



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8400944**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Fotografische eenheden voor diffusieoverdracht die organische fluorverbindingen als stripmiddelen bevatten.**
- ⑤1 Int.Cl³: G03C 5/54, G03C 1/90, C07C 143/74.
- ⑦1 Aanvrager: Eastman Kodak Company te Rochester, New York, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. L.W. Kooy c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

- ②1 Aanvraag Nr. 8400944.
- ②2 Ingediend 26 maart 1984.
- ③2 Voorrang vanaf 25 maart 1983.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 478936 .
- ⑥2 --

- ④3 Ter inzage gelegd 16 oktober 1984.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

M

Fotografische eenheden voor diffusieoverdracht die organische fluorverbindingen als stripmiddelen bevatten.

De uitvinding heeft betrekking op fotografie en in het bijzonder op zwart-wit en kleurenfotografie waarbij gebruik wordt gemaakt van diffusieoverdracht en waarbij bepaalde geperfluoreerde alkylsulfonamidoderivaten worden gebruikt om het

5 mogelijk te maken een beeld-opneemlaag te scheiden van de rest van een eenheid na de ontwikkeling van een beeld. Zo kunnen dia's of afdrukken worden verkregen die minder dik zijn, uitgaande van eenheden waar alle lagen en onderdelen een geïntegreerd geheel vormen.

10 Er zijn in de stand van de techniek allerlei samenstellingen beschreven voor eenheden voor de vervaardiging van kleuren beelden waarin de verschillende onderdelen een integraal geheel vormen, bijvoorbeeld in de Amerikaanse octrooischriften 3.415.644, 3.415.645, 3.415.646, 3.647.437, 3.635.707,

15 3.756.815 en in de Canadese octrooischriften 928.559 en 674.082. Bij die eenheden blijft de beeldopneemlaag die het fotografische beeld draagt dat kan worden beschouwd permanent verbonden met en vormt een integraal geheel met de beeldontwikkende laag en hulplagen die in de constructie aanwezig zijn indien een transpa-

20 rante drager wordt gebruikt aan de beschouwingszijde van de eenheid. Het beeld wordt gevormd doordat kleurstoffen, die in de beeldontwikkende lagen worden gevormd, door de lagen van de constructie heen diffunderen naar de opneemlaag voor het kleuren beeld. Na belichten van de eenheid permeëert een alkalische be-

25 handelingssamenstelling de verschillende lagen en brengt ontwikkeling van de belichte fotogevoelige zilverhalogenide-emulsielagen op gang. De emulsielagen worden ontwikkeld evenredig met de mate waarin de verschillende lagen zijn belicht en de beeldkleurstoffen

8400944

die worden gevormd of die vrijkomen in de respectieve beeldont-
wikkende lagen beginnen door de constructie heen te diffunderen.
Tenminste een gedeelte van de beeldsgewijs verdeelde kleurstoffen
die kunnen diffunderen, diffundeert naar de opneemlaag voor het
5 kleurenbeeld onder vorming van een beeld van het oorspronkelijke
voorwerp. De gebruiker behoeft de tijdstippen respectievelijk de
tijdsduur voor elk van de stappen van het procédé niet te regelen
of te controleren.

Een probleem met de hiervoor beschreven integrale
10 eenheden is, dat de zilverhalogenidelagen en andere beeldvormende
lagen, de gebruikte houder die oorspronkelijk de behandelings-
vloeistof bevatte en de opvangruimte waarin de overmaat behande-
lingsvloeistof achterblijft na het ontwikkelen na vormen van het
beeld, één geheel blijven vormen met de afdruk. De zo verkregen
15 afdrukken zijn dik en moeilijk te bewaren of in albums onder te
brengen.

Er zijn voorheen reeds constructies voor eenheden
voor de vorming van kleurenbeelden door diffusieoverdracht be-
schreven waarbij lagen van elkaar worden afgetrokken, bijvoorbeeld
20 in de Amerikaanse octrooischriften 2,983,606, 3,362.819 en
3.362.821. Bij deze constructies moet het beeldopnemende element
na een bepaald tijdverloop, gewoonlijk circa 1 minuut, worden
gescheiden van het fotogevoelige element. Dit vereist dat de klant
de tijdsduur van het ontwikkelprocédé controleert, hetgeen een
25 bezwaar kan zijn, bijvoorbeeld als er geen klok beschikbaar is.
Het gedeelte van de eenheid dat moet worden weggeworpen is boven-
dien nat van alkalische behandelingsvloeistof en dat gedeelte
moet met zorg worden gehanteerd.

Er zijn bij de diffusieoverdrachtsfotografie
30 voorheen reeds lostreklagen (losscheurlagen), hierna aangeduid
als striplagen, toegepast, bijvoorbeeld in de Amerikaanse octrooi-
schriften 3.220.835, 3.730.718 en 3.820.999. De materialen die in

8400944

deze octrooischriften worden beschreven voor de striplagen omvatten Arabische gom, natriumalginaat, pectine, celluloseacetaat, waterstofftalaat, polyvinylalkohol, hydroxyethylcellulose, polymethacrylzuur, geplastificeerde methylcellulose, ethylcellulose, methylmethacrylaat en butylmethacrylaat. Zoals hierna zal worden aangetoond met vergelijkende proeven, vertonen vele van deze materialen een onaanvaardbare zwellings in alkali, hetgeen een verlies teweeg brengt in de scherpte van de overgedragen beelden. Andere van dergelijke materialen geven niet een schone scheiding van de twee elementen, waarbij ongewenste gedeelte van de emulsielagen aan de kleurenbeeld-opneemlaag blijven hechten.

Er zijn verschillende organische verbindingen die geperfluoreerde substituenten bevatten voorgesteld voor gebruik in fotografische elementen. In U.S. octrooischrift 4.267.265, worden dergelijke verbindingen vermeld als geschikt voor de buitenste laag van een fotografisch element om anti-adhesie en antistatische eigenschappen daaraan te verlenen. In U.S. octrooischrift 3.779.768 worden andere van dergelijke verbindingen beschreven voor gebruik in een foelie vol blaasjes. Geen van deze octrooischriften openbaart het gebruik van de verbindingen die volgens de onderhavige uitvinding worden voorgesteld als stripmiddelen voor diffusie-overdrachtselementen.

