

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **83104831.9**

⑤① Int. Cl.³: **G 03 C 5/54**

⑳ Anmeldetag: **17.05.83**

③① Priorität: **29.05.82 DE 3220435**

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

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **07.12.83**
Patentblatt 83/49

⑦② Erfinder: **Strauss, Jürgen, Dr.,
Andreas-Gryphius-Strasse 24, D-5000 Köln 80 (DE)**
Erfinder: **Helling, Günter, Dr., In der Hildscheid 16,
D-5068 Odenthal (DE)**
Erfinder: **Bergthaller, Peter, Dr., Wolfskaul 1,
D-5000 Köln 80 (DE)**

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

⑤④ **Bildempfangselement für das Farbdiffusionsübertragungsverfahren.**

⑤⑦ Ein als Bildempfangselement für das Farbdiffusionsübertragungsverfahren geeignetes fotografisches Material enthält in folgender Reihenfolge

1. eine auf einem Schichtträger angeordnete hydrophile Bindemittelschicht, die öllösliche Nickelchelate oder Kupfer(II)-Chelate als Metallisierungsmittel für die Bildung von farbigen Komplexen aus organischen farblosen oder farbigen Komplexbildnern enthält; und

2. eine anfärbbare hydrophile Bindemittelschicht, die polymere Beizmittel mit quaternierten heterocyclischen Aminofunktionen enthält.

Aus den bei der Entwicklung bildmäßig in die anfärbbare Schicht übertragenen chelatisierbaren Bildfarbstoffen werden die entsprechenden Nickel- bzw. Kupfer(II)-Komplexe mit verbesserter Lichtstabilität gebildet. Auch mit konventionellen nicht-komplexierbaren Bildfarbstoffen werden die Lichteigenschaften deutlich verbessert.

EP 0 095 650 A2

AGFA-GEVAERT
Aktiengesellschaft
Patentabteilung

D 5090 Leverkusen 1
Hs/by-c

Bildempfangselement für das Farbdiffusionsübertragungs-
verfahren

Die Erfindung betrifft ein Bildempfangselement für die
Herstellung farbfotografischer Bilder nach dem Farb-
diffusionsübertragungsverfahren, wobei für die Erzeu-
5 gung des Farbfildes vorwiegend nachmetallisierbare
diffusionsfähige Farbstoffe zur Anwendung gelangen.
Das Bildempfangselement weist erfindungsgemäß eine
auf einem Schichtträger angeordnete Schichtenkombi-
nation auf, bestehend aus einer durch diffusionsfähige
organische Farbstoffe anfärbbare Schicht und einer
10 hierzu benachbarten hydrophilen Bindemittelschicht,
die ein Metallisierungsmittel in Form einer Disper-
sion eines wasserunlöslichen organischen Kupfer(II)-
oder Nickelkomplexes enthält.

15 In Bildempfangsschichten für das fotografische Farb-
diffusionsübertragungsverfahren ist die Verwendung
von mehrwertigen, insbesondere komplexbildenden Metall-
kationen von besonderem Interesse. Bekanntlich wird
bei dem besonders für die Colorsofortbildfotografie

wichtigen Farbdiffusionsübertragungsverfahren ein lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit mehreren Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit und diesen zugeordneten farbgebenden Verbindungen verwendet. Als farbgebende Verbindungen kommen beispielsweise sogenannte Farbstoffentwickler ("dye developer") in Frage, wobei es sich um originär diffusionsfähige Verbindungen mit einem chromophoren Rest handelt und einer Entwicklerfunktion, durch die die Verbindungen bei der Entwicklung bildmäßig immobilisiert werden, oder auch nicht-diffundierende farbgebende Verbindungen mit einem chromophoren Rest, der bei Entwicklung bildmäßig als diffusionsfähiger Farbstoff oder Farbstoffvorläufer in Freiheit gesetzt wird (Farbabspalter). Sofern der chromophore Rest der Farbstoffentwickler oder der Farbabspalter besondere Substituenten enthält, die als Liganden zur Komplexbildung mit mehrwertigen Metallkationen geeignet sind, besteht die Möglichkeit, die Komplexbildung zur Verbesserung der Lichtstabilität, zur Beeinflussung des Farbtones sowie zur Fixierung der in die Bildempfangsschicht übertragenen Bildfarbstoffe auszunutzen. Zweckmäßigerweise wird die Komplexierung erst nach erfolgtem Farbübertrag durchgeführt, wozu entweder das Bildempfangsmaterial mit einer Lösung der komplexbildenden mehrwertigen Metallkationen, z.B. in Form einer Lösung der entsprechenden Salze, behandelt wird oder dadurch, daß die mehrwertigen Metallkationen in eine oder mehrere Schichten des Bildempfangsmaterials eingelagert werden, so daß sie sofort während des Entwicklungsvorganges mit den eindiffundierenden Farbstoffen unter Komplexbildung reagieren können.

In Research Disclosure Nr. 18534 (September 1979) sind Polymere mit einem Gehalt an komplex gebundenen mehrwertigen Metallkationen und deren Verwendung in Bildempfangsschichten von farbfotografischen Materialien für das Farbdiffusionsübertragungsverfahren beschrieben. Die Aufnahmekapazität der dort erwähnten Polymerisate für mehrwertige Metallkationen ist jedoch begrenzt.

Aus EP-A 0 009 411 ist es bekannt, daß als Metallisierungsmittel für nachkomplexierbare Bildfarbstoffe die kationischen Nickel- oder Kupfer-(II)-Komplexe von Polyvinylpyridin oder Polyvinylimidazol verwendet werden können. Diese Komplexe weisen zwar bei neutralem pH nur wenig Eigenfärbung auf, sie nehmen aber beim pH-Wert eines alkalischen Verarbeitungsmediums rasch eine dunkle Färbung an, die nur sehr langsam - wenn überhaupt - wieder abgebaut wird und das Bild während dieser Zeit unansehnlich macht.

Aus der genannten europäischen Patentanmeldung ist weiterhin bekannt, daß als Metallisierungsmittel Metallkomplexe von Polymeren mit Iminodiessigsäureeinheiten verwendet werden können. Diese Metallisierungsmittel sind polymer-chemisch schwer zu handhaben und - insbesondere im Fall von Latexpolymeren - agglomerationsanfällig.

In US-A 4 282 305 ist ein Bildempfangselement mit einer doppelschichtigen Struktur beschrieben, bestehend aus

- einer Metallspenderschicht und einer darüber angeordneten anfärbbaren Schicht. Als Metallisierungsmittel werden wäßrige Lösungen von Metallsalzen, z.B. Nickelsulfat erwähnt. Die anfärbbare Schicht enthält ein polymeres
- 5 Beizmittel mit heterocyclischen tertiären Aminogruppen, z.B. Polyvinylimidazol. Selbst bei dieser doppelschichtigen Anordnung treten durch Reaktion von Kupfer(II)- oder Nickelionen mit Polyvinylimidazol bei der Herstellung gießtechnische Schwierigkeiten auf. Außerdem ist ein
- 10 solches Bildempfangselement unbrauchbar, wenn Kupfer-salze als Metallisierungsmittel verwendet werden, da dann schon Mengenteile von 5 mmol/m² oder weniger eine unerwünschte prohibitive Anfärbung der Bildweißen bewirken.
- 15 Aufgabe der Erfindung ist es, ein Bildempfangselement für farbfotografische Bilder nach dem Farbdiffusionsübertragungsverfahren anzugeben in dem Metallisierungsmittel und polymere Beizmittel in getrennten aber benachbarten Schichten enthalten sind. Die Metallisierungsmittel sollen auf besonders einfache Weise in eine
- 20 Schicht des Bildempfangselementes eingebracht werden können, und Nickel- oder Kupfer-(II)-Ionen diffusionsfest gebunden enthalten, mit kationischen Beizmitteln nicht agglomerieren und keinerlei Nachteile für das entstehende Bild, insbesondere keine störende Eigenfärbung
- 25 aufweisen.

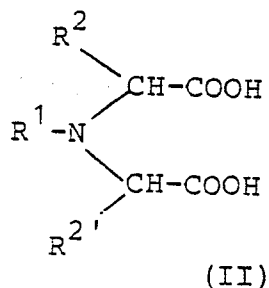
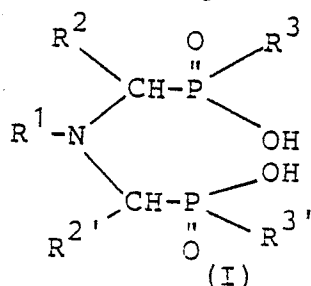
Es wurde gefunden, daß ein doppelschichtiges Bildempfangselement, das den geschilderten Ansprüchen genügt,

hergestellt werden kann, wenn man als Metallisierungsmittel wasserunlösliche organische Nickel- oder Kupfer-(II)-Komplexe verwendet und diese in Form wäßriger Dispersionen, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Ölbildnern der Gießlösung für die benachbarte hydrophile Bindemittelschicht zusetzt.

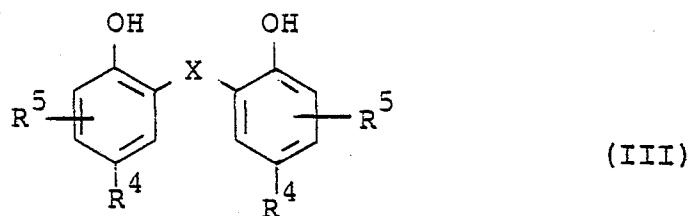
Gegenstand der Erfindung ist ein Bildempfangselement für das Farbdiffusionsübertragungsverfahren, mit einer auf einem Schichtträger angeordneten durch diffusionsfähige organische Farbstoffe anfärbbaren Schicht und einer hierzu benachbarten ein Metallisierungsmittel für nachmetallisierbare Farbstoffe enthaltenden hydrophilen Bindemittelschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die benachbarte hydrophile Bindemittelschicht das Metallisierungsmittel in Form einer Dispersion eines wasserunlöslichen organischen Kupfer-(II)- oder Nickelkomplexes und gegebenenfalls eines Ölbildners enthält.

Beispiele geeigneter Metallisierungsmittel, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind im folgenden aufgeführt.

