

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 81107181.0

51 Int. Cl.³: G 03 C 5/54
G 03 C 7/00

22 Anmeldetag: 11.09.81

30 Priorität: 24.09.80 DE 3035900

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

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.03.82 Patentblatt 82/13

72 Erfinder: Helling, Günter, Dr.
In der Hildscheid 16
D-5068 Odenthal(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

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

72 Erfinder: Matschke, Günther
Im Hederichsfeld 36
D-5090 Leverkusen 3(DE)

54 Fotografisches Material mit einer temporären Sperrschicht.

57 Temporäre Sperrschichten mit einer verzögerten Durchlässigkeit für Alkali werden hergestellt durch Vergießen einer Dispersion eines vernetzten Copolymerisates der Formel I in einem organischen Lösungsmittel. Solche Sperrschichten werden verwendet in fotografischen Materialien für das Farbdiffusionübertragungsverfahren, z.B. in Kombination mit einer sauren Polymerschicht als sogenanntes Neutralisationssystem.

(-S-)_x (-M-)_y (-V-)_z I

darin bedeuten:

S polymerisierte Einheiten von säuregruppenhaltigen Monomeren

M polymerisierte Einheiten von säuregruppenfreien Monomeren

V polymerisierte Einheiten von Vernetzerverbindungen mit mindestens zwei polymerisierbaren Gruppen

x,y,z die prozentualen Anteile der Monomeren im Copolymerisat:

x 2 bis 15 Mol-%

y 75 bis 97,5 Mol-%

z 0,5 bis 10 Mol-%

EP 0 048 412 A1

AGFA-GEVAERT
AKTIENGESELLSCHAFT
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Hs/bc

Fotografisches Material mit einer temporären Sperrschicht

Die Erfindung betrifft ein fotografisches Material für das Farbdiffusionsübertragungsverfahren mit einer temporären Sperrsicht, die aus einem als Dispersion in einem organischen Lösungsmittel aufgetragenen ver-

5 netzten Mischpolymerisat besteht.

Es ist bekannt, in mehrschichtigen fotografischen Materialien, insbesondere in lichtempfindlichen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien, Zwischenschichten zu verwenden, um die in den verschiedenen

10 Schichten ablaufenden Entwicklungsvorgänge räumlich voneinander getrennt zu halten. Bei derartigen Zwischenschichten handelt es sich in der Regel um für das Entwickleralkali permeable Schichten aus einem hydrophilen Bindemittel, insbesondere Gelatine.

15 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. Solche Schichten werden erst mit einer gewissen Verzögerung für diffundierendes wäßriges Alkali durchlässig. Von besonderer Bedeutung sind solche temporären Sperrsichten in farbfotografischen 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.

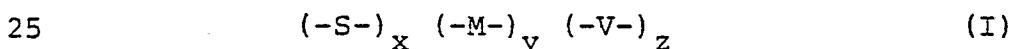
Desweiteren werden Hilfsschichten mit einer temporären Sperrwirkung gegenüber wäßrigem Alkali in Kombination mit einer ein saures Polymer enthaltenden Schicht in Form eines sogenannten Neutralisationssystems verwendet. Durch die saure Polymerschicht wird nach Ablauf der erforderlichen Entwicklungszeit der pH-Wert in dem zu entwickelnden farbfotografischen Material auf einen niedrigen Wert abgesenkt, bei dem die Entwicklung wirkungsvoll unterbrochen wird. Durch die temporäre Sperrsicht wird eine gewisse Verzögerung der pH-Absenkung bewirkt, so daß die Entwicklung nicht vorzeitig abgebrochen wird. Die Verwendung von temporären Sperrsichten 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 DE-OS 2 716 505.

Bei Verwendung von nicht-diffundierenden farbgebenden Verbindungen, die erst als Folge der Entwicklung diffundierende Farbstoffe bildmäßig in Freiheit setzen, ist es für die Erzielung einer ausreichenden Farbdichte in dem Übertragungsbild besonders wichtig, daß der anfängliche, für die Entwicklung erforderliche hohe pH-Wert für eine bestimmte Zeit nahezu unverändert beibehalten wird und anschließend möglichst rasch soweit abgesenkt wird, daß die Entwicklung des Silberhalogenids abgeschlossen wird und eine Nachdiffusion diffusionsfähiger Farbstoffe wirksam unterbunden wird. Sperrsichten mit einem derartigen temporären Sperrverhalten sind beispielsweise bekannt aus DE-OS 2 716 505 und Research Disclosure Nr. 18 452 (August 1979). Bei Verwendung der temporären Sperrsicht der DE-OS 2 716 505, die als wäßrige Dispersion (Latex) auf die aus organischem Lösungsmittel vergossene saure Polymerbeschichtung aufgetragen wird und an sich das gewünschte Sperrverhalten mit einer Aktivierungsenergie für die Durchdringung durch wäßrige alkalische Lösungen von größer als 18 kcal pro Mol aufweist, besteht ein bisher noch nicht befriedigend gelöstes Problem darin, daß sie auf jener nur eine unbefriedigende Schichtqualität liefert. Dies kann beispielsweise dadurch behoben werden, daß zwischen ihr und der sauren Polymerbeschichtung eine weitere, aus organischer Lösung aufgebrachte temporäre Sperrsicht mit einer Aktivierungsenergie für die Durchdringung durch wäßrige alkalische Lösungen von weniger als 18 kcal pro Mol angeordnet wird. Die temporäre Sperrsicht gemäß Research Disclosure Nr. 18 452 wird demgegenüber

aus organischer Phase vergossen, so daß hinsichtlich der Haftung auf der sauren Polymerschicht keine Probleme entstehen. Jedoch ist hierbei, um das gewünschte Sperrverhalten zu erzielen, die Zumischung einer zweiten 5 Polymerkomponente erforderlich.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe besteht darin, ein fotografisches Material für das Farbdiffusionsübertragungsverfahren anzugeben mit einer aus organischer Phase aufgetragenen temporären Sperrsicht, die das gewünschte temporäre Sperrverhalten aufweist (Beibehaltung eines hohen pH-Wertes für eine bestimmte Zeit; danach rasche Absenkung des pH-Wertes) und dabei einfach zusammengesetzt ist. Solche Sperrsichten können erfindungsgemäß mit vernetzten Polymeren der nachstehend 10 angegebenen Zusammensetzung hergestellt werden, die in Form ihrer Dispersion in einem organischen Lösungsmittel 15 aufgetragen werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein fotografisches Material für das Farbdiffusionsübertragungsverfahren mit mindestens 20 einer zwischen zwei für Alkali permeablen Schichten angeordneten temporären Sperrsicht, dadurch gekennzeichnet, daß die temporäre Sperrsicht aus einem als Dispersion in einem organischen Lösungsmittel aufgetragenen Mischpolymerisat der folgenden Formel besteht:



worin bedeuten:

S polymerisierte Einheiten von mindestens einem
säuregruppenhaltigen Monomer mit einem copoly-
merisierbaren ethylenisch ungesättigten Rest;
M polymerisierte Einheiten von mindestens einem
5 säuregruppenfreien Monomer mit einem copolymeri-
sierbaren ethylenisch ungesättigten Rest;
V polymerisierte Einheiten von mindestens einem
10 Monomer mit mindestens zwei copolymerisierbaren
ethylenisch ungesättigten Resten. Dieses Monomer
wird im folgenden auch als Vernetzerverbindung
bezeichnet;
x,y,z die prozentualen Anteile der polymerisierten
Monomeren im Mischpolymerisat (in Mol-%) und
zwar im einzelnen:
15 x 2 bis 15 Mol-%
y 75 bis 97,5 Mol-%
z 0,5 bis 10 Mol-%

Beispiele für Monomere S sind Acrylsäure, Methacrylsäure,
Crotonsäure, Vinylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure,
20 Acrylamidoglykolsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propansul-
fonsäure, Sulfoethylacrylat, Vinylphosphonsäure, Vinyl-
sulfonsäure.

Beispiele für Monomere M sind Verbindungen, die eine
einige additionspolymerisierbare ethylenische Doppel-
25 bindung aufweisen, wie Acrylate, Acrylamide, Methacry-
late, Methacrylamide, Allylverbindungen, Vinylester,
Vinylether, Crotonate, Styrole, (Meth-)acrylnitril.
Beispiele für Acrylate sind Alkylacrylate wie Methyl-
acrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat,

Amylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Octylacrylat, tert.-Octylacrylat, Chlorethylacrylat, 2,2-Dimethylhydroxypropylacrylat, 5-Hydroxypentylacrylat, Trimethylolpropanmonoacrylat, Pentaerythritmonoacrylat, Glycidylacrylat,
5 ferner Benzylacrylat, Methoxybenzylacrylat, Furfuryl-
acrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat und Arylacrylate wie
Phenylacrylat. Beispiele für Methacrylate sind Alkyl-
methacrylate wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat,
Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Butylmetha-
crylat, Amylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Octyl-
methacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat, 5-Hydroxy-
pentylmethacrylat, 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropyl-
methacrylat, Trimethylolpropanmonomethacrylat, Penta-
erythritmonomethacrylat, Glycidylmethacrylat, ferner
15 Cyclohexylmethacrylat, Benzylmethacrylat, Chlorben-
zylmethacrylat, Furfurylmethacrylat und Tetrahydro-
furfurylmethacrylat, sowie Arylmethacrylate wie Phe-
nylmethacrylat, Cresylmethacrylat und Naphthylmetha-
crylat. Beispiele für Acrylamide sind Acrylamid selbst
20 oder N-Mono-alkyl- oder N,N-Dialkyl-acrylamide, in
denen die Alkylgruppe(n) z.B. (eine) Methyl-, Ethyl-,
Propyl-, Butyl-, t-Butyl-, Heptyl-, Octyl-, Cyclohexyl-,
Benzyl- oder Pentylgruppe(n) ist (sind), z.B. Dime-
thylacrylamid, N,N-Dibutylacrylamid, Hydroxyethyl-
25 acrylamid, N-Monoarylacrylamide, in denen die Aryl-
gruppe z.B. eine Phenyl-, Toly1- oder Naphthylgruppe
ist und N-Hydroxyarylacrylamide wie Hydroxyphenyl-
acrylamid und gemischte N-Alkyl-N-arylacrylamide,
z.B. N-Methyl-N-phenylacrylamid. Beispiele für
30 Methacrylamide sind Methacrylamid selbst oder N-

Monoalkyl- oder N,N-Dialkylmethacrylamide, deren Alkylgruppe(n) beispielsweise (eine) Methyl-, Ethyl-, t-Butyl-, 2-Ethylhexylgruppe(n) sind, z.B. Methylmethacrylamid, Hydroxyethylmethacrylamid, Dimethylmethacrylamid, Dibutylmethacrylamid sowie Cyclohexylmethacrylamid, N-Arylmethacrylamide, in denen die Arylgruppe beispielsweise eine Phenylgruppe ist, ferner N-Hydroxyethyl-N-methylmethacrylamid, N-Methyl-N-phenylmethacrylamid und N-Ethyl-N-phenylmethacrylamid. Beispiele für Allylverbindungen sind Allylester wie Allylacetat, Allylcaproat, Allylcaprylat, Allylacetoacetat, Allyllaurat, Allylpalmitat, Allylstearat, Allylbenzoat und Allyllactat sowie Allylcyanid und Allyloxyethanol. Beispiele für Vinylether sind Alkylvinylether, wie Hexylvinylether, Octylvinylether, Decylvinylether, 2-Ethylhexyl-vinylether, Methoxyethyl-vinylether, Ethoxyethylvinylether, Chlorehethylvinylether, 1-Methyl-2,2-dimethylpropylvinylether, 2-Ethylbutyl-vinylether, Hydroxyethyl-vinylether, Vinylmethylether, Diethylenglycolvinylether, Dimethylaminoethyl-vinylether, Butylaminoethyl-vinylether, Diethylaminoethyl-vinylether, Benzylvinylether und Tetrahydrofurfurylvinylether; Vinylarylether wie Vinylphenylether, Vinyltolyl-ether, Vinylchlorphenylether, Vinyl-2,4-dichlorphenylether, Vinylnaphthylether und Vinylanthranylether. Beispiele für Vinylester sind Vinylacetat, Vinylbutyrate, Vinylisobutyrate, Vinyltrimethylacetate, Vinylvalerate, Vinylcaproate, Vinylchloracetate, Vinyldiacetate, Vinylmethoxyacetate, Vinylbutoxyacetate, Vinylphenylacetate, Vinylacetatoacetate, Vinyllactate,

vinylpropionat, Vinyl- β -phenylbutyrat, Vinylbenzoat, Vinylsalicylat, Vinylchlorbenzoat, Vinyltetrachlorbenzoat und Vinylnaphthoat. Beispiele für Styrole sind Styrol selbst, ferner Alkylstyrole, z.B. p-Methyl-styrol, o-Methylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, Trimethylstyrol, p-Butylstyrol, p-Hexylstyrol, α -Methylstyrol, Decylstyrol, Chlormethylstyrol, Trifluormethylstyrol, Ethoxymethylstyrol und Acetoxy-methylstyrol; Alkoxy styrole wie p-Methoxystyrol, 4-Methoxy-3-methylstyrol und Dimethoxystyrol; sowie Halogenstyrole, z.B. p-Chlorstyrol, Tetrachlorstyrol, Pentachlorstyrol, p-Bromstyrol, 2,4-Dibromstyrol, Fluorstyrol, Iodstyrol, Trifluorstyrol, 2-Brom-4-trifluormethylstyrol und 4-Fluor-3-trifluormethylstyrol.