Het is gewenst te voorzien in een diffusie-overdrachtseenheid waarmee een afdruk kan worden verkregen die vrij is van de verbruikte beeldvormende lagen, van een voorraadhouder en van een opvangruimte, net als het geval is bij de hiervoor beschreven constructies waar lagen van elkaar kunnen worden losgetrokken, maar waarbij noch de tijdsduur van de ontwikkeling behoeft te worden gecontroleerd, noch natte afvalmaterialen behoeven te worden gehanteerd zoals het geval is bij de integrale constructies zoals hiervoor beschreven. Een dergelijke afdruk zal slechts omvatten de drager en de kleurenbeeld-opneemlaag en reflecterende

8400944

laag. Zo'n afdruk zou meer lijken op conventionele afdrukken wat betreft het aanzien ervan en de hanteerbaarheid. Deze voordelen worden met de uitvinding bereikt.

Een fotografische eenheid voor diffusieoverdracht
5 volgens de uitvinding omvat:

a) een fotogevoelig element omvattende een drager met daarop tenminste één fotogevoelige zilverhalogenide-emulsielaag;

b) een beeldopneemlaag en

10 c) een stripmiddel,

waarbij het stripmiddel een N.N-digesubstitueerd perfluoroalkylsulfonamide omvat, waarvan één N-substituent een alkyl- of arylgroep is en de andere N-substituent een polyethyleen-oxydeester of ethergroep of alkylester- of ethergroep met rechte
15 keten is, waarbij één van de genoemde substituenten of beide N-substituent/^{en}eventueel gesubstitueerd kunnen zijn. Het stripmiddel is aanwezig in een zodanige concentratie dat de beeldopneemlaag na ontwikkelen kan worden gescheiden van de rest van de eenheid en zodanig dat aan de afgescheiden beeldopneemlaag nagenoeg geen
20 emulsielaag blijft hechten.

Bij het vormen van een zwart-wit beeld wordt het belichte fotogevoelige element ontwikkeld. In de niet-belichte gebieden lost een complexvormend middel voor zilverhalogenide het zilverhalogenide op, zodat dit door diffusie kan overgaan naar de
25 beeldopneemlaag. Zilverprecipitatie teweegbrengende kiemen in de beeldopneemlaag maken dat het overgedragen zilverhalogenidecomplex wordt gereduceerd tot zilver, waardoor een beeldpatroon wordt gevormd dat met het origineel correspondeert.

Bij een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding
30 is met de zilverhalogenide-emulsielaag een kleurenbeeld leverend materiaal geassocieerd. Bij nog een andere voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding heeft het stripmiddel de formule 1, waarin

8400944

R_1 een alkyl- of gesubstitueerde alkylgroep voorstelt met 1 tot 6 koolstofatomen, bijvoorbeeld methyl, ethyl, butyl, isopropyl, 2-hydroxyethyl of 2-ethoxyethyl, of een aryl of gesubstitueerde arylgroep voorstelt met 6 tot 10 koolstofatomen, zoals fenyl, p-tolyl of p-methoxyfenyl,

R_2 voorstelt een groep met de formule 2, 3 of 4, waarbij R_3 voorstelt H of een groep R_1 , en n een getal is van 4 tot 20 en x en y elk onafhankelijk een geheel getal voorstellen van 2 tot 50 en z een geheel getal voorstelt van 1 tot 50.

Bij nog een andere voorkeursuitvoeringsvorm is R_1 een ethylgroep, is R_2 een groep met de formule 5, en heeft n de waarde 8 en is x' een getal van 25 tot 50. In nog een voorkeursuitvoeringsvorm is R_1 ethylgroep, is R_2 een groep met de formule 6, heeft n de waarde 8 en is y' een getal van 25 tot 50. Bij nog een voorkeursuitvoeringsvorm is R_1 een ethylgroep, is R_2 een groep met de formule 7, heeft n de waarde 8 en is z' een getal van 1 tot 30.

Het in deze uitvinding beschreven stripmiddel kan worden toegepast in elke hoeveelheid die effectief is voor het beoogde doel, dat wil zeggen voor een schone scheiding tussen de beeldopneemlaag en de rest van de eenheid waarbij praktisch niets van de emulsielaag of lagen aan de beeldopneemlaag blijft hechten. Goede resultaten worden verkregen bij een concentratie van 5 tot 500 mg/m² van de eenheid. De precieze hoeveelheid die wordt gebruikt zal variëren afhankelijk van welk stripmiddel precies wordt toegepast en van de diffusieoverdrachtseenheid die in een bepaald geval wordt gekozen.

Het in deze aanvraag beschreven stripmiddel kan worden toegepast in diffusieoverdrachtseenheden waarmee men een reflectie-afdruk wenst te vervaardigen die niet de dikte of volumeusheid heeft van de zilverhalogenidelagen en andere lagen van

8400944

de verbruikte houder en opvangruimte. Met andere woorden, toepassing van de beschreven stripmiddelen combineert de hanterings- en bewaareigenschappen van conventionele foto's met het gemak en de voordelen van "instant" fotografie. Bovendien kunnen ook dia-elementen worden gebruikt met de eenheden volgens de uitvinding, die een transparante drager vereisen en de verwijdering van resten van beeldkleurstof, zilverhalogenide en opaakmakende lagen. Door de zilverhalogenide en kleurenbeeldleverende materiaallagen van de eenheid te verwijderen, wordt ook de mogelijkheid geschapen om deze dure materialen terug te winnen uit het weggegooid gedeelte van de eenheid.

Er gelden vele eisen voor een striplaaag bij een eenheid voor diffusie-overdracht. De laag moet gemakkelijk bekleed kunnen worden. De doorgang van kleurstof door de laag op zijn weg naar de "gebeitste" (mordanted) beeldopneemlaag moet niet worden verhinderd. De eenheid moet zijn fysische samenhang behouden tijdens opslag, tijdens het ontwikkelen bij hoge pH en gedurende de tijd nadat de pH is verlaagd door de regellagen voor het procédé. Na de beeldvormingsstappen en voordat de beoogde scheidingstijd is bereikt, moet de fysische samenhang in de eenheid bij normaal hanteren en buigen gehandhaafd blijven en mag geen spontane scheiding optreden. De lagen moeten ook de functie vervullen van het leveren van een gemakkelijke en schone scheiding op een bepaald tijdstip nadat de beeldoverdracht heeft plaatsgevonden.