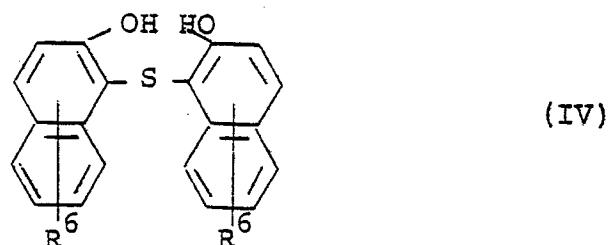
Nickelkomplexe und Kupfer-(II)-Komplexe von Iminobismethylenphosphinsäuren oder -phosphonsäuren (Formel I) oder von Iminodiessigsäuren (Formel II)



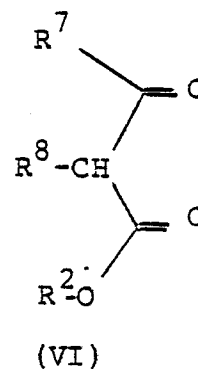
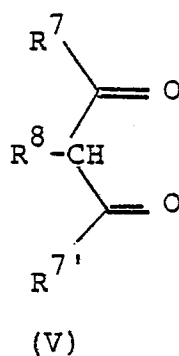
Nickelkomplexe von 2,2'-Thiobisphenolen, 2,2'-Sulfinylbisphenolen oder 2,2'-Sulfonylbisphenolen (Formeln III und IV)



5



Nickelkomplexe und Kupfer-(II)-Komplexe von enolisierbaren 1,3-Dicarbonylverbindungen, z.B. 1,3-Diketonen (Formel V) oder β -Ketocarbonsäureestern (Formel VI)



10 In den Formeln I bis VI bedeuten:

- R^1 einen gegebenenfalls durch -O- unterbrochenen, Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 30 C-Atomen;
- 5 $R^2, R^{2'}$ Wasserstoff, Alkyl mit bis zu 5 C-Atomen, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aryl mit 6 bis 10 C-Atomen,
- $R^3, R^{3'}$ Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, Aralkyl oder OH;
- X $\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{-S-}, \text{-}\overset{\text{O}}{\text{S}}\text{-} \text{ oder } \text{-SO}_2\text{-}; \end{array}$
- 10 R^4 einen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 18 C-Atomen, der entweder direkt oder über -O- angeknüpft ist, Halogen oder eine Gruppe R^6 ;
- 15 R^5 Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 18 C-Atomen, Alkenyl, einen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten Benzolringes, oder eine Gruppe R^6 , falls nicht R^4 eine Gruppe R^6 bedeutet;
- R^6 $\begin{array}{c} \text{R}^{10} \\ \diagup \\ \text{-CO-O-R}^9, \text{-CO-N} \\ \diagdown \\ \text{R}^{10'} \end{array}, \begin{array}{c} \text{R}^{10} \\ \diagup \\ \text{-SO}_2\text{-N} \\ \diagdown \\ \text{R}^{10'} \end{array},$
 -NH-CO-R^{11} oder $\text{-NH-SO}_2\text{-R}^{12}$;
- $R^7, R^{7'}$ Alkyl, Aryl oder eine heterocyclische Gruppe;

- R^8 Wasserstoff oder eine Gruppe R^7 ; oder R^7 und R^8 bedeuten zusammen einen Rest zur Vervollständigung eines carbocyclischen oder heterocyclischen Ringes;
- R^9 Alkyl, Aralkyl oder Cycloalkyl mit bis zu 8 C-Atomen;
- 5 $R^{10}, R^{10'}$ Reste wie R^2 und $R^{2'}$ oder beide zusammen einen Rest zur Vervollständigung einer 5-, 6- oder 7-gliedrigen cyclischen Aminogruppe (Pyrrolidin, Piperidin, Perhydroazepin, Morpholin);
- R^{11} Alkyl, Aralkyl, Aryl, $-OR^9$ oder $-N \begin{array}{l} \nearrow R^{10} \\ \searrow R^{10'} \end{array}$;
- 10 R^{12} Alkyl, Aryl oder $-N \begin{array}{l} \nearrow R^{10} \\ \searrow R^{10'} \end{array}$.

Die in den Formeln I bis VI dargestellten Reste R^1 bis R^8 haben u.a. die Funktion von Ballastresten, d.h. die Gesamtheit der in einer Verbindung vorliegenden Reste ist hinsichtlich der Größe derart beschaffen, daß eine

15 diffusionsfeste Einlagerung der aus den Verbindungen gebildeten Nickel- bzw. Kupfer-(II)-Komplexe in fotografische Schichten gewährleistet ist.

Als Kohlenwasserstoffreste, die durch R^1 und R^4 dargestellt sind, kommen beispielsweise in Frage: Alkyl,

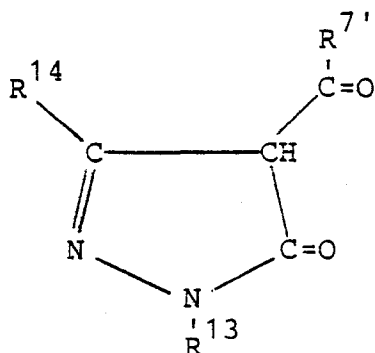
20 Aralkyl, Cycloalkyl oder Aryl. Besondere Beispiele sind Ethyl, n-Butyl, 2-Ethylhexyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, Benzyl, Phenylethyl, Phenyl, 4-Dodecylphenyl, Cyclohexyl. Ein durch -O- unterbrochener Kohlenwasserstoffrest ist

beispielsweise ein Alkoxyalkylrest oder ein Aroxyalkylrest; ein Beispiel hierfür wäre etwa eine 4-(2,4-Bis-tert.-amylphenoxy)-butylgruppe.

5 Eine durch R^2 , R^3 , R^5 , R^7 , R^9 , R^{11} oder R^{12} dargestellte Alkylgruppe ist beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, Isobutyl oder n-Heptadecyl.

Beispiele für durch R^2 , R^7 , R^{11} oder R^{12} dargestellte Arylgruppen sind Phenyl und Naphthyl, die gegebenenfalls weiter substituiert sein können, z.B. durch Hydroxy,
10 Methoxy, t-Butyl oder eine Gruppe mit Ballastcharakter, etwa eine n-Dodecylthio- oder n-Hexadecyloxygruppe.

Ein durch R^7 und R^8 vervollständigter carbocyclischer Ring ist beispielsweise ein Cyclohexadienonring. Beispiele für 1,3-Dicarbonylverbindungen, in denen R^7 und
15 R^8 zusammen einen heterocyclischen Ring vervollständigen, sind etwa 4-Acylpyrazolinone der folgenden Formel VII



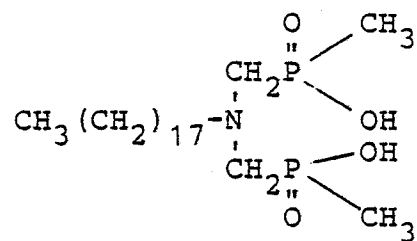
(VII)

worin

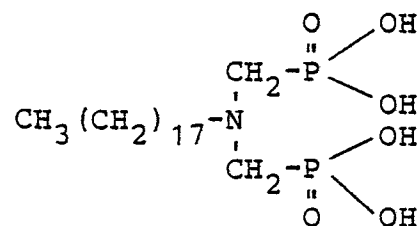
20 R^{13} für eine Gruppe R^7 und R^{14} für Alkyl steht und
 R^7 und $R^{7'}$ die bereits angegebene Bedeutung haben.

Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formeln I bis VI sind im folgenden angegeben.

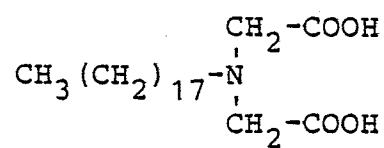
Verbindung 1



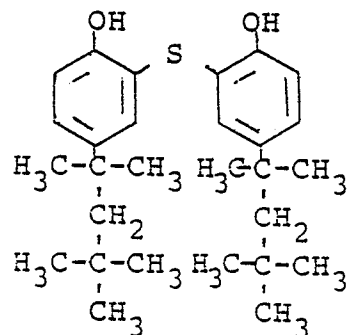
Verbindung 2

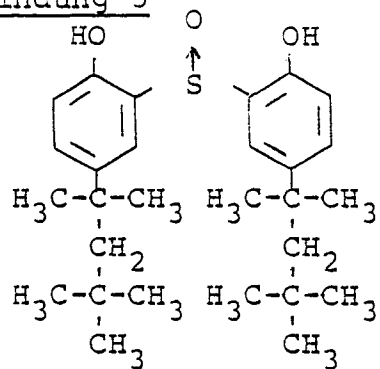
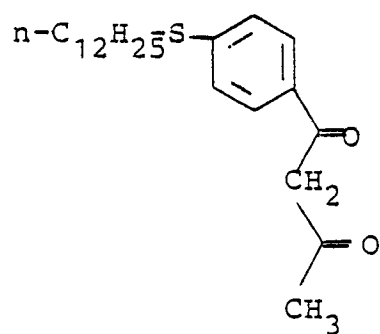
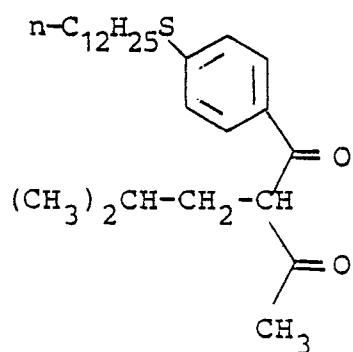


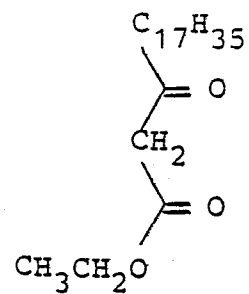
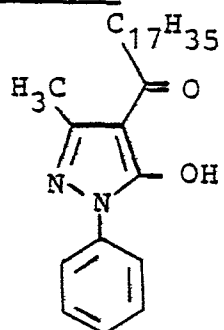
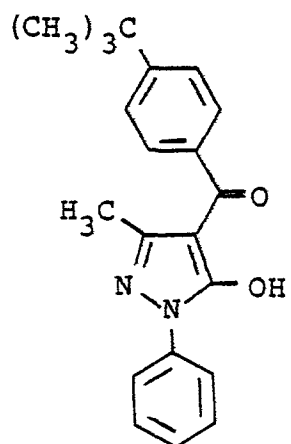
Verbindung 3

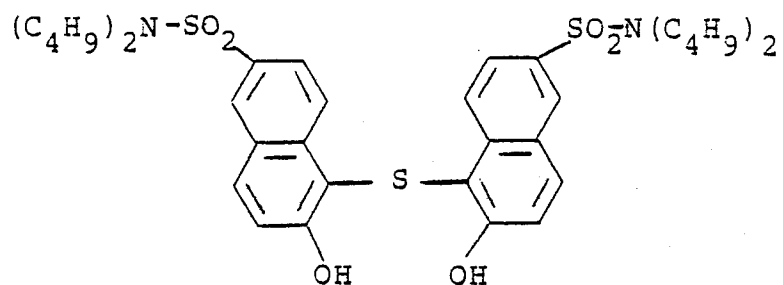
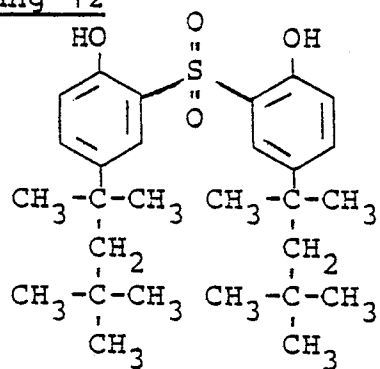
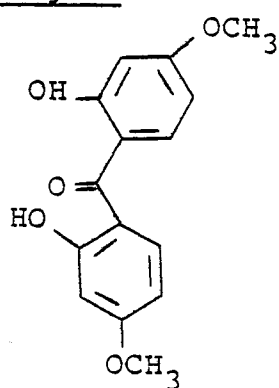