Bevorzugte Vernetzerverbindungen (Monomere V) entsprechen der Formel (II):



worin bedeuten:

- 20 n eine ganze Zahl größer als 1, vorzugsweise 2, 3 oder 4;
- 1 R einen n-bindigen organischen Rest und
- 2 R ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest;
- 1 R kann beispielsweise einen 2- oder mehrbindigen
- 25 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 Thio-
etherschwefelatomen sowie Kombinationen der er-
wähnten Gruppen und Atome aufgebaut ist. R¹ kann
5 beispielsweise sein eine Methylen-, Ethylen-,
Trimethylen-, Phenyl-, Phenylendioxycarbonyl-,
4,4'-Isopropylidenbisphenylenoxycarbonyl-, Methy-
lenoxycarbonyl-, Ethylen-dioxycarbonyl-, 1,2,3-
10 Propan-tri-yl-tris-(oxycarbonyl)-, Cyclohexylen-
bis(methylenoxycarbonyl)-, Ethylen-bis(oxyethylen-
oxycarbonyl)- oder Ethylentrioxycarbonylgruppe.

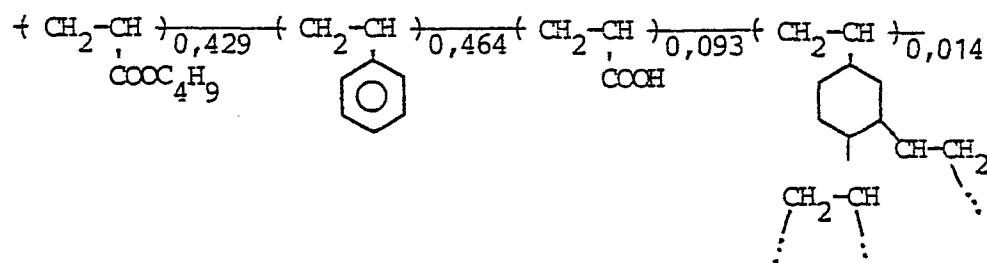
Geeignete Vernetzerverbindungen (Monomere V) sind bei-
spielsweise:

Divinylbenzol; Allylacrylat; Allylmethacrylat; N-
15 Allylmethacrylamid; 4,4'-Isopropylidendiphenyldiacry-
lat; 1,3-Butylendiacrylat; 1,3-Butylendimethacrylat; 1,4-
Cyclohexylendimethylendimethacrylat; Diethylenglykol-
dimethacrylat; Diisopropylenglykoldimethacrylat; Ethy-
lendiacrylat; Ethylendimethacrylat; Ethylenetriacrylat;
20 1,6-Diacrylamidohexan; 1,6-Hexamethylendiacrylat; 1,6-
Hexamethylendimethacrylat; N,N'-Methylenbisacrylamid;
Neopentylglykoldimethacrylat; Tetraethylenglykoldimetha-
crylat; Tetramethylendiacrylat; Tetramethylendimethacry-
lat; 2,2,2-Trichlorethylendimethacrylat; Triethylen-
25 glykoldiacrylat; Triethylenglykoldimethacrylat; Ethyl-
idyntrimethacrylat; 1,2,3-Propantriyltriacrylat; Vi-
nylmethacrylat; 1,2,4-Trivinylcyclohexan, Tetraallyloxy-
ethan.

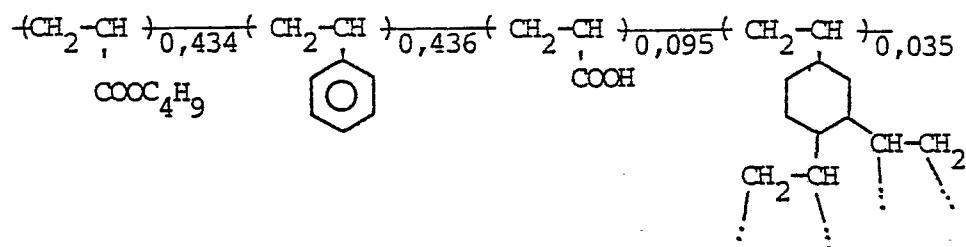
Besonders vorteilhafte Vernetzerverbindungen sind Tri-vinylcyclohexan, Divinylbenzol, Tetraallyloxyethan, 1,4-Butylendimethacrylat. Auch können nebeneinander zwei oder mehrere der genannten Monomere V für die Herstellung der erfahrungsgemäßen Mischpolymerivate verwendet werden.

Einige für die Erfindung typische Mischpolymerisate sind im folgenden aufgeführt (Mischpolymerisate 1 bis 4):