In eenheden voor beeldoverdracht worden gewoonlijk maskers toegepast of andere vloeistof(verdeling) beperkende voorziening/^{en} dergelijke eenheden hebben dus "droge" gebieden en gebieden die nat worden van de behandelingsvloeistof, welke gebieden naast elkaar zijn gelegen. Het lostrekken of van elkaar scheiden wordt gewoonlijk op gang gebracht aan een rand in een droog gebied, om contact met sterk alkalische behandelingsvloeistof te vermijden. Dit vereist een zwakke verbinding om een punt te hebben

8400944

waar het lostrekken kan beginnen. Het lostrekken moet daarna continu voortgaan en zonder dat scheuren optreedt als de scheidingskracht tussen het nat/droog grensvlak doorgaat.

Als het systeem wordt gebruikt om een dia-element te vormen met een grote vergroting bij projectie, gelden er nog aanvullende eisen om de scherpte te handhaven. Om dit te bereiken moet de diffusieweg zo kort mogelijk zijn. Dit maakt het noodzakelijk om een striplaag te gebruiken die niet zwelt en die zo dun mogelijk is.

10 Gebruik van de in deze aanvraag beschreven verbindingen maakt het mogelijk om een striplaag te verkrijgen die aan de bovengenoemde eisen voldoet. De beschreven striplagen leveren een "beheerste hechting". Ze bewerkstelligen schoon lostrekken van lagen van elkaar, ze geven geen problemen wat betreft adhesieve verschijnselen en geven geen wezenlijke verandering in de oppervlakte-eigenschappen op het grensvlak tussen van elkaar te scheiden lagen bij het lostrekken. De meeste conventionele, met water zwelbare polymere striplagen falen daarentegen in cohesief opzicht en laten ongelijkmatige gebieden van polymeerresten op
15
20 elk oppervlak achter.

De beschreven striplaag geeft ook een zwakke droge adhesie in tegenstelling met andere bekende striplagen die een sterke droge adhesie hebben. Een sterke droge adhesie zou het moeilijk maken om met het van elkaar aftrekken van de lagen te
25 beginnen en zou het moeilijk maken om een schone scheiding te verkrijgen in en door een "nat" gebied heen. De beschreven striplaag kan bovendien worden gevormd met minder dan eenderde van de hoeveelheid die nodig zou zijn voor een cellulose-striplaag. Dit heeft een wezenlijke verbetering in de beeldscherpte.

30 De plaats waar bij voorkeur het stripmiddel wordt aangebracht is in een laag die grenst aan de beits- of beeldopneemlaag. Het stripmiddel kan ook worden ondergebracht in de beits-

8400944

laag of op andere plaatsen in de eenheid, bijvoorbeeld in een laag tussen gepigmenteerde gelatine-vehikellagen.

De in deze aanvraag beschreven stripmiddelen kunnen desgewenst ook worden gemengd met andere materialen, bijvoorbeeld
5 cellulosematerialen, bijvoorbeeld Natrosol G (handelsmerk van Hercules Company).

Specifieke stripmiddelen die geschikt zijn voor gebruik in de uitvinding zijn onder andere 1) de verbindingen met de formule 8.

10 Dit materiaal wordt op commerciële schaal geleverd als Fluorad FC-431 (handelsmerk van 3M Company). Het is geschikt in een hoeveelheid van 80 tot 250 mg/m² van het commerciële materiaal dat wordt aangebracht als een laag uit een water/ethanol-mengsel.

15 2) De verbinding met de formule 9.

Dit materiaal wordt op commerciële schaal geleverd als Fluorad FC-432 (handelsmerk van 3M Company). Het is bruikbaar in een minimum hoeveelheid van 250 mg/m² van het commerciële materiaal en kan worden aangebracht uit een 0,5 gew.% oplossing
20 in 2-butanon.

3) De verbinding met de formule 10.

Dit materiaal wordt op commerciële schaal geleverd als Fluorad FC-170 (handelsmerk van 3M Company). Het is geschikt in een minimum hoeveelheid van 250 mg/m² van het commerciële mate-
25 riaal en kan worden aangebracht als een laag uit een methanol-oplossing.

Een werkwijze voor de vervaardiging van een fotografisch beeld in kleuren door toepassing van de eenheden volgens de uitvinding omvat:

30 I) belichten van een fotogevoelig element dat een drager omvat met daarop tenminste één fotogevoelige zilverhalogenide-emulsiedrager met daarmee geassocieerd een kleurenbeeldleve-

8400944

rend materiaal;

II) behandelen van het element met een alkalische
behandelingssamenstelling bij aanwezigheid van een ontwikkelmid-
del voor zilverhalogenide teneinde ontwikkeling teweeg te brengen
5 van elke ontwikkelde zilverhalogenide-emulsielaag, waarbij:

a) een beeldsgewijze verdeling van het kleuren-
beeldleverende materiaal wordt gevormd als functie van de ontwik-
keling van de zilverhalogenide-emulsielaag; en

b) tenminste een gedeelte van de beeldsgewijze
10 verdeling van het kleurenbeeldleverende materiaal diffundeert
naar een kleurenbeeldopneemlaag; en

III) scheiden van de kleurenbeeldopneemlaag van de
rest van het fotogevoelige element door middel van een stripmiddel
zoals hiervoor beschreven, in een zodanige concentratie dat aan
15 de afgescheiden kleurenbeeldopneemlaag nagenoeg geen emulsielaag
is blijven hechten.

Het fotografische element bij het hiervoor beschre-
ven procédé kan worden behandeld met een alkalische behandelings-
samenstelling om de ontwikkeling tot stand te brengen of te ini-
20 tiëren op elke daarvoor geschikte wijze. Een bij voorkeur toege-
paste methode voor het aanbrengen van de behandelingssamenstelling
is door middel van een verbreekbare houder die de samenstelling
bevat.