Verbindung 4

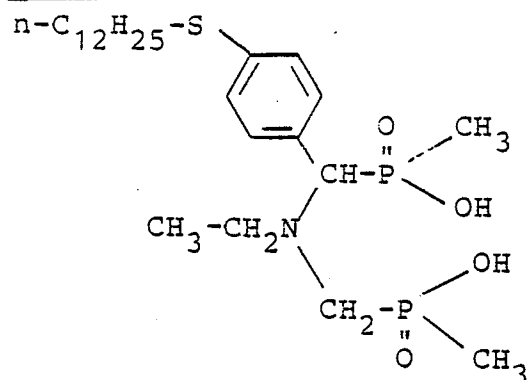


Verbindung 5Verbindung 6Verbindung 7

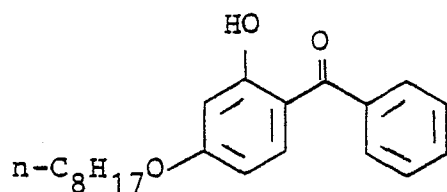
Verbindung 8Verbindung 9Verbindung 10

Verbindung 11Verbindung 12Verbindung 13

Verbindung 14



Verbindung 15



Die zur Herstellung geeigneter Nickel- oder Kupfer-(II)-
 chelate verwendeten Iminobismethylenphosphonsäuren-
 bzw. phosphinsäuren (Formel I) sind grundsätzlich be-
 5 kannt. Ihre Herstellung ist beispielsweise beschrieben
 in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band
 XII/1, Seiten 486-488 sowie in den Artikeln von Petrov
 Makljaev und Bliznjuk in Chem. Abstr. 54, 260 (1960)
 10 und G.M. Kosolapoff in J. Amer. Chem. Soc. 67, 1180
 (1945); des weiteren in US-A 2 470 190. Sie erfolgt
 auf günstigem Weg durch Umsetzung von 1 Mol primärem

Amin mit zwei Mol Carbonylverbindung, bevorzugt Form-
aldehyd oder Benzaldehyd und zwei Mol Phosphorigsäure-
dialkylester oder Phosphonigsäuredialkylester. Der
dabei gebildete N-substituierte Iminobismethylenphos-
phonsäurediester oder Iminobismethylenphosphinsäure-
5 ester läßt sich mit Mineralsäuren, insbesondere mit
Bromwasserstoff- oder Jodwasserstoffsäure leicht ver-
seifen.

Steht in Formel I R^3 und $R^{3'}$ für einen Alkoxyrest, dann
10 resultiert am Ende der Synthese je nach den angewandten
Hydrolysebedingungen entweder eine zweibasige Phosphon-
säuregruppe oder eine einbasige Phosphinsäuremonoester-
gruppe.

Die Ausgangsmaterialien für die erfindungsgemäßen Imino-
15 bismethylenphosphonsäuren und Phosphinsäuren sind durch-
wegs bekannte und technisch bequem zugängliche Verbin-
dungen. So werden z.B. die Alkanphosphonigsäuremonoalkyl-
ester aus den bequem zugänglichen -dialkylestern durch
saure Verseifung auf einfache Weise und in hohen Aus-
20 beuten hergestellt. In diesem Zusammenhang ist auf den
Artikel von K. Sasse in Houben-Weyl, Band XII/1 Seiten
294-331 zu verweisen. Detaillierte Angaben zu einzelnen
Synthesen finden sich bei M. Sander, Chem. Ber. 93,
1220 (1960) und K.A. Petrov, Zhnr. obszh. Khim. 31,
25 179 (1961).

Beispielhaft für die benutzten Syntheseverfahren ist nach-
stehend die Herstellung der Verbindung 1 beschrieben.

Verbindung 1

a) N-Octadecyliminobismethylenphosphinsäurediisobutyl-
ester

Zu 134,5 g (0,5 mol) n-Octadecylamin und 122 g (1,0 mol)
5 Methanphosphorigsäuremonoisobutylester wurden bei 20°C
unter Rühren 100 g 30 %ige Formaldehydlösung zugetropft.
Es wurde noch 2 h am Dampfbad nachgerührt und anschlie-
ßend unter vermindertem Druck eingeengt. Das Produkt fällt
als schwach gelbliches Öl an.

10 b) N-Octadecyliminobismethylenphosphinsäure
(Verbindung 1)

Das Rohprodukt aus der vorher beschriebenen Umsetzung
wurde in 600 ml Essigsäure aufgenommen, auf 80°C er-
wärmt und mit 170 g 48 %iger Bromwasserstoffsäure ver-
15 setzt. Man hält noch 6 h unter Rückfluß und kühlte
dann auf Raumtemperatur ab. Das Reaktionsgemisch wurde
zwischen 800 ml Dichlormethan und 300 ml Wasser ver-
teilt. Die Dichlormethanphase wurde abgetrennt und ein-
gedampft. Beim Digerieren mit Acetonitril kristalli-
20 sierte die Masse durch. Ausbeute 162 g = 72 % der
Theorie.

Die zur Herstellung geeigneter Nickel- oder Kupfer-(II)-
chelate verwendeten Iminodicarbonsäuren (Formel II)
sind ebenfalls grundsätzlich bekannt. Ihre Herstellung

ist beispielsweise beschrieben in Houben-Weyl, Band XI/2
Seiten 404-416 sowie in dem Artikel von Stein, Gregor
und Spoerri in J. Amer. Chem. Soc. 77, 191 (1955).

- 5 Sie erfolgt auf günstigem Weg durch Umsetzung von 1 Mol
primärem Amin mit 1 Mol eines α -Chlorcarbonsäureesters.
Der dabei gebildete N-substituierte Aminocarbonsäure-
ester läßt sich mit Natronlauge besonders leicht ver-
seifen. Durch weitere Umsetzung mit 1 Mol α -Chlorcar-
bonsäure-Natriumsalz erhält man das Dinatriumsalz einer
10 Iminodicarbonsäure. Als Beispiel für die benutzten
Syntheseverfahren ist nachstehend die Herstellung der
Verbindung 3 beschrieben.

Verbindung 3

N-Octadecyliminodiessigsäure

- 15 53,8 g (0,2 mol) n-Octadecylamin und 34,0 g (0,22 mol)
Chloressigsäuremethylester wurden in 400 ml Ethanol 3 h
am Dampfbad erhitzt. Zu der Lösung wurden 25 g Natrium-
hydroxid in 150 ml Wasser gegeben und es wurde weitere
2 h am Dampfbad gerührt. 35,7 g (0,22 Mol) Chloressig-
20 saures Natrium und 10 g (0,25 mol) Natriumhydroxid in
200 ml Ethanol und 200 ml Wasser wurden zugegeben und
das Gemisch wurde weitere 4 h am Dampfbad erhitzt. Nach
Abkühlen wurde der Niederschlag abfiltriert und an der
Luft getrocknet.
- 25 Ausbeute: 72,6 g, 87 % der Theorie; farbloses Kristall-
pulver.

Die Herstellung der 2,2'-Thiobisphenole (Formel III) ist grundsätzlich bekannt und z.B. in der GB-A 858 890 sowie in der DE-A 29 37 294 beschrieben. Alle aufgeführten 2,2'-Thiobisphenole wurden nach dem dort angegebenen Verfahren durch Umsetzung des entsprechenden Phenols mit der 0,5-molaren Menge Schwefeldichlorid in Gegenwart von wenig ZnCl_2 hergestellt. Falls das eingesetzte Phenol zwei unsubstituierte o-Stellungen zur phenolischen Hydroxylgruppe aufweist und Schwefeldichlorid im Überschuß eingesetzt wird, werden Umsetzungsprodukte erhalten, die neben den Thiobisphenolen höhermolekulare Verbindungen mit 2, 3 oder mehr Resten enthalten. Die Sulfoxide und Sulfone sind aus den Thiobisphenolen durch milde Oxidation mit H_2O_2 in Eisessig oder in Dimethylformamid bei Gegenwart von Wolframsäure herzustellen. Sie sind in Methanol besser löslich als die Thiobisphenole.

1,3-Diketone (Formel V) und α -Ketoester (Formel VI) sind grundsätzlich bekannt und z.B. in Houben-Weyl, Band VII/2d, Seite 525 ff., Band VIII, Seite 567 ff und Band VI/1d, Seite 41 bis 45 und Seite 68 ff beschrieben. Ihre Herstellung erfolgt auf günstigem Weg durch Umsetzung von 1 Mol Keton und 1 Mol Carbonsäureester bzw. Kohlensäureester mit einer Base (z.B. NaH) in Toluol als Lösungsmittel. Beispielhaft für die benutzten Syntheseverfahren ist nachstehend die Herstellung der Verbindung 6 beschrieben.

Verbindung 6

96,0 g (0,3 mol) p-Dodecylthioacetophenon und 9,0 g (0,3 mol) 80 % NaH-Dispersion in Weiß-Öl wurden mit 54,0 g Ethylacetat in 400 ml Toluol zum Sieden gebracht. Es wurde 2 h bei 120°C nachgerührt. Nach Ab-
5 kühlen der Lösung wurde mit 120 ml Isopropanol, dann mit 200 ml 2N Salzsäure versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und eingeeengt. Der feste Rückstand wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Ausbeute 97,6 g = 90 % der Theorie; farblose Kristalle.

10 4-Acylpyrazolone (Formel VII) sind ebenfalls grundsätzlich bekannt und z.B. in BE-A 817 382, DE-A 24 10 370 und US-A 4 146 540 beschrieben. Beispielhaft für die benutzten Syntheseverfahren ist nachstehend die Herstellung der Verbindung 9 beschrieben.

15 Verbindung 9

134,5 g (0,77 mol) 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, 50,0 g (0,89 Mol) Calciumoxid und 250 ml Dioxan wurden auf 75°C erhitzt. 228 g (0,77 mol) Octadecansäurechlorid wurden über 45 min zugetropft. Nach der Zugabe wurde 1 h bei
20 80°C gerührt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt. 400 ml Methanol und 100 ml konzentrierte Salzsäure wurden zugegeben und das Gemisch 30 min nachgerührt. Nach Stehen über Nacht wurde filtriert und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 71,6 g = 21 % der Theorie.

Die Herstellung der Nickel- und KupferII-Chelate wird nachstehend erläutert.

