff oder ein Farbstoffvorläuferprodukt in uniformer Verteilung und ein  
15 Bildempfangselement mit einer anfärbbaren Bildempfangsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Bildempfangsschicht eine unterschiedliche Farbstoffaufnahmefähigkeit senkrecht zur Schichtebene besitzt, wobei die  
20 Farbstoffaufnahmefähigkeit mit wachsendem Abstand von der oder den lichtempfindlichen Schichten zunimmt.
3. Material nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des die Farbstoffaufnahme bewirkenden Beizmittels in dem Bildempfangselement mit wachsendem Abstand von den lichtempfindlichen Schichten  
25 zunimmt.



European Patent  
Office

# EUROPEAN SEARCH REPORT

0040348

Application number

EP 81103336.4

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int. Cl. <sup>3</sup> )
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	
	No relevant documents have been disclosed.		G 03 C 5/54
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl. <sup>3</sup> )
			G 03 C
			CATEGORY OF CITED DOCUMENTS
			X: particularly relevant A: technological background O: non-written disclosure P: intermediate document T: theory or principle underlying the invention E: conflicting application D: document cited in the application L: citation for other reasons
X	The present search report has been drawn up for all claims		&: member of the same patent family, corresponding document
Place of search VIENNA		Date of completion of the search 03-08-1981	Examiner SALTEN