Bij een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding
25 omvat de fotografische eenheid:

(a) een fotogevoelige element omvattende een dra-
ger met daarop tenminste één zilverhalogenide-emulsielaag met
daarmee geassocieerd een kleurenbeeldleverend materiaal;

(b) een transparant afdekvel dat over de buitenste
30 laag gezien vanaf de drager van het fotogevoelige element heen
ligt;

(c) een kleurenbeeldopneemlaag gelegen hetzij in

8400944

het fotogevoelige element als op het transparante afdekvel; en

(d) een alkalische behandelingssamenstelling en middelen die deze samenstelling bevatten en in staat zijn om deze samenstelling af te geven tussen het fotogevoelige element en het
5 transparante afdekvel; en

(e) een stripmiddel zoals hiervoor beschreven.

Bij een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding bestaan de middelen die de alkalische behandelingssamenstelling bevatten uit een verbreekbare houder die tijdens de behandeling
10 van de fotografische eenheid op een zodanige plaats kan worden gebracht dat een samendrukkende kracht die op de houder wordt uitgeoefend door drukuitoefenende organen, zoals worden aangetroffen in een camera voor het in de camera ontwikkelen van fotografische beelden, als effect heeft dat de inhoud van de houder wordt
15 afgegeven in de (fotografische) eenheid.

Het kleurenbeeldleverende materiaal dat geschikt is voor gebruik bij de uitvinding is hetzij een positief- of negatief werkend materiaal en is hetzij oorspronkelijk mobiel of immobiel in het fotografische element tijdens de behandeling met een
20 alkalische samenstelling.

Een constructie voor integrale fotografische eenheden omvattende een negatief lichtgevoelig element en een beeldopneemelement waarvoor de onderhavige uitvinding geschikt is, wordt beschreven in het Canadese octrooischrift 928.559. Bij die
25 uitvoering is de drager van het fotografische element transparant en bekleed met de beeldopneemlaag, een praktische opake, lichtreflecterende laag en met de hiervoor beschreven fotogevoelige laag of lagen. Een verbreekbare houder die een alkalische behandelingssamenstelling bevat waarin ook een ontwikkelmiddel aanwezig
30 is en een opaakmakend middel aanwezig is, wordt tussen de toplaat en een transparant dekvel gebracht, op welk dekvel achtereenvolgens een neutraliserende laag en een tijdsregellaag aanwezig zijn.

8400944

De eenheid wordt in een camera geplaatst, door het transparante dekvel heen belicht en daarna tussen een paar drukuitoefenende organen in de camera heengevoerd als het uit de camera wordt verwijderd. De drukuitoefenende organen breken de
5 houder (met de behandelingssamenstelling) kapot en verspreiden de behandelingssamenstelling en het opaakmakend middel over het negatieve element van de eenheid waardoor dit ongevoelig wordt gemaakt voor licht. De behandelingssamenstelling ontwikkelt elke zilverhalogenidelaag en de kleurenbeelden die worden gevormd als resultaat
10 van de ontwikkeling, diffunderen naar beeldopneemlaag onder vorming van een positief, rechtziend beeld dat door de transparante drager heen wordt beschouwd tegen de achtergrond van de opake reflecterende laag.

Andere geschikte een integraal geheel vormende
15 constructies waarbij de uitvinding kan worden toegepast, worden beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.415.644, 3.415.645, 3.415.646, 3.647.437 en 3.635.707.

De eenheid volgens de uitvinding wordt gebruikt voor de vervaardiging van positieve beelden in een enkele of in
20 meerdere kleuren. Bij een driekleurensysteem is met elke zilverhalogenide-emulsielaag van de filmeenheid een kleurenbeeldleverend materiaal geassocieerd dat een overwegende spectrale absorptie heeft in het gedeelte van het zichtbare spectrum waarvoor de betreffende zilverhalogenide-emulsielaag gevoelig is. Het kleuren-
25 beeldleverende materiaal dat met elke zilverhalogenide-emulsielaag is geassocieerd bevindt zich hetzij in de zilverhalogenide-emulsielaag zelf of in een aan de zilverhalogenide-emulsielaag grenzende laag.

Er kunnen een grote verscheidenheid van zilver-
30 halogenide-ontwikkelmiddelen bij de uitvinding worden toegepast. Specifieke voorbeelden van ontwikkelaars of elektronenoverdrachtsmiddelen (ETA's) die geschikt zullen zijn voor gebruik bij de

8400944

uitvinding zijn onder andere hydrochinon, catechol en 3-pyrazolidinonverbindingen. Een combinatie van verschillende ETA's kan ook worden gebruikt.

Toepassing van een neutraliserend materiaal in de
5 beschreven eenheden verhoogt de stabiliteit van het overgedragen
beeld. Het neutraliserende materiaal zal een vermindering in de
pH van de beeldlaag bewerkstelligen van circa 13 à 14 tot ten
hoogste 11 en bij voorkeur 5 tot 8 binnen een korte tijdsbestek na
imbibitie met dit materiaal. Geschikte materialen en hun werking
10 worden beschreven op bladzijde 22 en 23 van het juli nummer 1974
van Research Disclosure en op bladzijde 35 tot 37 van het juli
nummer 1975 van Research Disclosure.

Een tijdregellaag of inerte afstandslaag kan
worden toegepast over de neutraliserende laag heen, welke laag
15 het tijdstip regelt of controleert waarop de vermindering in pH
plaatsvindt als functie van de snelheid waarmee alkali diffundeert
door de inerte afstandslaag. Voorbeelden van dergelijke tijdsregel-
lagen en hun werking worden beschreven in de zo juist genoemde
artikelen in Research Disclosure handelend over neutraliserende
20 lagen.

De term "niet-diffunderend" zoals in deze aanvraag
wordt gebruikt, heeft de betekenis die gewoonlijk aan deze term
wordt gehecht in de fotografie en duidt op materialen die voor
alle praktische doeleinde beschouwd niet migreren of zich verplaat-
25 sen door organische colloïdelagen zoals gelatinelagen heen in de
fotografische eenheden volgens de uitvinding wanneer deze in con-
tact zijn met een alkalisch medium en bij voorkeur als ze worden
behandeld in een medium met een pH van 11 of meer. Dezelfde bete-
kenis moet worden gehecht aan de term "onbeweeglijk". De term
30 "diffundeerbaar" heeft de omgekeerde betekenis en duidt op materia-
len die de eigenschap hebben dat ze, in een alkalisch medium,
effectief door de colloïdelagen van de fotografische eenheden heen

8400944

diffunderen. "Mobiel" heeft dezelfde betekenis als "diffundeerbaar".