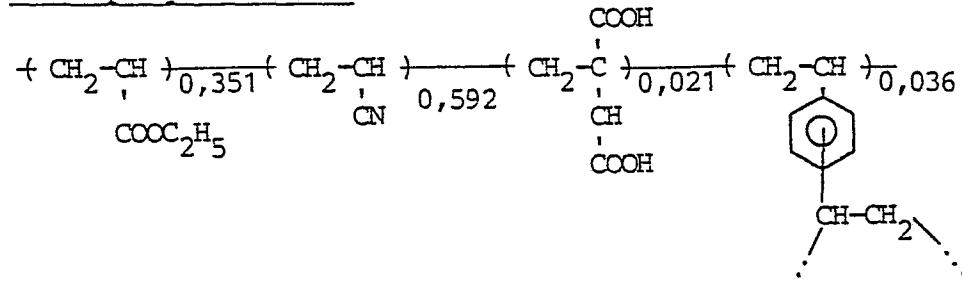
10 Mischpolymerisat 1



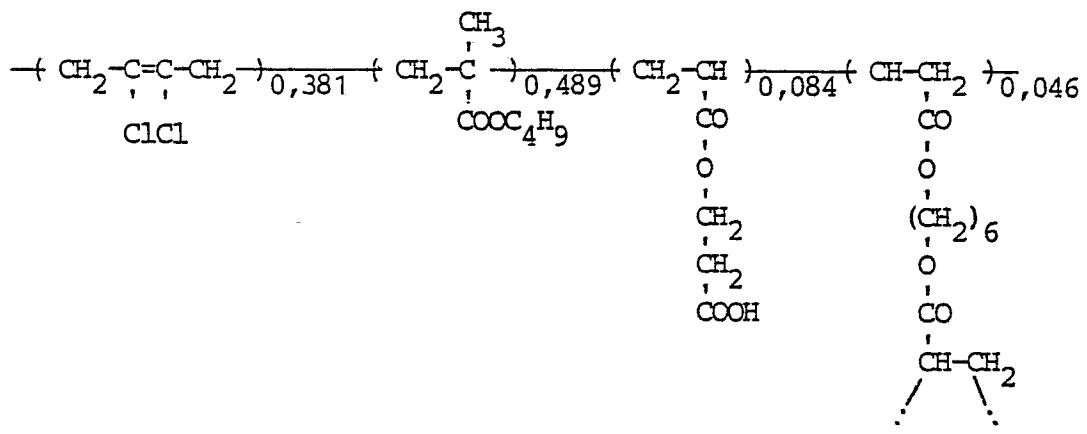
Mischpolymerisat 2



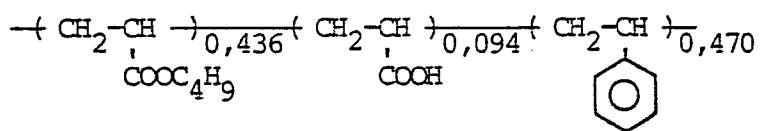
Mischpolymerisat 3



Mischpolymerisat 4



Mischpolymerisat 5 (nicht erfindungsgemäß; Vergleich)



Die erfindungsgemäß verwendeten Polymeren lassen sich nach üblichen Emulsions-Polymerisations-Verfahren herstellen, beispielsweise durch Emulsionspolymerisation eines ethylenisch ungesättigten Monomers S mit einem mehrfach ungesättigten Monomer V (Vernetzerverbindung) und einem mono-ethylenisch ungesättigten Monomer M zweckmäßig in Gegenwart einer anionischen oberflächenaktiven Verbindung beispielsweise Natriumlaurylsulfat oder in Gegenwart des Natriumsalzes eines sulfonierten

Kondensates eines Alkylphenol-Ethylenoxid-Kondensates (z.B. Alipal, Hersteller General Dyestuff Corp., USA) und dergleichen sowie zweckmäßig in Gegenwart eines Radikalbildners oder Radikalinitiators, beispielsweise in Gegenwart eines freie Radikale bildenden Initiators vom Redoxtyp, z.B. in Gegenwart von Kaliumpersulfat-Natriummetabisulfit; 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.

10

Die Isolierung der Mischpolymerisate aus der wäßrigen Dispersion kann in üblicher Weise durch Flock- und anschließende Filtrierprozesse oder durch Eindampfen der Dispersion erfolgen. Die Flockung kann z.B. durch Zusatz von Säuren, Salzen, mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln oder durch Gefrierkoagulation erfolgen. Dabei scheidet sich das Mischpolymerisat als separate Phase ab und kann abgetrennt und getrocknet werden.

15

Erfnungsgemäß werden die so hergestellten Mischpolymerisate in Form ihrer Dispersion in organischen Lösungsmitteln aufgetragen um temporäre Sperrsichten zu bilden. Die Herstellung derartiger Dispersionen erfolgt in einfacher Weise durch Mischen der Mischpolymerisate mit organischen Lösungsmitteln, wobei bevorzugt Lösungsmittel mit einer quellenden Wirkung für das Mischpolymerisat verwendet werden. Derartige Lösungsmittel können einzeln oder aber auch als Gemisch mehrerer Lösungsmittel verwendet werden, wobei die Auswahl geeigneter Lösungsmittel von der Zu-

20

25

sammensetzung der Mischpolymerivate abhängt. Häufig sind polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Aceton, Methylethyketon, Tetrahydrofuran, Dioxan, geeignet. Bei der Redispersierung der 5 erfindungsgemäßen Mischpolymerivate entstehen organische Dispersionen mit teilchenförmigem Charakter. Dies ist offenbar für die Erzielung des gewünschten Sperrverhaltens von entscheidender Bedeutung. Nicht vernetzte Mischpolymerivate, die in den organischen 10 Lösungsmitteln zu einer klaren Lösung gelöst werden, lassen sich überraschenderweise nicht zu brauchbaren temporären Sperrsichten verarbeiten. Die Teilchengröße der erfindungsgemäßen Mischpolymerivate in den organischen Dispersionen liegt im allgemeinen zwischen 15 40 und 500nm.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen temporären Sperrsichten werden erfindungsgemäß die zuvor beschriebenen vernetzten Mischpolymerivate in Form ihrer Dispersion in den genannten organischen Lösungsmitteln 20 vergossen, wobei sie zu klaren Schichten aufzrocknen. Die Dicke der erfindungsgemäßen temporären Sperrsichten richtet sich nach dem gewünschten Sperrverhalten, insbesondere der Sperrzeit, das ist in etwa die Zeitspanne, während der der für die Entwicklung erforderlichen 25 hohen pH-Wert nahezu unverändert beibehalten bleibt. Im allgemeinen liegt die Dicke der erfindungsgemäßen temporären Sperrsichten zwischen 0,5 und 10µm.

Es zeigt sich, daß die so hergestellten temporären Sperrsichten 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 erfundungsgemäßen temporären Sperrsichten weisen darüber hinaus die gewünschte temporäre Sperrwirkung für wässriges Alkali auf, wobei der Temperaturgradient der Sperrwirkung gegen wässriges Alkali durch Änderung des Monomerenverhältnisses und des Vernetzungsgrades in weiten Grenzen gezielt eingestellt werden kann.
- 10 Zur Ermittlung geeigneter temporärer Sperrsichten 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 Sperrsicht als Dispersion in einem organischen Lösungsmittel aufgetragen und ebenfalls getrocknet. Dieses so erhaltene Prüfblatt wird sodann mit einer unbeschichteten transparenten Polyethylenterephthalatfolie als Deckblatt über zwei seitlich angebrachte Abstandsstreifen von $130\mu\text{m}$ 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 volliger 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 Sperrsicht ermitteln. Ein Maß für den erforderlichen Temperaturgradienten ist die sogenannte Aktivierungsenergie Ea. 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 10 sind unter Verwendung der folgenden Gleichung:

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

Sperrsichten mit einem günstigen temporären Sperrverhalten weisen eine Aktivierungsenergie zwischen 15 und 30 kcal pro Mol auf.