Chelat 1

(Cu-(II)-chelate von Verbindung 1)

- 5 113 g der Verbindung 1 wurden mit 50 g Kupferacetathydrat in 800 ml absolutem Ethanol 6 h unter Rückfluß gehalten. Die Lösung wurde in ein Gemisch aus 500 ml Dichlormethan und 500 ml Wasser eingetragen, die Dichlormethanphase wurde abgetrennt und in 1 l Acetonitril eing¹⁰ gerührt. Der grüne Niederschlag wurde abfiltriert und mit Acetonitril gewaschen.

Ausbeute 80 g 60 % der Theorie

Cu _{berechnet}	auf Monohydrat	11,9 %
Cu _{gefunden}		11,4 %

15 Chelat 2

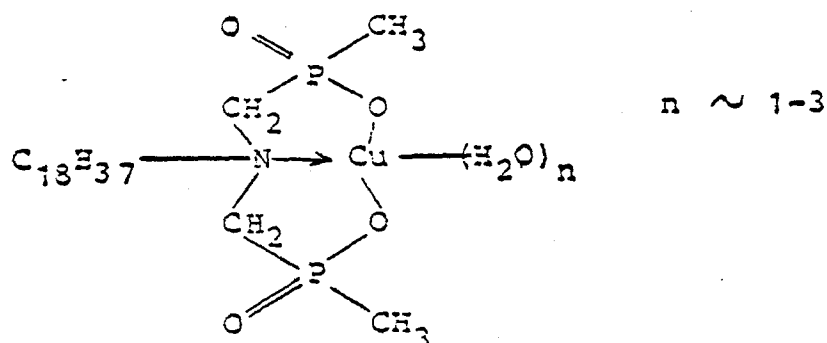
(Ni-chelat von Verbindung 1)

- 45,5 g (0,1 mol) Verbindung 1 wurden mit 25 g (0,1 mol) Nickelacetat-tetrahydrat und 15 g Ethyldiisopropylamin in 200 ml Ethanol aufgekocht und 4 h unter Rückfluß ge²⁰ halten. Nach dem Eindampfen unter vermindertem Druck wurde der Rückstand zwischen 300 ml Dichlormethan und 200 ml Wasser verteilt, die Dichlormethanphase abgetrennt, mit NaCl getrocknet und eingedampft.

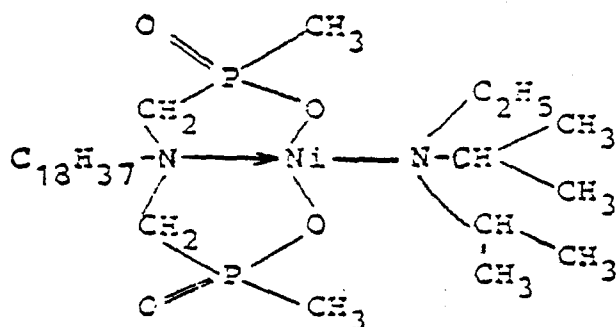
Ausbeute: 50 g blaßgrünes Pulver.

- 25 Sowohl das Cu-(II)-chelate als auch das Ni-chelat sind in Ethylacetat gut löslich.

Chelat 1 entspricht vermutlich der Formel



Chelat 2 entspricht vermutlich der Formel



Chelat 3

(Ni-chelat von Verbindung 3)

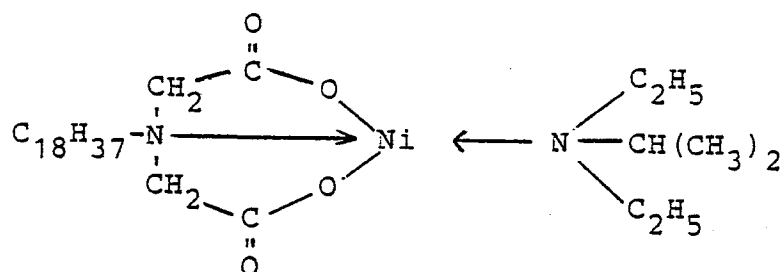
- 5 41,6 g (0,1 mol) Verbindung 3 wurden mit 25 g (0,1 mol) Nickelacetat-tetrahydrat und 15 g Ethyldiisopropylamin nach der Vorschrift für Chelat 2 zur Umsetzung gebracht. Ausbeute: 42 g blaß-grünes Pulver

Chelat 4

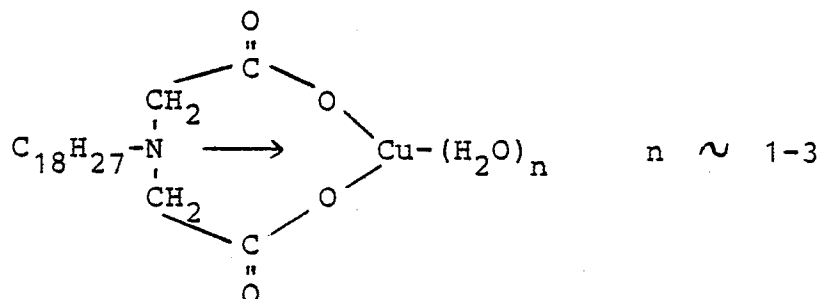
(Cu-(II))-chelate von Verbindung 3)

41,6 g (0,1 Mol) Verbindung 3 wurden mit 20 g (0,1 Mol) Kupferacetat-hydrat analog der Vorschrift für Chelat 1 zur Umsetzung gebracht.
Ausbeute: 40 g grünes Pulver

Chelat 3 entspricht vermutlich der Formel

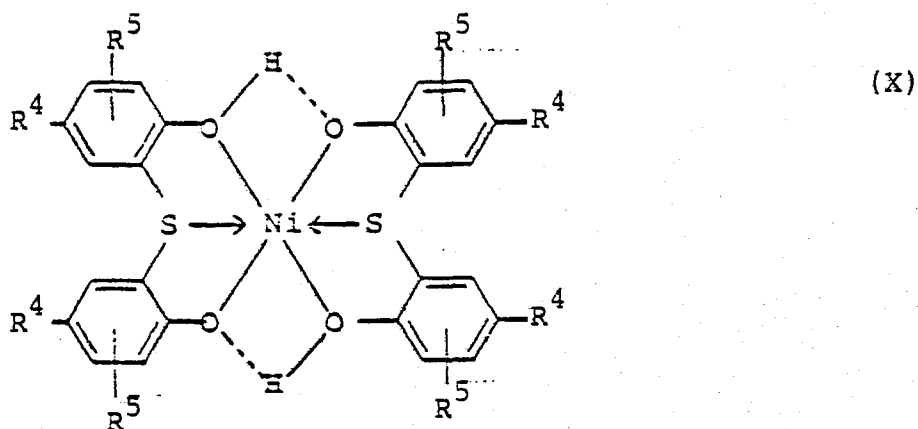
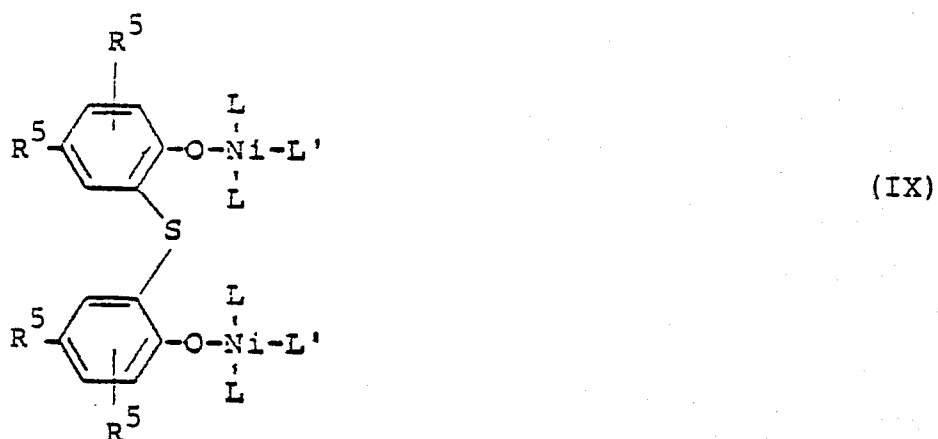
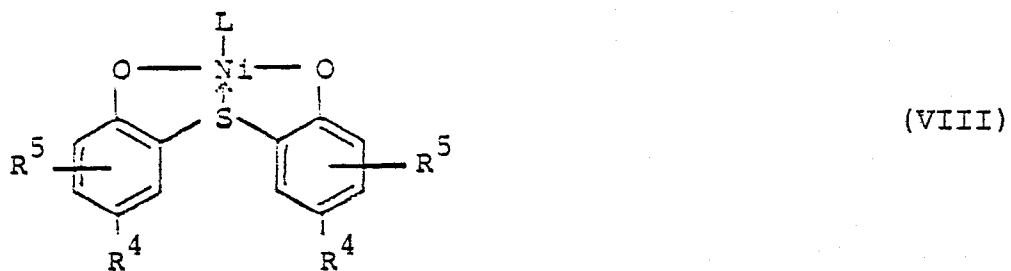


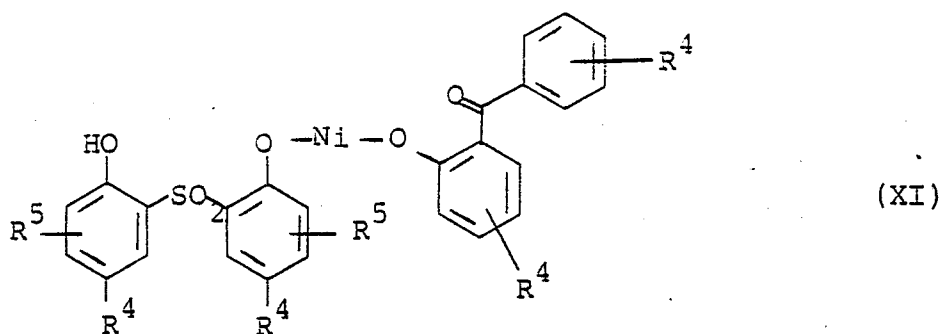
Chelat 4 entspricht vermutlich der Formel



Die wasserunlöslichen Ni-chelate der 2,2'-Thiobisphenole, 2,2'-Sulfinylbisphenole und 2,2'-Sulfonylbisphenole enthalten pro Mol Bisphenol (III, IV) 0,5-1,5 Mol Nickel; sie entsprechen im Fall der Bisphenole III beispielsweise den allgemeinen Formeln VIII, IX, X oder XI, worin die angegebenen Reste die oben beschriebene Bedeutung

haben und L, L' für nicht farbige neutrale (L) oder anionische (L') Fremdliganden stehen, die bei der Herstellung der Komplexe mit eingebracht werden.