De term "geassocieerd daarmee of geassocieerd met" die in deze aanvraag wordt gebruikt, heeft de betekenis dat de materialen hetzij in dezelfde of verschillende lagen aanwezig
5 kunnen zijn mits de materialen met elkaar in contact kunnen komen.

De volgende voorbeelden lichten de uitvinding toe.

Voorbeeld 1

Er werd een dekvel vervaardigd door de volgende
10 lagen in de genoemde volgorde aan te brengen op een filmdrager van poly(ethyleentereftalaat):

- 1) een zure laag, omvattende poly(n-butylacrylaat-co-acrylzuur), (gewichtsverhouding 30:70, equivalent met 140 meq zuur/m^2);
- 15 2) een laag die gelatine ($3,8 \text{ g/m}^2$) en bis(vinylsulfonyl)methaan ($0,038 \text{ g/m}^2$) bevat en
- 3) een tijdregellaag omvattende $5,4 \text{ g/m}^2$ van een fysisch mengsel in een gewichtsverhouding 1:1 van poly(acrylonitril-co-vinylideenchloride-co-acrylzuurlatex) (gewichtsverhouding 14/80/6) en
20 een carboxyesterlacton, gevormd door cyclizeren van een vinylacetaat-maleïnezuuranhydridecopolymer in aanwezigheid van 1-butanol onder vorming van een partiële butylester, verhouding van
25 zuur:ester = 15:85.

Er werd een integraal beeld-opneemelement (IIR) vervaardigd door de volgende lagen in de genoemde volgorde aan te brengen op een transparante filmdrager van poly(ethyleentereftalaat). De hoeveelheden vermeldt tussen haakjes zijn in g/m^2 tenzij
30 anders is vermeld.

- 1) Beeldopneemlaag van poly(styreen-co-N-benzyl-N.N-dimethyl-N-vinylbenzylammoniumchloride-co-

8400944

- divinylbenzeen (molverhouding 49/49/2) (2,2) en gelatine (2,3);
- 2) striplaat (zoals weergegeven in de hierna volgende tabel A);
- 5 3) negatieve zilverhalogenide-emulsie (0,97) en cyan RDR A (zie voorbeeld 2) (0,97);
- 4) gelatinelaag (7,0) en
- 5) met ftalaat gemodificeerde gelatinelaag (1,1).
- De emulsie was een monodisperse kubisch zilver-chloride-emulsie met een diameter van 0,6 μm (voor de geëmulgeerde fase).

Er werd een houder gereed gemaakt die de volgende samenstelling bevatte:

15	Kaliumhydroxyde	56 g/l
	4-Methyl-4-hydroxymethyl-1-p-tolyl-3-pyrazolidinon	12 g/l
	5-Methylbenzotriazool	10 g/l
	Carboxymethylcellulose	42 g/l
	11-Aminoundecaanzuur	3 g/l
20	1,4-Cyclohexaandimethanol	8 g/l
	Tamol SN dispergeermiddel (handelsmerk Rohm and Haas Co.)	6 g/l
	Koolstof	192 g/l

Deze componenten werden als volgt gebruikt:

- 25 Het IIR-element werd gelamineerd op het dekvel, en de inhoud van de houder werd uitgesmeerd bij kamertemperatuur met behulp van een paar ondersnijrollen met een spleetwijdte van 100 μm . Na 12 minuten werd de gelamineerde eenheid gesplitst door lostrekken met de hand. De grootte van het emulsieoppervlak dat
- 30 werd verwijderd, werd visueel beoordeeld om de effectiviteit van "nat strippen" te bepalen. Ideaal zou zijn dat alle emulsie achter bleef op het dekvel plus het beeldlaaggedeelte van de eenheid (de

8400944

lagen 5 tot 3) en niet achterbleef op de beitsmiddelopneemlaag 1 (de met beitsmiddel behandelde of beitsmiddelbevattende opneemlaag). "100% strippen van emulsie" geeft dus een zeer effectieve scheiding weer en "0% strippen van emulsie" betekent dat de strip-
5 laag geen scheiding teweeg bracht en dat laag 3 met de bovenste gelatinelagen vast bleef zitten aan het opneemvel. Het is niet gemakkelijk om vast te stellen hoe maar het is evenmin kritisch om te weten hoe de striplaag 2 wordt gedeeld. In sommige gevallen barstte of scheurde de emulsielaag 3 tijdens het nat van elkaar
10 scheiden en bleef deze emulsielaag achter. In dit geval werd een schatting gemaakt van het gescheiden gebied en daarbij geven evenredig hogere waarden een betere scheiding aan en geven ze aan dat er minder van laag 3 achterbleef op de beitsmiddel-op-opneemlaag 1.

Droogstrippen van de IIR werd eveneens vergeleken.

15 Om de neiging van de laag om variërende lostrekresultaten te geven afhankelijk van de wijze waarop met het lostrekken van de elementen wordt begonnen, werd gebruik gemaakt van een "plakbandproef". Een klein stukje (circa 1,25 x 5 cm) van een transparante plakband (bijvoorbeeld 3M Highland 6200, handelsmerk, "Permanent
20 Mending tape") werd op de bovenste over het IIR aangebrachte gelatinelaag gedrukt waarbij voldoende oppervlak vrij bleef om te dienen als handvat voor het wegtrekken van de plakband. In het ideale geval trad een schone scheiding op bij de striplaag. De beoordeling van deze resultaten is meer subjectief en daarom werd een
25 onderscheid gemaakt in slecht, redelijk en goed. De laatstgenoemde aanduiding wijst op een schone scheiding bij de striplaag. De resultaten van de natte stripproef en van de droge stripproef waren als volgt:

8400944

Tabel A

	Bekledingsmateriaal (Fabrikant)	Hoeveel- heid (mg/m ²)	Nat strip- pen % emulsie	Droog strip- pen Effectiviteit
5	Natrosol G [*] Hydroxyethyl- cellulose (Hercules)	80 215	0 100	slecht redelijk
	Monfor 53 [*] geperfluoreerde alkyl-polyoxyethyleenether	80 215	0 0	redelijk redelijk
10	(ICI)			
	Lodyne 107 [*] geëthoxyleerde fluoralkyl nietionogeen oppervlakte-actief middel	80 215	0 25	goed goed
15	(Ciba-Geigy)			
	Aerosol TR [*] natriumbis(tri- decylsulfosuccinaat)	80 215	0 0	gaf geen scheiding gaf geen scheiding
20	(American Cyanamid)			
	Fluorad FC-430 [*] (C ₈ F ₁₇ SO ₂ - N-CH ₂ CO ₂)(C ₂ H ₄ O) CH ₃	80 215	20 0	goed goed
25	CH ₃ (-CHCH ₂ O) (3M Co.)			
	Fluorad FC-431 [*] (3M Co.)	80 215	100 100	goed goed
30	Fluorad FC-432 [*] (3M Co.)	80 215	50 100	goed goed
	Fluorad FC-170 [*] (3M Co.)	80	0	goed
	* handelsmerk	215	90	goed

8400944

Onder deze proefomstandigheden gaf alleen de verbinding Fluorad FC-431 een goed scheidingsresultaat bij beide laaggewichten. Bij het hogere laaggewicht waren ook de verbindingen Fluorad FC-432 en Fluorad FC-170 geschikt. De andere materialen waren niet bevredigend, omdat ze hetzij bij het nat strippen of bij het droog strippen faalden.

In afzonderlijke proeven werden ook de volgende materialen onderzocht als striplaaag bij deze constructie waarbij ze onbevredigend bleken te zijn:

- | | | |
|----|---|---|
| 10 | Monflor 32 [*] | (anionogeen fluoralkyl oppervlakteactief middel) |
| | Monflor 51 [*] | (nonionogeen fluoralkyl oppervlakteactief middel) |
| | Monflor 52 [*] | (nonionogeen fluoralkyl oppervlakteactief middel) |
| | Monflor 53 [*] | (nonionogeen fluoralkyl oppervlakteactief middel) |
| | ICI | |
| 15 | Lodyne S-100 [*] | (amfoteer fluoralkyl oppervlakteactief middel) |
| | Lodyne S-103 [*] | (anionogeen fluoralkyl oppervlakteactief middel) |
| | Lodyne S-112 [*] | (anionogeen fluoralkyl oppervlakteactief middel) |
| | (Ciba-Geigy) | (met gefluoreerde amine synergist toegevoeg) |
| | Surflon S-113 [*] | (anionogeen fluoralkyl oppervlakteactief middel) |
| 20 | (Asahi Glass Co.) | |
| | Fluorad FC-99 [*] | (anionogeen fluoralkyl oppervlakteactief middel) |
| | Fluorad FC-143 [*] | (anionogeen fluoralkyl oppervlakteactief middel) |
| | Fluorad FC-171 [*] | (nonionogeen fluoralkyl oppervlakteactief middel) |
| | (3M Co.) | |
| 25 | FC 1265 [*] (Dow Corning) | (fluorsilicoon) |
| | Carbowax 400 ^x (Union Carbide) | (polyethyleenglycol) |
| | Fluortensid | (anionogeen fluoralkyl oppervlakteactief middel) |
| 30 | FT-248 [*] (Bayer A.G.) | |

* Handelsmerk

8400944

Voorbeeld 2

Dit voorbeeld laat de verbeterde scherpte zien die verkregen kan worden met de striplaag van Fluorad FC-431 in vergelijking met een striplaag op cellulosebasis volgens de stand van de techniek.

- 5 Er werd een integraal beeldopneemelement (IIR) vervaardigd door de volgende lagen in de genoemde volgorde aan te brengen op een transparante filmdrager van poly(ethyleentereftalaat). De tussen haakjes gegeven hoeveelheden zijn in grammen per m², tenzij anders is vermeld.
- 10 1) beeldopneemlaag van poly(styreen-co-N-benzyl-N.N-dimethyl-N-vinylbenzylammoniumchloride-co-divinylbenzeen (molverhouding 49/49/2) (3,2) en gelatine (3,2);
- 15 2) striplaag van Fluorad FC-431 (0,16);
- 3) gelatinelaag (0,54);
- 4) opake laag van roet (1,2) en gelatine (1,3);
- 5) cyan kleurstofleverende laag van gelatine (1,0) en cyan RDR A (1,0);
- 20 6) roodgevoelige, direct positieve zilverbromide-emulsie (0,77 zilver), gelatine (0,81), kiemvormend middel (4,0 mg/Ag mol) en kaliumzout van 2-(2-octadecyl)-5-sulfohydrochinon (16.000 mg/Ag mol);
- 25 7) tussenlaag van gelatine (0,54) en 2.5-di-sec-dodecylhydrochinon (0,54);
- 8) magenta kleurstofleverende laag van magenta RDR B (1,1) (gedispergeerd in diethylauramide) en gelatine (1,3);
- 30 9) groengevoelige, direct positieve zilverbromide-emulsie (0,80 zilver), gelatine (0,91), kiemvormend middel (4,5 mg/Ag mol) en kaliumzout

8400944

- van 2-(2-octadecyl)-5-sulfohydrochinon (16.000 mg/Ag mol);
- 10) tussenlaag van gelatine (0,54) en 2.5-di-sec-dodecylhydrochinon (0,54);
- 5 11) gele kleurstofleverende laag van geel RDR C (1,6) gedispergeerd in di-n-butylftalaat en gelatine (1,7);
- 12) blauwgevoelige, direct-positieve zilverbromide-emulsie (0,82 zilver), gelatine (0,91), kiemvormend middel (4,8 mg/Ag mol) en kaliumzout van 2-(2-octadecyl)-5-sulfohydrochinon (16.000 mg/Ag mol);
- 10 13) laag van gelatine (1,1) en
- 14) deklaag van poly(n-butylmethacrylaat-co-2-aminoethylmethacrylaathydrochloride-co-1-vinylimidazool (50:30:20) (0,86).
- 15

De direct positieve emulsies waren nagenoeg monodisperse, octaëdrische, intern beeld-zilverbromide-emulsies (deeltjesgrootte 0,8 μm) zoals beschreven in U.S. octrooischrift

20 3.923.513.

Er werd een vergelijkingsbekleding vervaardigd op dezelfde wijze behalve dat laag 2 bestond uit Natrosol hydroxyethylcellulose (0,13) en Methocel methylcellulose (Dow Chemical Company) (0,065).