Die erfindungsgemäße temporäre Sperrsicht kann in farbfotografischen Materialien in mehrfacher Hinsicht verwendet werden. Sie kann beispielsweise eingesetzt werden zwischen zwei lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten, um bei der Entwicklung eine zeitliche Differenzierung des Entwicklungsvorganges in den beiden Silberhalogenidemulsionsschichten zu erreichen. Diese Ausführungsform kommt beispielsweise besonders dann in Betracht, wenn sogenannte Entwicklerfarbstoffe als farbgebende Verbindungen 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 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 Diffusion durch nicht zugeordnete Silberhalogenidemulsionsschichten, deren Entwicklung noch nicht abgeschlossen ist, zu reagieren und dort ebenfalls festgelegt zu werden, was zu einer Verschiebung des Farbgleichgewichts im Übertragsbild führt. Mit Hilfe der erfindungsgemäßen temporären Sperrsichten 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

nicht immobilisierten Farbstoffentwickler liegen, im wesentlichen bereits abgeschlossen ist.

Weiterhin können derartige temporäre Sperrsichten 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.

Eine weitere erfindungsgemäß besonders bevorzugte Verwendung der temporären Sperrsichten betrifft die

10 Kombination mit sogenannten sauren Polymerschichten unter Ausbildung eines kombinierten Neutralisationssystems. Ein solches kombiniertes Neutralisations-

system kann beispielsweise auf einem gesonderten

15 Bildempfangsblatt für das Farbdiffusionsübertragungsverfahren angeordnet sein, wenn nach der Entwicklung eine Trennung von Bildempfangsblatt und lichtempfindlichem Material vorgesehen ist. Ein solches Bildempfangsblatt weist beispielsweise auf einem

20 Schichtträger, der transparent oder opak sein kann, neben dem kombinierten Neutralisationssystem aus saurer Polymerschicht und erfindungsgemäßer temporärer

Sperrsicht eine Bildempfangsschicht auf. Vorzugsweise ist das kombinierte Neutralisationssystem zwi-

25 schen Schichtträger und Bildempfangsschicht angeordnet und zwar in der Weise, daß die erfindungsgemäß temporäre Sperrsicht der Bildempfangsschicht zugekehrt ist. Naturgemäß weist ein solches Bild-

empfangsblatt selbst keine lichtempfindlichen Schichten auf.

Die bevorzugte und hauptsächliche Anwendung der erfundungsgemäßen temporären Sperrsicht liegt jedoch in der Verwendung in Farbdiffusionsübertragungsmaterialien vom integralen Typ, d.h. in sogenannten 5 Monoblattmaterialien, bei denen eine Trennung von Bildempfangselement und lichtempfindlichem Element nicht vorgesehen ist. Ein solches farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial weist beispielsweise folgende Schichtelemente auf:

- 10 1) einen transparenten Schichtträger,
- 2) eine Bildempfangsschicht,
- 3) eine opake reflektierende Schicht (Bildhintergrundschicht),
- 4) ein lichtempfindliches Element mit mindestens 15 einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und mindestens einer dieser zugeordneten farbgebenden Verbindung,
- 5) eine Bremsschicht (temporäre Sperrsicht),
- 6) eine saure Polymerschicht,
- 20 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)

- 5 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 10 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 15 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

- 20 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.

- 25 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 erfundungsgemäße Sperrsicht (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 polymere Verbindungen mit Säuregruppen, vorzugsweise Sulfo- oder Carboxylgruppen enthält. Diese sauren 10 Gruppen reagieren mit den Kationen der Verarbeitungsflüssigkeit unter Salzbildung und erniedrigen hierbei deren pH-Wert. Selbstverständlich sind die polymeren 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. Cellulosedicarbonsäurehalbester mit freier Carboxylgruppe, wie Cellulose-acetathydrogenphthalat, Celluloseacetathydrogen-glutarat, Ethylcelluloseacetathydrogensuccinat, Celluloseacetathydrogensuccinathydrogenphthalat, 25 Ether und Ester von Cellulose, die mit weiteren Dicarbonsäureanhydriden oder mit Sulfonsäureanhydriden, beispielsweise mit o-Sulfobenzoesäureanhydrid modifiziert sind, Carboxymethylcellulose, ferner Polystyrolsulfonsäure, Polyvinylhydrogenphthalat, 30 Polyvinylacetathydrogenphthalat, Polyacrylsäure, gegebenenfalls teilweise verestert, 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 Polymer- schichten können aus organischer Lösung oder in Form wässriger Dispersionen 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 zuordnet 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 farbgebenden 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 zugeordneten Silberhalogenidemulsionsschicht im wesentlichen übereinstimmen wird. Günstig für die Erzielung einer möglichst hohen Empfindlichkeit ist es dann jedoch, 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 Bildfarbstoffes verschieden ist ("verschobene Bildfarbstoffe" - US 3 854 945).

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

im allgemeinen in dem lichtempfindlichen Element Trennschichten vorhanden, die die Diffusion der Entwickleroxidationsprodukte in andere, nicht zugeordnete Schichten wirksam unterbinden. Diese

5 Trennschichten können z.B. geeignete Substanzen enthalten, die mit den Entwickleroxidationsprodukten reagieren, beispielsweise nicht diffundierende Hydrochinonderivate oder, falls es sich bei der Entwicklerverbindung um eine Farbentwicklerverbindung
10 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

15 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.

20 Farbgebende Verbindungen, die a priori diffusionsfähig sind, sind beispielsweise bekannt aus DE-PS 1 036 640, DE-PS 1 111 936 und DE-PS 1 196 075. Die dort beschriebenen sogenannten Farbstoffentwickler enthalten im gleichen Molekül einen Farbstoffrest und
25 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 Farbstoffvorläuferprodukte bildmäßig abgespalten und auf eine Bildempfangsschicht übertragen werden. Derartige nicht diffundierende farbgebende Verbindungen sind beispielweise 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 ersten 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 Silbersalzdiffusionsverfahren (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 Pigmentschichten 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.

20

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, verwendet werden. Die Farbstoffbeizmittel sind in der Empfangsschicht in einem der üblichen hydrophilen Bindemittel dispergiert, z.B. in Gelatine, Polyvinylpyrrolidon, ganz oder partiell hydrolysierten Celluloseestern.

5 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

10 15 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 Guanylhydrazone derivate von Alkyl-vinylketonpolymerisaten, wie beispielsweise beschrieben

20 in der US 2 882 156 oder Guanylhydrazone derivate von Acyl-styrol-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.