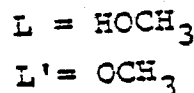
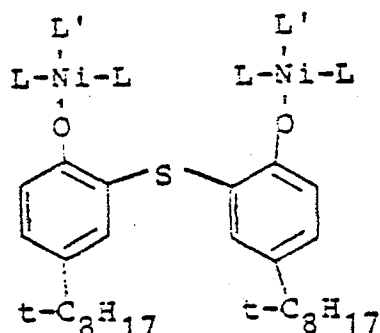
Die Herstellung der wasserunlöslichen Nickelkomplexe von Verbindungen der Formeln III und IV kann auf verschiedene Weise erfolgen. Bevorzugt werden jene Verfahren, bei denen das Bisphenol sowie gegebenenfalls ein zusätzlicher Ligand in einem niedrigsiedenden, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel vorliegen und das Nickelsalz über eine wäßrige oder zumindest teilweise wäßrige Phase eingebracht wird. Die Umsetzung wird dabei im allgemeinen unter starken Rühren durchgeführt und so lange fortgesetzt, bis aus der wäßrigen Phase kein Nickel mehr aufgenommen wird. Zur Beschleunigung der Umsetzung kann das Gemisch erhitzt, bzw. ein Teil des Lösungsmittels abdestilliert werden. Nach beendeter Umsetzung wird die wäßrige, gegebenenfalls überschüssiges Nickelsalz enthaltende Phase abgetrennt.

Die Umsetzung erfolgt bevorzugt bei pH-Werten oberhalb 7, bezogen auf die wäßrige Phase. Als Base kann ein Alkalihydroxid, ein Alkalialkoholat, ein Amin oder Amidin, ein Alkaliphenolat, ein wasserlösliches Carbonat oder ein wasserlösliches Salz einer Carbonsäure verwendet werden.

Als Fremdlingand L, der gegebenenfalls in das Nickel-
 chelat mit eingebaut wird, kommt beispielsweise in
 Frage: ein bevorzugt tertiäres Mono- oder Diamin oder
 Amidin, z.B. Ethyldiisopropylamin, Bis-2-hydroxyethyl-
 5 cyclohexylamin, Pyridin, Diazabicyclo[2,2,2]-octan,
 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]-undecen, 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]-
 non-5-en, ein Di- oder Triester der phosphorigen Säure,
 z.B. Tributylphosphit, ein aliphatischer, cycloali-
 phatischer oder araliphatischer Alkohol, ein Glykol-
 10 monoether, bzw. das entsprechende Anion.

Chelat 5

(Ni-chelat von Verbindung 4)

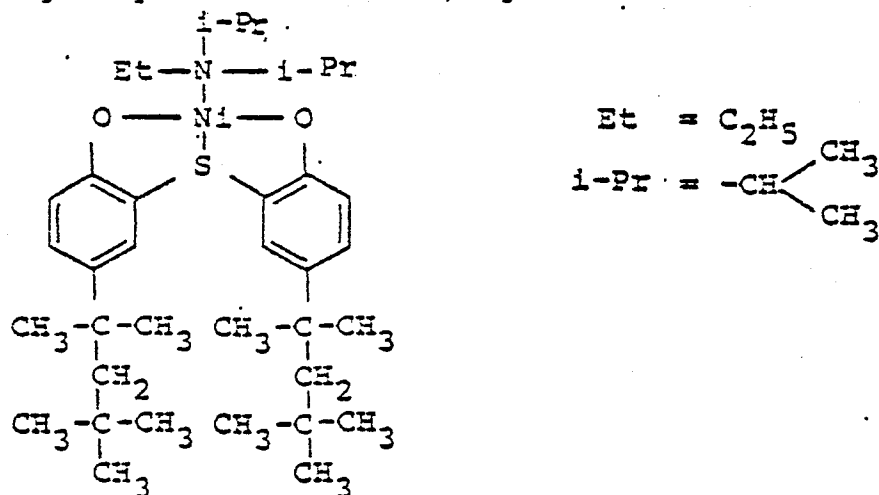


Die Herstellung erfolgt nach den Angaben der
 15 DE-A 1 768 258 durch Kochen der Ausgangsverbindungen
 (Verbindung 4 und Nickelacetat im Molverhältnis 1:2)
 in Methanol in Gegenwart der berechneten Menge Na-
 methylat. Der Komplex ist blaßgrün gefärbt und in
 Toluol oder Ethylacetat glatt löslich.

Chelat 6

(Ni-chelat von Verbindung 4)

- 11,8 g (26 mmol) Verbindung 4 (hergestellt nach den Angaben in GB-A 858 890, Fp: 134-135°C), 18,4 ml
 5 (108 mmol) Ethyldiisopropylamin, 80 ml Toluol und eine Lösung von 12,4 g (54 mmol) Nickelchlorid in 20 ml Wasser wurden nach Zugabe von 2,4 g NaOH in 10 ml Wasser 24 h am Dampfbad gerührt. Die organische Phase (Toluol) wurde von der Wasserphase abdekantiert und
 10 eingedampft. Ausbeute 11,1 g (80 % der Theorie)

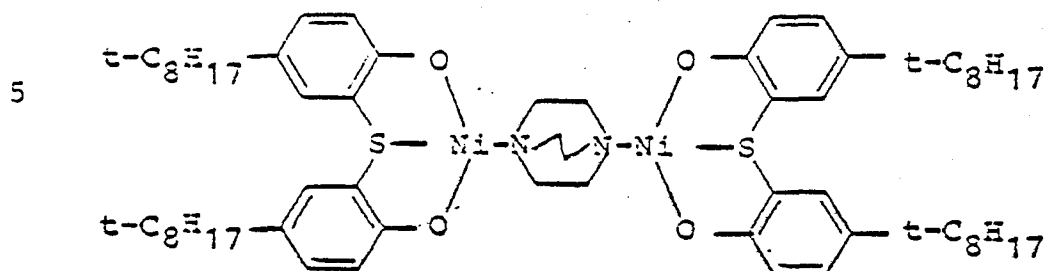


Chelat 7

(Ni-chelat von Verbindung 4)

- Zu einer Suspension des in Beispiel 1 der DE-A 2 042 652
 15 beschriebenen [2,2'-Thiobis(4-t-octylphenolat)]₂-aquo-nickel(II)-chelates (hergestellt aus 11,8 g Verbindung 1 und 6,2 g Nickelchlorid) in 120 ml Toluol wurden 1,5 g Diazabicyclo[2,2,2]octan eingetragen. Nach 2 h Erhitzen

unter Rückfluß wurde die gebildete klare Lösung unter vermindertem Druck eingedampft. Es wurden 12,7 g (95 % der Theorie) blaßgrüne, in Ethylacetat vollständig lösliche Kristalle erhalten.



Chelat 8

(Cu-(II)-chelate von Verbindung 6)

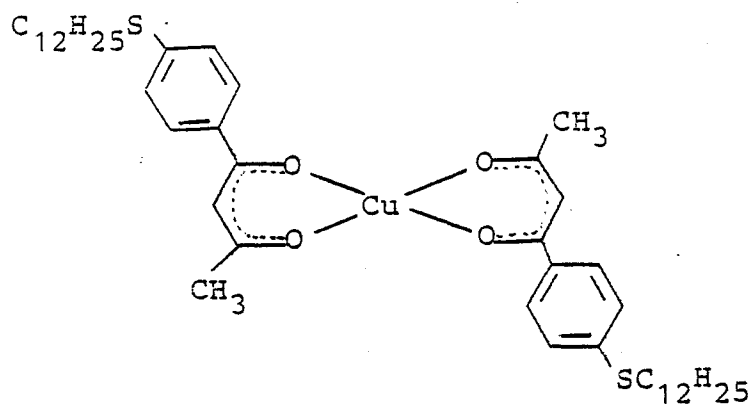
36,2 g (0,1 mol) der Verbindung 6 wurden mit 5,5 g Kupferacetathydrat in 300 ml absolutem Ethanol 6 h unter Rückfluß gehalten. Die Lösung wurde in ein Gemisch aus 400 ml Dichlormethan und 500 ml Wasser eingetragen, die Dichlormethanphase wurde abgetrennt und eingeeengt. Der feste Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 25,0 g, 64 % der Theorie; Blaß-grünes Pulver.

Chelat 9

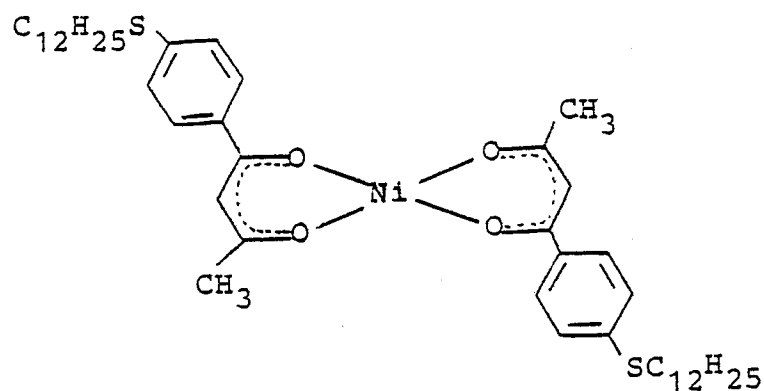
(Ni-chelat von Verbindung 6)

36,2 g (0,1 mol) der Verbindung 6 wurden mit 6,6 g Nickelacetattetrahydrat in 300 ml absolutem Ethanol analog Chelat 8 versetzt. Ausbeute 25,9 g, 66 % der Theorie; Blaß-grünes Pulver.

Chelat 8 entspricht vermutlich der Formel



Chelat 9 entspricht vermutlich der Formel



Chelat 10

(Nickelchelate von Verbindung 9)

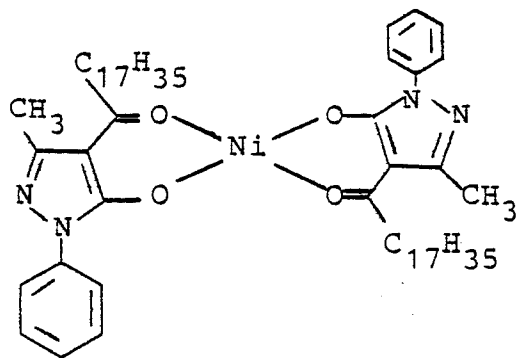
- 5 22,1 g (0,05 mol) Verbindung 9 und 6,25 g (0,025 mol) Nickelacetat-tetrahydrat wurden in 200 ml absolutem Methanol 2 h am Dampfbad erhitzt. Nach Abkühlen wurde filtriert und mit kaltem Methanol gewaschen. Ausbeute 14,5 g = 62 % der Theorie;
- 10 Blaß-grünes Pulver.

Chelat 11

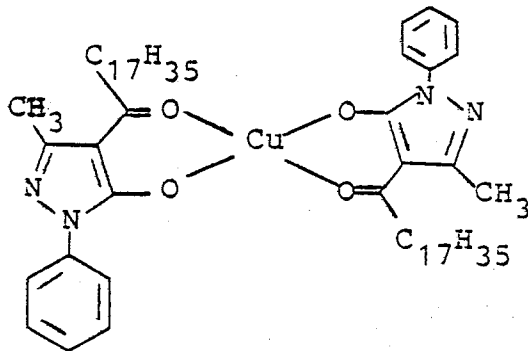
(Kupfer-(II)-chelate von Verbindung 9)

- 22,1 g (0,05 mol) Verbindung 9 und 5,0 g (0,025 mol)
Kupferacetat-hydrat wurden in 300 ml absolutem Methanol
5 analog Chelat 10 umgesetzt.
Ausbeute 15,7 g = 68 % der Theorie;
Blaß gelb-grünes Pulver.