25 Een monster van de IIR werd belicht in een sensitometer door een "sinusgolf" MTF (Modulatie-Overdrachtsfunctie) raster zodat een neutraal beeld werd verkregen bij een visuele dichtheid van circa 1,0. Het belichte monster werd daarna bij 21°C ontwikkeld door een houder open te breken die de hierna beschreven visceuze behandelingssamenstelling bevatte, tussen de

30 IIR en het hiervoor in voorbeeld 1 beschreven dekvel met behulp van een paar boven elkaar geplaatste rollen die een spleetwijdte

8400944

gaven van circa 65 μ m.

De behandelingssamenstelling was als volgt:

	52,2 g	kaliumhydroxyde
5	10 g	4-methyl-4-hydroxymethyl-1-p-tolyl-3-pyrazolidinon
	8 g	1,4-cyclohexaandimethanol
	10 g	5-methylbenzotriazool
	57 g	carboxymethylcellulose
	10 g	11-aminoundecaanzuur
10		water tot 1 liter

Na een tijdsverloop van 10 minuten werd de beeld-opneemlaag afgesplitst en werd het sensitometrische resultaat van het gevormde MTF raster afgelezen met behulp van een microdensitometer. De relatieve scherpte werd beoordeeld door visueel CMT (cascade-modulatie-overdracht) contourscherptewaarden te berekenen. (Deze techniek wordt beschreven in een artikel getiteld "An Improved Objectives Method for Rating Picture Sharpness: CMT Acutance", door R.G. Gendron, Journal of the SMPTE, 82, 1009-12 (december 1973). Er werden twee afzonderlijke proeven uitgevoerd. Daarmee werden de volgende resultaten verkregen:

	IIR	Stripmiddel	CMT-waarden	
			Proef 1	Proef 2
25	1	Fluorad FC-431	89,4	89,7
	2	Hydroxyethylcel-		
	(verge-	lulose/methylcel-		
	lijking)	lulose	86,6	85,7

30 De resultaten laten zien dat de Fluorad FC-431 striplaaag een veel scherper beeld gaf dan het vergelijkingsmateriaal.

8400944

C O N C L U S I E S

1. Fotografische eenheid voor diffusieoverdracht,
omvattende

5 a) een fotogevoelig element omvattende een drager
met daarop tenminste één fotogevoelige zilverhalogenide-emulsie-
laag;

b) een beeldopneemlaag en

c) een stripmiddel,

10 met het kenmerk, dat het stripmiddel een N.N-digesubstitueerd
perfluoroalkylsulfonamide omvat waarvan één N-substituent een
alkyl- of arylgroep is en de andere N-substituent een polyethyleen-
oxyde-ester- of ethergroep of een alkylester- of ethergroep met
een rechte alkylketen voorstelt waarbij één van de N-substituenten
15 of beide desgewenst gesubstitueerd kunnen zijn en dit stripmiddel
aanwezig is in een zodanige concentratie dat de beeldopneemlaag,
na ontwikkelen, kan worden gescheiden van de rest van de eenheid
waarbij aan de afgeschei-
den beeldopneemlaag nagenoeg geen emulsielaag is blijven hechten.

20 2. Fotografische eenheid volgens conclusie 1,
met het kenmerk, dat het stripmiddel (c) de formule 1 heeft, waar-
in R_1 een alkyl- of gesubstitueerde alkylgroep voorstelt met 1
tot 6 koolstofatomen, of een aryl- of gesubstitueerde arylgroep
met 6 tot 10 koolstofatomen, R_2 een groep met de formule 2, 3 of 4
25 is, waarbij R_3 voorstelt H of een groep R_1 , n een geheel getal is
van 4 tot 20 en x en y elk onafhankelijk een geheel getal voor-
stellen van 2 tot 50 en z een geheel getal voorstelt van 1 tot 50.

3. Eenheid volgens conclusie 2, met het kenmerk,
dat R_1 een ethylgroep is, R_2 een groep met formule 5 is, n 8 is
30 en x' een waarde heeft van 25 tot 50.

4. Eenheid volgens conclusie 2, met het kenmerk,
dat R_1 een ethylgroep voorstelt, R_2 een groep is met de formule 6,

8400944

n 8 voorstelt en y' een getal is van 25 tot 50.

5. Eenheid volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat R_1 een ethylgroep voorstelt, R_2 een groep is met de formule 7, n 8 voorstelt en z' een getal is van 1 tot 30.

6. Eenheid volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het stripmiddel (c) aanwezig is in een concentratie van 5 tot 500 mg/m².

7. Eenheid volgens één der conclusies 1 tot 6, met het kenmerk, dat het stripmiddel (c) aanwezig is als een afzonderlijke laag grenzend aan de beeldopneemlaag (b).