Beispiele 1 bis 5

(Herstellung der Mischpolymerisate 1 bis 5)

Mischpolymerisat 1

Unter Durchleiten von Stickstoff wird eine Lösung aus
5 1 kg Wasser, 80 g einer 10 %igen Alkyldiphenylether-
disulfonat-Lösung und 4 g Kaliumperoxodisulfat auf 60°C
erwärm. Dazu tropft man gleichzeitig eine Mischung
aus 196 g Butylacrylat, 24 g Acrylsäure, 8 g 1,2,4-
10 Trivinylcyclohexan, 172 g Styrol und einer Lösung aus
4 g Natriummetabisulfit in 50 g Wasser innerhalb von
3 Stunden zu. Nach weiteren 4 Stunden Rühren bei 60°C
erhält man einen Latex mit einem Feststoffanteil von
12,2 %.

Der erhaltene Latex wird mit 200 g konzentrierter Salzsäure versetzt. Das dabei ausgefallene Mischpolymerisat wird abfiltriert, getrocknet und in 4 kg Methyl-15 ethylketon redispergiert. Geringe nicht redispergierte Anteile werden durch Filtration aus der organischen Dispersion entfernt.

20 Mischpolymerisat 2

Die Herstellung erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben.
Als Monomer wird ein Gemisch aus 196 g Butylacrylat,
24 g Acrylsäure, 200 g Styrol und 20 g Trivinylcyclo-
hexan eingesetzt.

Mischpolymerisat 3

Die Herstellung erfolgt nach der in Beispiel 1 angegebenen Vorschrift. Es wird ein Monomergemisch aus 15 g Itaconsäure, 25 g Divinylbenzol, 170 g Acrylnitril und 5 190 g Ethylacrylat eingesetzt.

Mischpolymerisat 4

Die Herstellung wird nach der in Beispiel 1 angegebenen Methode durchgeführt. Es wird ein Monomergemisch aus 35 g Carboxyethylacrylat, 30 g Hexandioldiacrylat, 135 g 10 2,3-Dichlorbutadien und 200 g Butylmethacrylat eingesetzt.

Mischpolymerisat 5

(nicht erfindungsgemäß)

Die Herstellung wird nach Beispiel 1 unter Verwendung 15 eines Monomergemisches aus 200 g Butylacrylat, 24,4 g Acrylsäure und 175,5 g Styrol durchgeführt.

Beispiel 6

Auf einen Schichtträger aus Polyethylenterephthalat wurde aus methanolischer Lösung ein Copolymer aus 70 20 Gew.-Teilen Acrylsäure und 30 Gew.-Teilen Butylacrylat mit einem Auftrag von 15 g/m^2 vergossen.

Darauf wurde das erfindungsgemäße Mischpolymerisat 2 als Dispersion in Methylmethyleketon mit einem Auftrag von

6,5 g/m² vergossen.

Auf das so hergestellte Prüfblatt A wurde ein Tropfen von 10µl 1n KOH aufgebracht, eine pH-Oberflächenelektrode (Fa. Ingold; Typ HA 403) aufgesetzt und die pH-5 Abfallkurve über einen angeschlossenen x/y-Schreiber registriert (Fig. 1, Kurve 1). Die Kurve zeigt nach einer Sperrzeit von 2 Minuten einen scharfen Knick und fällt danach steil ab.

Vergleichsbeispiel

10 Gießt man, wie oben beschrieben, das unvernetzte Mischpolymerisat 5, das abgesehen von dem fehlenden Monomer V nahezu das gleiche Monomerverhältnis aufweist wie das obige Mischpolymerisat 2, auf die saure Polymerschicht auf und registriert den pH-Abfall unter den gleichen 15 Meßbedingungen, so erhält man eine wesentlich flachere pH-Abfallkurve, keine ausgeprägte Sperrzeit und keinen scharfen Knick (Fig. 1, Kurve 3).

Deckblätter mit solch flachem pH-Abfall liefern bei Verarbeitung mit integralen lichtempfindlichen Elementen, wie sie z.B. entsprechend DE-OS 2 652 464, Beispiel 19 als Sofortbildmaterialien Verwendung finden, Farbbilder mit wesentlich höheren Minimaldichten, d.h. einen höheren Farbschleier in den Bildweißen, der die Bildqualität erheblich beeinträchtigt.

Beispiel 7

Zur Erzielung höherer Sperrzeiten verwendet man beispielweise Mischpolymerisate mit einem geringeren Vernetzungsgrad, wobei das Monomerenverhältnis M/S 5 beibehalten werden kann.

Stellt man sich, wie in Beispiel 1 beschrieben, eine Sperrsicht her, die aus dem schwächer vernetzten Mischpolymerisat 1 besteht, und gießt diese direkt auf die saure Polymerschicht, so erhält man schon mit we sentlich geringeren Schichtdicken Sperrsichten mit 10 wesentlich höherer Sperrzeit. So ergibt eine Schichtdicke von $1,4 \text{ g/m}^2$ eine Sperrzeit von 8,2 Minuten (Fig. 1, Kurve 2).

Beispiel 8

15 Analoges Sperrverhalten gegenüber Alkali zeigen Schichten mit dem als Dispersion in einem organischen Lösungsmittel vergossenen Mischpolymerisat 3. Gießt man das Mischpolymerisat 3 in einer Stärke von $3,5 \text{ g/m}^2$ auf eine saure Polymerschicht gemäß Beispiel 6 auf und prüft in 20 der vorbeschriebenen Weise die Sperrwirkung dieser Schicht mit 1n KOH unter Verwendung einer pH-Ober flächenelektrode, so findet man eine Sperrzeit von 4,2 Minuten und einen steilen pH-Abfall (Fig. 1, Kurve 4).

Beispiel 9

A)
25 Der lichtempfindliche Teil A einer fotografischen Film-

einheit wurde hergestellt, indem auf einen transparenten Träger aus Polyesterfolie 150 μ m dick folgende Schichten nacheinander aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich dabei jeweils auf 1 m². Strukturformeln der Verbindungen I bis IV siehe Anhang.

5 1. Beizschicht aus

10 2,7 g einer polymeren Beize aus Copoly-(Styrol - N,N-dimethyl-N-benzyl-methacrylamidobenzylammoniumchlorid. - Divinylbenzol), Molverhältnis 49/49/2; 2,7 g Gelatine.

2. Weiße Pigmentschicht aus

18 g Titandioxid; 2,6 g Gelatine.

3. Schwarze Pigmentschicht aus

1,9 g Ruß; 2,1 g Gelatine.

15 4. Blaugrünfarbstoffschicht aus

0,35 g der Verbindung I; 0,35 g Gelatine.

5. Rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsions-
schicht mit einer unverschleierten, direkt
positiv arbeitenden Silberchloridbromidemul-
sion aus

- 1,08 g Silber (0,01 Mol); 1,42 g Gelatine; 0,19 g sec-Octadecylhydrochinonsulfosäure-Kaliumsalz; 0,025 mg 1-p-Formylhydrazinophenyl-3-phenyl-2-thioharnstoff; 0,25 mg 2-Mercapto-5-sulfobenzimidazol.
- 5
6. Zwischenschicht aus
- 0,5 g 2-Acetyl-5-sec.-octadecyl-hydrochinon; 0,75 g Gelatine.
7. Purpurfarbstoffschicht aus
- 10 0,45 g der Verbindung II; 0,45 g Gelatine.
8. Grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsions-
schicht mit einer unverschleierten, direkt
positiv arbeitenden Silberchloridbromidemul-
sion aus
- 15 1,08 g Silber; 1,42 g Gelatine; 0,19 g sec.-
Octadecylhydrochinonsulfosäure-Kaliumsalz;
0,03 mg 1-p-Formylhydrazinophenyl-3-phenyl-2-thio-
harnstoff; 0,25 mg 2-Mercapto-5-sulfobenzimidazol.
9. Zwischenschicht identisch mit Schicht Nr. 6.
- 20 10. Gelbfarbstoffschicht aus
- 0,62 g der Verbindung III; 0,62 g Gelatine.

11. Blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht mit einer unverschleierten direkt positiv arbeitenden Silberchloridbromidemulsion aus

5 1,08 g Silber; 1,42 g Gelatine; 0,08 mg 1-p-Formyl-hydrizinophenyl-3-phenyl-2-thioharnstoff; 0,19 g sec.-Octadecylhydrochinonsulfonsäure-Kaliumsalz; 0,125 mg 2-Mercapto-5-sulfobenzimidazol.

12. Schutzschicht aus

0,6 g Gelatine.

- 10 13. Härteschicht aus

0,06 g des Härtungsmittels Verb. IV; 0,6 g Gelatine.

B)

Das Abdeckblatt B mit dem Neutralisationselement, bestehend aus einer sauren Polymerschicht und einer erfundungsgemäßen temporären Sperrsicht, wurde hergestellt, indem auf einen transparenten Träger aus 100µm dicker Polyesterfolie nacheinander folgende 2 Schichten aufgetragen wurden:

1. Neutralisationsschicht aus 17 g Mischpolymerisat aus 70 Teilen Acrylsäure und 30 Teilen Acrylsäurebutylester (vgl. FR 2 290 699).

- 20 2. Temporäre Sperrsicht aus 0,9 g des Mischpolymerisats 1, dispergiert in Methylmethyleketon.

C)

Zum Vergleich wurde ein Abdeckblatt C verwendet, das an-
stelle des Mischpolymerisats 1 als temporäre Sperrsicht
das unvernetzte Mischpolymerisat 5 in einer Auftragsstär-
ke von 0,7 g/m² enthielt.

Jeweils ein Blatt des lichtempfindlichen Teils A und
des Abdeckblatts B sowie des Vergleichs-Abdeckblattes C
wurden über zwei seitlich angebrachte Abstandsstreifen
von 100µm Dicke miteinander schichtseitig in Verbindung
gebracht, wobei an einem Ende ein Beutel mit Entwickler-
paste und am anderen Ende eine Falle für überschüssigen
Entwickler angebracht wurden. Der so gebildete Set
wurde durch eine Belichtungsvorlage (Graukeil und
Farbauszüge) belichtet, anschließend durch ein Quetsch-
walzenpaar geführt, wobei sich die Entwicklerpaste zwi-
schen lichtempfindlichem Teil und Abdeckblatt verteilte.
Die Entwicklerpaste hatte folgende Zusammensetzung:

743	g	H ₂ O
160	g	Ruß "Printex 200" (Fa. Degussa)
20	1,6	g Na ₂ SO ₃ sicc.
	2,75	g 5-Mercaptobenztriazol
	8,4	g 2,2-Hydroxymethyl-methyl-phenidon
	0,3	g tert.-Butylhydrochinon
	0,2	g Methylhydrochinon
25	1,0	g Cyclohexanol
	40	g Carboxymethylcellulose
	47	g KOH
	5,2	g Kaliumfluorid

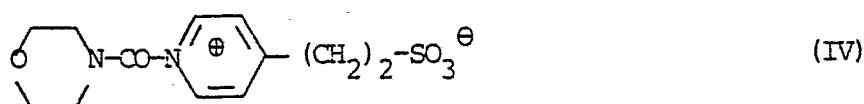
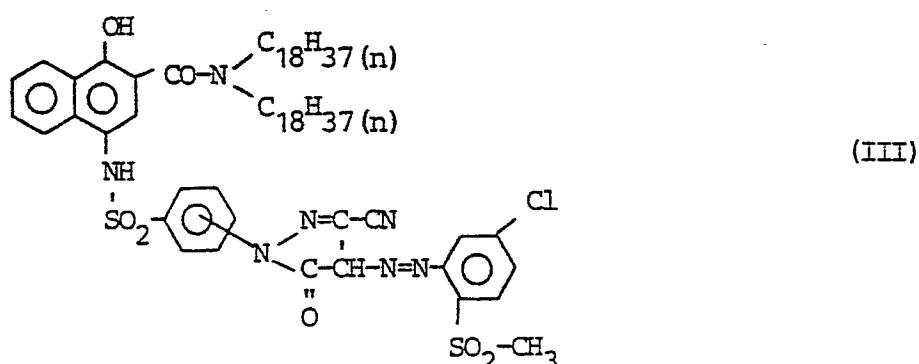
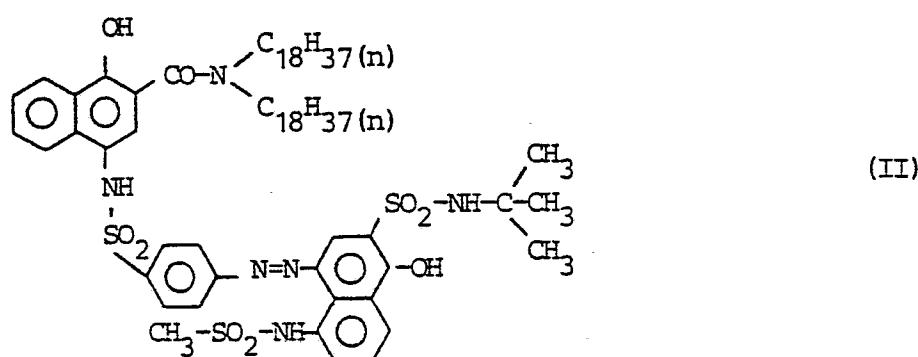
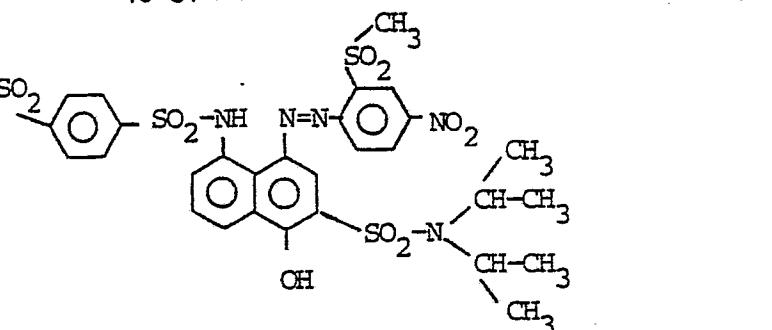
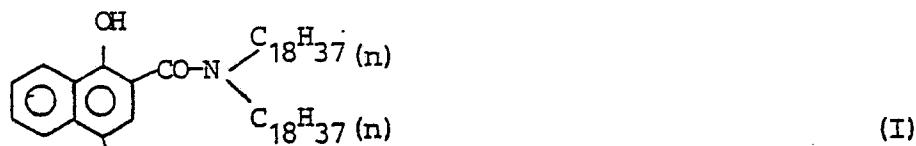
Nach Ablauf der Entwicklungszeit war durch den transparenten Träger auf der TiO_2 -Schicht als Bildhintergrund ein positives Abbild der Vorlage sichtbar.