Chelat 10 hat vermutlich die Struktur



Chelat 11 hat vermutlich die Struktur



- 10 Bei den nach der vorliegenden Erfindung benutzten Metall-
sierungsmitteln handelt es sich im Gegensatz zu der ge-

mäß US-A 4 282 305 verwendeten wasserlöslichen Metallsalzen um mehr oder weniger wasserunlösliche Verbindungen, die der jeweiligen Schicht in dispergierter Form zugegeben werden, in der sie dann aufgrund ihrer
5 Wasserunlöslichkeit eine separate Phase ausbilden. Die Einarbeitung in eine hydrophile Bindemittelschicht erfolgt meist in der Weise, daß die wasserunlöslichen Cu-(II)- bzw. Ni-Komplexe als Lösung in einem niedrigsiedenden Lösungsmittel wie Diethylcarbonat oder Ethyl-
10 acetat in der Gießzusammensetzung für eine hydrophile Bindemittelschicht dispergiert werden, zweckmäßigerweise unter gleichzeitiger Verwendung eines Ölbildners.

Bei den Ölbildnern handelt es sich um Substanzen, die im allgemeinen über 180°C sieden und für die zu disper-
15 gierenden wasserunlöslichen organischen Kupfer-(II)- bzw. Nickelkomplexe ein gutes Lösungsvermögen haben. Hierunter werden die Ester von Glutarsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Sebacinsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure
20 und Phosphorsäure oder die Ester von Glycerin, sowie Paraffin und fluoriertes Paraffin bevorzugt verwendet, weil diese Verbindungen chemisch beständig und sehr leicht zugänglich sind, sehr leicht gehandhabt werden können und bei Verwendung der Dispersionen für foto-
25 grafische Zwecke keinen nachteiligen Einfluß auf die lichtempfindlichen Materialien haben. Als Ölbildner werden erfindungsgemäß besonders bevorzugt die folgenden verwendet: Trikresylphosphat, Triphenylphosphat, Dibutylphthalat, Di-n-octylphthalat, Di-2-ethylhexylphthalat,

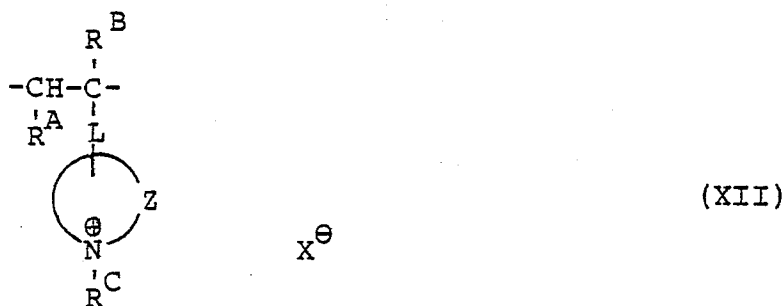
Glycerintributyrat, Glycerintripropionat, Dioctylsebacat, Paraffin und fluoriertes Paraffin. Als geeignete Ölbildner haben sich des weiteren Monoester langkettig alkylierter Bernsteinsäuren erwiesen. Derartige Verbindungen sind in US-A 3 689 271 beschrieben.

Der Gehalt an Ölbildner liegt bevorzugt zwischen 10 und 200 %, bezogen auf die Gewichtsmenge des eingesetzten Cu-(II)- bzw. Ni-Chelates.

Erfindungsgemäß werden die wasserunlöslichen Cu-(II)- bzw. Ni-Komplexe als Metallisierungsmittel in eine hydrophile Bindemittelschicht eines Bildempfangselementes eingearbeitet, die zu einer durch diffusionsfähige Farbstoffe anfärbbaren hydrophilen Bindemittelschicht benachbart ist. Hierdurch ist eine räumliche Beziehung angesprochen, durch die gewährleistet ist, daß die Metallisierungsmittel nicht zu irgendwelchen Störungen in der anfärbbaren Schicht Anlaß geben, z.B. in Form einer unerwünschten Anfärbung, aber andererseits mit einer gewissen Verzögerung eine Diffusion der entsprechenden Metallionen in die anfärbbare Schicht ermöglichen, so daß dort eine Komplexierung des Bildfarbstoffes stattfinden kann, falls letzterer chelatierbare Gruppen enthält. Zweckmäßigerweise ist das Metallisierungsmittel in einer Schicht des Bildempfangselementes enthalten, die auf der dem lichtempfindlichen Element abgekehrten Seite der anfärbbaren Schicht angeordnet ist, d.h. zwischen dem Schichtträger des Bildempfangselementes und der anfärbbaren Schicht.

Die anfärbbare Schicht des erfindungsgemäßen Bildempfangselementes enthält als Beizmittel für die diffusionsfähigen Bildfarbstoffe bevorzugt ein Polymer mit Struktureinheiten, die eine heterocyclische Aminofunktion vorzugsweise in quaternierter oder protonierter Form aufweisen. Unter einer heterocyclischen Aminofunktion wird dabei ein Stickstoffatom verstanden, das Ringglied eines heterocyclischen Ringes ist und (in Form der tertiären Base) ausschließlich mit solchen Kohlenstoff- oder Heteroatomen verbunden ist, die ebenfalls Ringglied eines heterocyclischen Ringes, insbesondere des selben heterocyclischen Ringes sind.

Die Struktureinheiten mit einer quaternierten oder protonierten heterocyclischen Aminofunktion, die ein Merkmal der erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten Beizmittel darstellen, lassen sich etwa durch folgende allgemeine Formel XII darstellen



worin bedeuten

20 Z die zur Vervollständigung eines stickstoffhaltigen heterocyclischen Ringes, insbesondere eines Pyridin- oder Imidazolringes erforderlichen Atome;

L eine einfache chemische Bindung oder ein zweibin-
diges Bindeglied zwischen dem heterocyclischen Ring
und dem C-Atom, das den Rest R^B trägt, z.B. -O-,
Alkylen mit bis zu 6 C-Atomen, Arylen mit 6 bis
5 10 C-Atomen, Arylenalkylen mit 7 bis 12 C-Atomen,
-COOR^D- oder -CONHR^D-;

R^A H, -COOR^C oder -CONHR^C;

R^B H oder Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, z.B. Methyl;

R^C Wasserstoff, Alkyl, z.B. Methyl oder Hydroxyethyl,
10 oder Aralkyl wie Benzyl;

R^D Alkylen mit bis zu 6 C-Atomen, Arylen mit 6 bis
10 C-Atomen oder Arylenalkylen mit 7 bis 12 C-
Atomen;

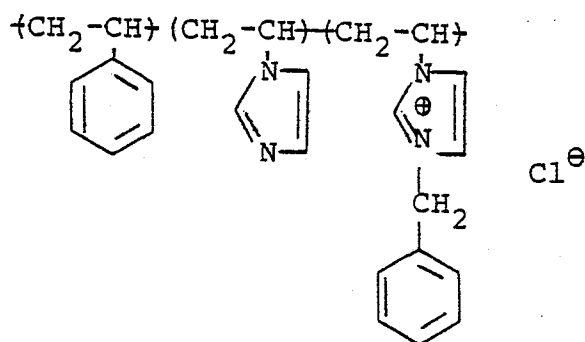
x[⊖] ein ein- oder zweiwertiges Anion, z.B. Halogenid,
15 Sulfat, Alkylsulfat, Acetat oder Phosphat.

Der durch Z vervollständigte stickstoffhaltige hetero-
cyclische Ring kann außer dem in der Formel XII dar-
gestellten Stickstoffatom mindestens ein weiteres
Stickstoffatom enthalten und dementsprechend mit der
20 Polymerkette gegebenenfalls unter Einschaltung eines
Bindegliedes L entweder über ein Ring-C-Atom oder ein
Ring-N-Atom verknüpft sein. Der Ring kann darüber
hinaus weiter substituiert sein, z.B. durch Alkyl, ins-
besondere Methyl.

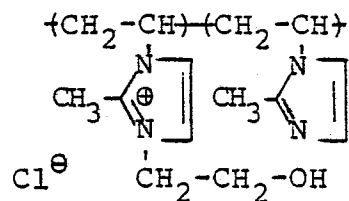
- Das als Bindemittel verwendete Polymer kann außer den Struktureinheiten mit quaternierter bzw. protonierter heterocyclischer Aminofunktion weitere Struktureinheiten enthalten, insbesondere Struktureinheiten, die
- 5 die erwähnte heterocyclische Aminofunktion, allerdings weder in quaternierter noch in protonierter Form, sondern in Form der tertiären Base enthalten, sowie gegebenenfalls Struktureinheiten, die sich von Comonomeren
- 10 ohne die erwähnte heterocyclische Aminofunktion ableiten, die mit den die erwähnte heterocyclische Aminofunktion enthaltenden Monomeren copolymerisierbar sind.

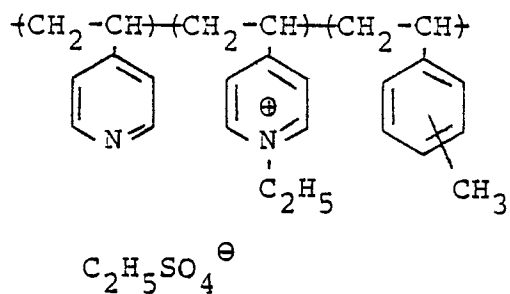
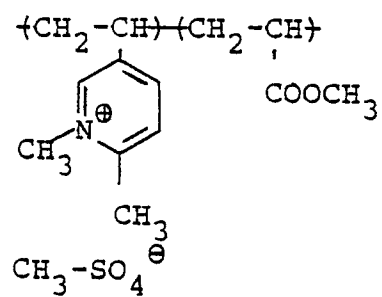
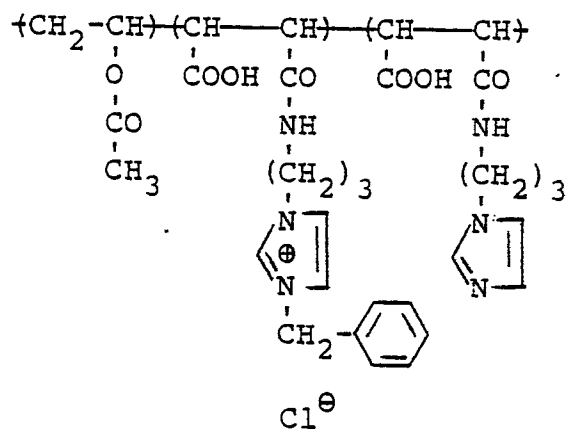
Beispiele für als Beizmittel geeignete Polymere sind im folgenden aufgeführt:

Polymer 1

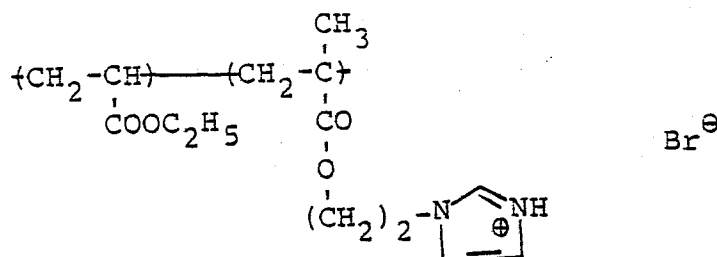


Polymer 2



Polymer 3Polymer 4Polymer 5

Polymer 6



- Die Herstellung der (Misch-)Polymerisate kann nach dem Fachmann bekannten Verfahren der Lösungs- oder Fällungs-Polymerisation erfolgen. Die Einführung der hetero-
- 5 cyclischen Aminofunktion kann entweder durch Verwendung entsprechender Monomere oder durch polymer-analoge Reaktionen erfolgen. Geeignete Monomere sind beispielsweise 4-Vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, N-Vinylimidazol, 2-Methyl-N-vinylimidazol, 1-Metha-
- 10 crolyloxyethylimidazol sowie deren Quaternierungsprodukte mit Alkylierungsmitteln, wie z.B. beschrieben in J. Polymer Science, Polymer Letters Ed., 16, 393-399 (1978); Polymer, 14, 639 (1973); J. Polymer Science, Polymer Chemistry Ed., 13, 161-170 (1975).
- 15 Bei den polymer-analogen Reaktionen geht man aus von vorgegebenen reaktiven Polymeren, die anschließend mit entsprechend substituierten Heterocyclen umgesetzt werden. Ein Beispiel ist die Reaktion von polymeren Maleinsäureanhydriden mit Aminopropylimidazol.
- 20 Als Comonomere kommen α, β -ungesättigte Verbindungen in Frage wie z.B. Vinylaromaten (Styrole), Vinylester,

Vinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, N-Vinylpyrrolidon, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Acrylamide, Methacrylamide und Maleinsäurederivate.

Es ist bekannt, daß anionische Bildfarbstoffe bei der
5 Festlegung auf kationischen Beizmitteln eine beträchtliche Einbuße an Lichtechtheit erleiden können. Der Lichtechtheitsverlust ist stark von der Struktur und der Einlagerungsform des kationischen Beizmittels abhängig und hängt auch in schwer vorhersehbarer Weise
10 mit der Konstitution des festgelegten Bildfarbstoffes zusammen.

Zur Verbesserung der Lichtechtheit von auf kationischen Beizmitteln festgelegten Bildfarbstoffen wurde in DE-A 27 40 719 deren nachträgliche Metallisierung mit
15 Übergangsmetallionen vorgeschlagen. Erfindungsgemäß wird die Metallisierung mittels Cu-(II)- bzw. Ni-Ionen durchgeführt, die von der zu der anfärbbaren Schicht benachbarten sogenannten Metallspenderschicht geliefert werden, in der diese Ionen in Form wasserun-
20 löslicher organischer Komplexverbindungen dispergiert vorliegen.

Die Verwendung von Nickelchelaten zur Stabilisierung von fotografischen Farbbildern ist mehrfach beschrieben worden. So ist in der DE-A 28 53 826 die Verwen-
25 dung von Nickelchelaten aus Thioamiden der Picolinsäure- oder Chinaldinsäurereihe zur Stabilisierung

von Farbstoffen gegen Licht beschrieben. Die beträchtliche Eigenfärbung der dort beschriebenen Nickelchelate würde schon bei Mengenanteilen von 5 mmol/m² Bildempfangsschicht zu einer prohibitiven Anfärbung der Bild-
5 weißen führen.

Zur Verwendung in Bildempfangselementen für das Farbdiffusionsübertragungsverfahren sind nur solche Kupfer- oder Nickelkomplexe geeignet, die noch in Mengenanteilen von 50 mmol/m² nicht zu einer Anfärbung der anfärb-
10 baren Schicht über Dichten von 0,07, gemessen hinter Blau-, Grün- oder Rotfilter, führen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Kupfer- oder Nickelkomplexe können in der verschiedenartigsten Weise verwendet werden, um Kupfer-(II)- oder Nickelionen
15 diffusionsfest in Schichten einzulagern, ohne daß ihre Reaktivität gegenüber komplexbildenden Farbstoffen verloren geht. So können die Komplexe mit Bindemitteln wie beispielsweise Gelatine, Polyvinylalkohol, Cellulose-
derivaten, Polyacrylamiden vermischt werden und in
20 Form dieser Mischungen zur Herstellung transparenter Schichten verwendet werden.

Die beschriebenen Cu-(II)- oder Ni-Komplexe eignen sich ferner als Metallspender für die Einlagerung in fotografische Schichten, in denen durch Reaktion der komplex gebundenen Metallionen mit anderen organischen
25 farblosen oder farbigen farbbildenden Komplexbildnern eine gleichmäßige oder bildmäßige Anfärbung erzeugt

werden soll. Die Erzeugung einer gleichmäßigen Anfärbung dient beispielsweise dazu um nach der bildmäßigen Be-
lichtung ein bei der Entwicklung eines integralen Auf-
zeichnungsmaterials entstehendes unerwünschtes Bild un-
sichtbar zu machen, z.B. ein in dem lichtempfindlichen
5 Element zurückgehaltenes negatives Farbbild, wenn in der
Bildempfangsschicht ein positives Farbbild erzeugt wird.
Mit Vorteil werden die beschriebenen Komplexe nach der
vorliegenden Erfindung aber in einer sogenannten Metall-
10 spenderschicht ("metal source") verwendet, die zu-
sammen mit einer anfärbbaren Schicht und einem Schicht-
träger ein sogenanntes Bildempfangselement darstellt. Ein
solches Bildempfangselement kann ein integraler Bestand-
teil eines mehrschichtigen lichtempfindlichen farbfoto-
15 grafischen Aufzeichnungsmaterials sein, in welchem Fall
es nach der Entwicklung entweder mit dem ursprünglich
lichtempfindlichen Element verbunden bleibt oder von
jenem abgetrennt wird. Das Bildempfangselement kann
aber auch zunächst als separates nicht lichtempfind-
20 liches fotografisches Material vorliegen, das erst
während der Verarbeitung des lichtempfindlichen Auf-
zeichnungsmaterials mit jenem in Kontakt gebracht und
gegebenenfalls anschließend wieder abgetrennt wird.

Das Bildempfangselement gemäß der vorliegenden Er-
25 findung zeichnet sich durch beträchtliche Vorteile
aus, vor allem im Hinblick auf das hohe Lichtecht-
heitsniveau und den klaren Farbton der Farbübertrage
insbesondere wenn Bildfarbstoffe mit chelatisier-
baren Gruppen zur Anwendung gelangen.

Die Bildempfangselemente können in üblicher Weise gehärtet werden, um ihre Kratzfestigkeit zu verbessern, sowie um die Flüssigkeitsaufnahme während der Verarbeitung mit einem alkalischen Medium zu begrenzen.

- 5 Die Stabilität der dispergiert eingelagerten Kupfer-(II)- bzw. Nickelchelate ist groß genug um zu verhindern, daß während einer längeren Lagerung Cu-(II)- oder Ni-Ionen in die hydrophile Bindemittelphase austreten und dort gegebenenfalls bis zum eingelagerten Farbabspalter diffundieren, womit ein Verlust an Diffusionsfähigkeit sowie
10 an fotografischer Empfindlichkeit verbunden wäre.

Das erfindungsgemäße Bildempfangselement ist daher besonders geeignet zur Herstellung von integralen Monoblatt- oder Einzelblattmaterialien, bei denen das Bildempfangselement zusammen mit den Schichten des lichtempfindlichen Elementes in einem geschlossenen Schichtverband vorliegt und von jenen gegebenenfalls ausschließlich durch eine der optischen Trennung dienende opazifizierende Schicht getrennt ist.
15

- 20 Das erfindungsgemäße Bildempfangselement mit der die beschriebenen Chelate enthaltenden hydrophilen Bindemittelschicht in Nachbarschaft zu der anfärbbaren Schicht ist als Bildempfangsmaterial für jede Art von fotografischen Farbdiffusionsübertragungsverfahren
25 geeignet, bei denen diffundierende Bildfarbstoffe oder auch diffundierende Farbbildner (Bildfarbstoffvorläufer)

mit zur Chelatbildung befähigten Substituenten verwendet bzw. bildmäßig freigesetzt und auf eine Bildempfangsschicht übertragen werden können. Nach dem erfolgten Übertrag weist demnach ein solches fotografisches

5 Material in der Bildempfangsschicht eine bildgemäße Verteilung eines oder mehrerer derartiger Farbstoffe in Form der entsprechenden Farbstoff-Metall-Komplexe auf.

Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung

10 kann ein integrales fotografisches Aufzeichnungsmaterial außer dem erfindungsgemäßen Bildempfangselement mit den beschriebenen (hydrophoben) Kupfer-(II)- oder Nickelkomplexen ein schichtförmiges lichtempfindliches Element aufweisen, das mindestens eine Schicht mit einem

15 vorzugsweise sauren Farbstoff oder einer entsprechenden Vorläuferverbindung sowie mindestens eine lichtempfindliche Schicht, insbesondere eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht enthält. Die erwähnten Farbstoffe bzw. Farbstoffvorläuferverbindungen

20 werden nachfolgend zusammenfassend als farbgebende Verbindungen bezeichnet. In vorteilhafter Weise kann ein solches Aufzeichnungsmaterial auch mehrere lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit enthalten sowie weitere nicht

25 lichtempfindliche Schichten wie Zwischenschichten, Deckschichten und andere Schichten der verschiedensten Funktionen, wie sie bei mehrschichtigen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien üblich sind.

Fotografische Materialien, die ein Bildempfangselement mit erfindungsgemäßen Kupfer-(II)- oder Nickelkomplexen aufweisen, d.h. die Bildempfangsmaterialien selbst und insbesondere auch farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien, die als integralen Bestandteil ein solches Bildempfangsmaterial enthalten, können darüber hinaus noch saure Schichten und sogenannte Brems- oder Verzögerungsschichten enthalten, die zusammen ein sogenanntes kombiniertes Neutralisationssystem bilden. Ein solches Neutralisationssystem kann in bekannter Weise zwischen dem Schichtträger und der darauf angeordneten Bildempfangsschicht angeordnet sein oder an einer anderen Stelle im Schichtverband, z.B. oberhalb der lichtempfindlichen Schichten, d.h. jenseits dieser lichtempfindlichen Schichten, von der Bildempfangsschicht aus betrachtet. Das Neutralisationssystem ist normalerweise so orientiert, daß sich die Brems- oder Verzögerungsschicht zwischen der Säureschicht und der Stelle befindet, an der die alkalische Entwicklungsflüssigkeit oder -paste zur Einwirkung gebracht wird. Solche Säureschichten, Bremsschichten bzw. aus beiden bestehende Neutralisationsschichten sind beispielsweise bekannt aus US-A 2 584 030, US-A 2 983 606, US-A 3 362 819, US-A 3 362 821, DE-A 2 455 762, DE-A 26 01 653, DE-A 26 52 464, DE-A 27 16 505, DE-A 28 16 878. Ein solches Neutralisationssystem kann in bekannter Weise auch zwei oder mehrere Bremsschichten enthalten.