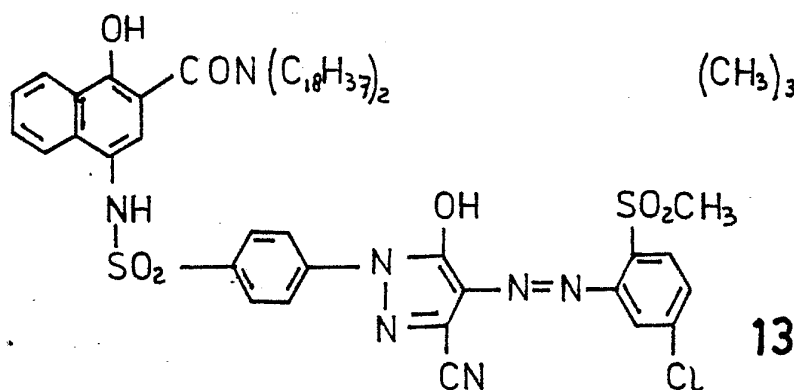
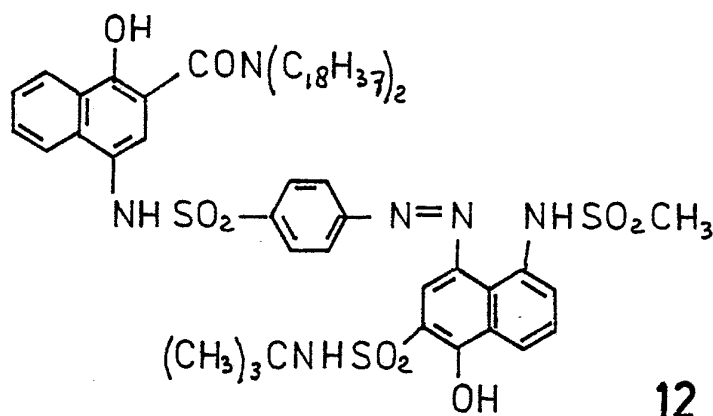
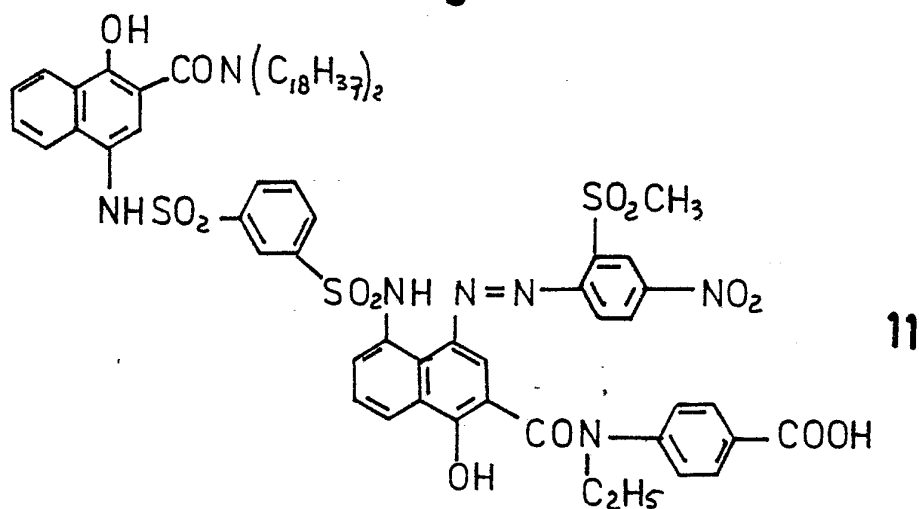
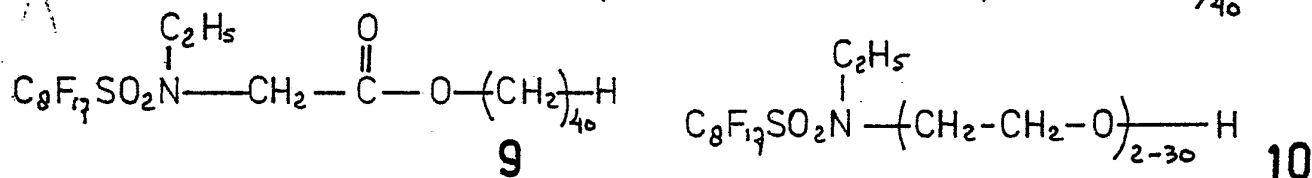
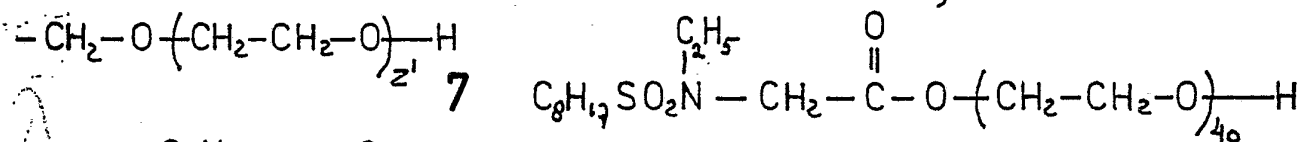
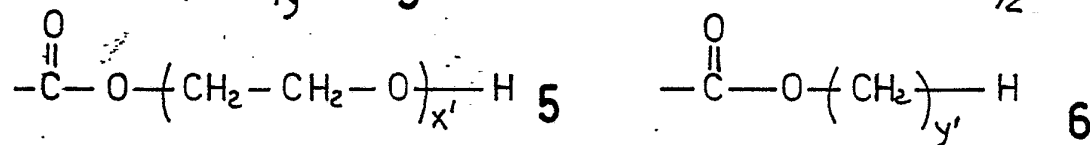
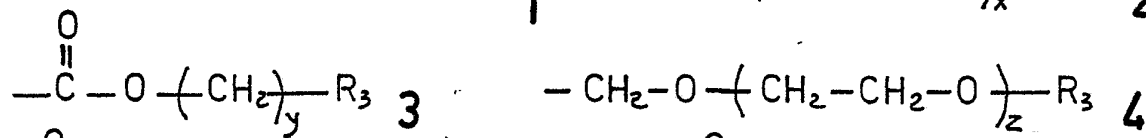
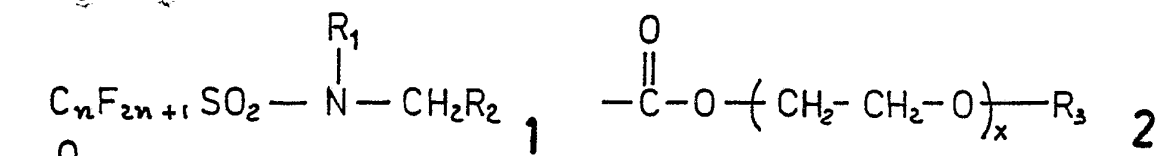
8. Eenheid volgens één der conclusies 1 tot 7, met het kenmerk, dat met de zilverhalogenide-emulsielaag een kleurenbeeldleverend materiaal is geassocieerd.

9. Eenheid volgens één der conclusies 1 tot 7, met het kenmerk, dat de beeldopneemlaag (c) kiemen voor de precipitatie van zilver bevat.

10. Eenheid volgens één der conclusies 1 tot 8, met het kenmerk, dat de beeldopneemlaag (b) zich bevindt tussen de drager en de zilverhalogenide-emulsielaag of lagen en dat de eenheid een transparant dekvel heeft over de laag heen die het verst van de drager is verwijderd.

11. Eenheid volgens één der conclusies 1 tot 8, met het kenmerk, dat de drager van het fotogevoelige element (a) opaaak is en dat de beeldopneemlaag (b) zich bevindt op een afzonderlijke transparante drager, die is aangebracht over de laag heen die het verst is verwijderd van de opake drager.

8400944



8400944