Bei der Bildprobe mit dem Deckblatt B wurde - entsprechend dem steileren pH-Abfall bei gleich guten Maximaldichten - ein wesentlich geringerer Farbschleier in dem Bildweißen beobachtet als bei dem Vergleichsbeispiel mit Deckblatt C.

Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1

	D min			D max		
	blau	grün	rot	blau	grün	rot
10	Probe mit Deckblatt B	0,45	0,43	0,32	2,11	2,13
						1,91
	Probe mit Deckblatt C	0,80	0,74	0,50	2,11	2,18
						1,91

Formelanhang

Patentansprüche

- 1) Fotografisches Material für das Farbdiffusions-
 übertragungsverfahren mit mindestens einer zwi-
 schen zwei für Alkali permeablen Schichten an-
 geordneten temporären Sperrsicht, dadurch ge-
 kennzeichnet, daß die temporäre Sperrsicht aus
 5 einem als Dispersion in einem organischen Lösungs-
 mittel aufgetragenen Mischpolymerisat der folgenden
 Formel besteht:

10 $(-S-)_x (-M-)_y (-V-)_z$

worin bedeuten:

S polymerisierte Einheiten von mindestens einem
 säuregruppenhaltigen Monomer mit einem co-
 polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten
 Rest,

M polymerisierte Einheiten von mindestens einem
 säuregruppenfreien Monomer mit einem copoly-
 merisierbaren ethylenisch ungesättigten Rest,

V polymerisierte Einheiten von mindestens einer
 20 organischen Vernetzerverbindung mit mindestens
 zwei copolymerisierbaren ethylenisch unge-
 sättigten Resten,

x,y,z die prozentualen Anteile der polymerisierten
 Monomeren im Mischpolymerisat (in Mol-%) und
 25 zwar im einzelnen:

x 2 bis 15 Mol-%

y 75 bis 97,5 Mol-%

z 0,5 bis 10 Mol-%.

- 2) Fotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die temporäre Sperrsicht an eine saure Polymerschicht angrenzt und mit ihr zusammen ein kombiniertes Neutralisations-
5 system bildet.
- 3) Fotografisches Material nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das kombinierte Neutralisa-
tionssystem auf einem transparenten Träger ange-
ordnet ist.
- 10 4) Fotografisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die temporäre Sperrsicht zwischen einer sauren Polymerschicht und einer Bildempfangsschicht angeordnet ist.
- 5) Fotografisches Material nach Anspruch 2, dadurch
15 gekennzeichnet, daß das kombinierte Neutralisat-
ionssystem aus saurer Polymerschicht und tempo-
rärer Sperrsicht Bestandteil eines integralen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials ist.

0048412

1/1

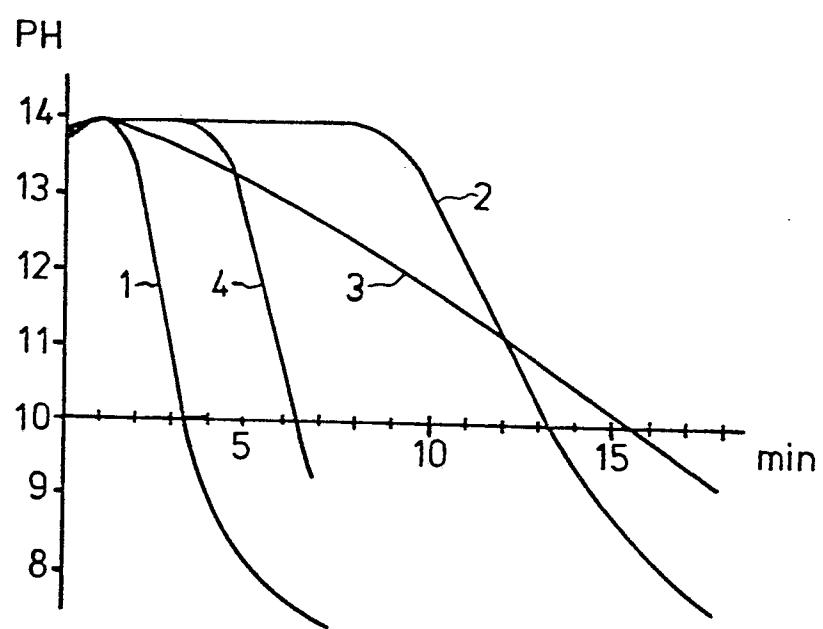


FIG. 1



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0048412

Nummer der Anmeldung

EP 81107181.0

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<p>DE - A1 - 2 915 870 (FUJI)</p> <p>* Patentansprüche *</p> <p>--</p> <p>DE - A1 - 2 915 871 (FUJI)</p> <p>* Patentansprüche *</p> <p>-----</p>	1-5	<p>G 03 C 5/54</p> <p>G 03 C 7/00</p>
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.)
			G 03 C
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			<p>X: von besonderer Bedeutung</p> <p>A: technologischer Hintergrund</p> <p>O: nichtschriftliche Offenbarung</p> <p>P: Zwischenliteratur</p> <p>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E: kollidierende Anmeldung</p> <p>D: in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L: aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>
<input checked="" type="checkbox"/>	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prufer	
WIEN	17-12-1981	SALTEN	