Das fotografische Material kann in einer besonderen Ausgestaltung des weiteren eine oder mehrere für wäß-

5 rige Flüssigkeiten durchlässige pigmenthaltige opake
Schichten enthalten. Diese können zwei Funktionen er-
füllen. Einerseits kann hierdurch der unerwünschte
Zutritt von Licht zu lichtempfindlichen Schichten un-
terbunden werden und andererseits kann eine solche
Pigmentschicht insbesondere, wenn ein helles oder wei-
ßes Pigment, z.B. TiO_2 , verwendet wurden, für das er-
zeugte Farbbild einen ästhetisch angenehmen Hinter-
grund bilden. Integrale farbfotografische Aufzeich-
10 nungsmaterialien mit einer solchen Pigmentschicht
sind bekannt, z.B. aus US-A 2 543 181 und DE-A 1 924 430.

Anstelle einer vorgebildeten opaken Schicht können
auch Mittel vorgesehen sein, um eine solche Schicht
erst im Verlauf des Entwicklungsverfahrens zu erzeu-
15 gen. Entsprechend den beiden erwähnten Funktionen
können derartige Pigmentschichten aus zwei oder mehre-
ren Teilschichten aufgebaut sein, von denen eine bei-
spielsweise ein weißes Pigment und die andere bei-
spielsweise ein dunkles, Licht absorbierendes Pig-
20 ment, z.B. Ruß, enthält.

Bei einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der Er-
findung ist das fotografische Material ein integrales
farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für die Durch-
führung des Farbdiffusionsübertragungsverfahrens und
25 weist beispielsweise folgende Schichtelemente auf:

- 1) einen transparenten Schichtträger;

- 2) eine hydrophile Bindemittelschicht mit einer Dispersion wasserunlöslicher organischer Ni- oder Cu-(II)-Komplexe;
- 3) eine anfärbbare Schicht;
- 5 4) eine lichtundurchlässige Schicht (Pigmentschicht);
- 5) ein lichtempfindliches Element mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionschicht und mindestens einer dieser zugeordneten farbgebenden Verbindung;
- 10 6) eine Bremsschicht,
- 7) eine saure Polymerschicht;
- 8) einen transparenten Schichtträger.

Dieses Material kann dabei in der Weise zusammengesetzt werden, daß getrennt voneinander zwei verschiedene Teile hergestellt werden, nämlich der lichtempfindliche Teil (Schichtelemente 1 bis 5) und das Abdeckblatt (Schichtelemente 6 bis 8), die dann schichtseitig aufeinander gelegt und miteinander verbunden werden, gegebenenfalls unter Verwendung von Abstandsstreifen, so daß zwischen den beiden Teilen ein Raum für die Aufnahme einer genau bemessenen Menge einer Entwicklungsflüssigkeit gebildet wird. Die Schichtelemente 6 und 7, die zusammen das Neutralisationssystem bil-

den, können auch, allerdings in vertauschter Reihenfolge, zwischen dem Schichtträger und der Bildempfangsschicht des lichtempfindlichen Teiles angeordnet sein.

- 5 Es können Mittel vorgesehen sein, um eine Entwicklungsflüssigkeit zwischen zwei benachbarte Schichten des integralen Aufzeichnungsmaterials einzuführen, z.B. in Form eines seitlich angeordneten, aufspaltbaren Behälters, der bei Einwirkung mechanischer Kräfte
- 10 seinen Inhalt zwischen zwei benachbarte Schichten des Aufzeichnungsmaterials, im vorliegenden Fall zwischen den lichtempfindlichen Teil und das Abdeckblatt, ergießt.

- Das lichtempfindliche Element enthält im Falle eines
- 15 Einfarbstoffübertragungsverfahrens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und dieser zugeordnet eine farbgebende Verbindung. Dabei kann sich die farbgebende Verbindung in einer zu der Silberhalogenidemulsionsschicht benachbarten Schicht oder
- 20 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
- 25 Herstellung mehrfarbiger Übertragsbilder in naturgetreuen Farben enthält das lichtempfindliche Element jedoch drei derartige Zuordnungen von farbgebender

- Verbindung und lichtempfindlicher Silberhalogenid-emulsionsschicht, wobei in der Regel der Absorptionsbereich des aus der farbgebenden Verbindung resultierenden Bildfarbstoffes mit dem Bereich der spektralen
- 5 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 Bindemittel-
- 10 schicht (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-A
- 15 3 854 945). Eine Verschiebung der Absorption ergibt sich in der Regel in der Bildempfangsschicht durch Komplexbildung mit den darin vorliegenden Kupfer-(II)- oder Nickelionen, wenn Farbstoffe mit zur Chelatbildung befähigten Substituenten verwendet werden.
- 20 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, zu diffundieren und lediglich an den belichteten
- 25 Stellen durch die Entwicklung festgelegt werden. Die farbgebenden Verbindungen können aber auch diffusionsfest sein und im Verlauf der Entwicklung einen diffusionsfähigen Farbstoff in Freiheit setzen.

Farbgebende Verbindungen, die a priori diffusionsfähig sind, sind beispielsweise bekannt aus den deutschen Patentschriften 1 036 640, 1 111 936 und 1 196 075. Die dort beschriebenen sogenannten Farbstoffentwickler enthalten im gleichen Molekül einen Farbstoffrest und eine Gruppierung, die in der Lage ist, belichtetes Silberhalogenid zu entwickeln.

Unter den bisher bekannt gewordenen Verfahren zur Herstellung farbfotografischer Bilder nach dem Farbdiffusionsübertragungsverfahren gewinnen in jüngster Zeit zunehmend solche an Bedeutung, die auf der Verwendung diffusionsfest eingelagerter farbgebender Verbindungen beruhen, aus denen bei der Entwicklung diffusionsfähige Farbstoffe oder Farbstoffvorläuferprodukte bildmäßig abgespalten und auf eine Bildempfangsschicht übertragen werden. Derartige nicht diffundierende farbgebende Verbindungen (Farbabspalter) sind beispielsweise in den folgenden Druckschriften beschrieben:

US-A 3 227 550, US-A 3 443 939, US-A 3 443 940,
DE-A 1 930 215, DE-A 2 242 762, DE-A 2 402 900,
DE-A 2 406 664, DE-A 2 505 248, DE-A 2 543 902,
DE-A 26 13 005, DE-A 26 45 656, DE-A 28 09 716,
BE-A 861 241.

In den genannten Druckschriften werden sowohl solche Farbabspalter beschrieben, die bei Verwendung üblicher negativer Silberhalogenidemulsionen negative Farbbilder erzeugen, als auch solche, die bei Verwendung negativer

- Silberhalogenidemulsionen positive Farbbilder erzeugen. Im ersteren Fall bedarf es, falls positive Farbbilder erwünscht sind, entweder der Verwendung direkt positiver Silberhalogenidemulsionen oder, bei Verwendung von negativen Emulsionen, der Anwendung eines der bekannten Umkehrverfahren, z.B. nach dem Silbersalzdiffrusionsverfahren (US-A 2 763 800) oder durch Verwendung von Verbindungen, die als Folge der Entwicklung Entwicklungsinhibitoren in Freiheit setzen.
- 5
- 10 Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Bildempfangselemente werden bevorzugt Farbabspalter verwendet, die im Farbstoffrest zur Komplexbildung befähigte Substituenten enthalten. Hierunter sind besonders zu erwähnen Azofarbstoffe, die benachbart zur Azobindung chelatbildende
- 15 Substituenten wie -OH, -NHR oder auch Ringstickstoffatome aufweisen. Farbgebende Verbindungen mit solchen Farbstoffresten sind beispielsweise beschrieben in den Research Disclosure Publikationen Nr. 17334 (Sept. 1978) und Nr. 18022 (April 1979), sowie in US-A 3 081 167, DE-A
- 20 27 40 719, DE-A 31 07 540, DE-A 31 15 648 und DE-A 31 17 243.

Überraschenderweise wird jedoch ebenso eine stabilisierende Wirkung erzielt, wenn Farbabspalter verwendet werden, die nicht nachkomplexierbare Farbstoffe liefern.

Beispiel 1

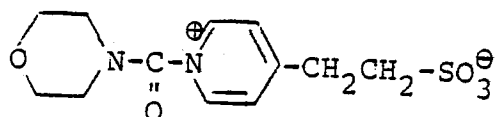
Bildempfangsblätter gemäß Erfindung und nicht erfindungs-
gemäße Bildempfangsblätter wurden hergestellt, indem auf
einen polyethylenkaschierten Papierträger nacheinander
5 die im folgenden angegebenen Schichten aufgetragen wur-
den (Mengenangaben pro m²):

Bildempfangsblatt 1

Schicht 1: 4 g Gelatine
 2,3 g Chelat 2 (Ni)
10 2,5 g Trikresylphosphat
 0,03 g Saponin

Schicht 2: 4 g Polymer 2
 5 g Gelatine
 0,02 g Saponin

15 Schicht 3: 0,1 g Gelatine
 0,2 g Soforthärtungsmittel der Formel



Bildempfangsblatt 2

Es wurde wie bei Blatt 1 verfahren, jedoch mit dem Un-
20 terschied, daß Schicht 1 folgende Zusammensetzung hatte:

4 g Gelatine
2,3 g Chelat 3 (Ni)
2,8 g Trikresylphosphat und
0,03 g Saponin

5 Bildempfangsblatt 3

Es wurde wie bei Blatt 1 verfahren, jedoch mit dem Unterschied, daß Schicht 1 folgende Zusammensetzung hatte:

10 4 g Gelatine
1,5 g Chelat 5 (Ni)
2,5 g Trikresylphosphat und
0,03 g Saponin

Bildempfangsblatt 4

Es wurde wie bei Blatt 1 verfahren, jedoch mit dem Unterschied, daß Schicht 1 folgende Zusammensetzung hatte:

15 4 g Gelatine
2,3 g Chelat 7 (Ni)
3,0 g Trikresylphosphat und
0,03 g Saponin

Bildempfangsblatt 5

20 Es wurde wie bei Blatt 1 verfahren, jedoch mit dem Unterschied, daß Schicht 1 folgende Zusammensetzung hatte:

4 g Gelatine
3,1 g Chelat 9 (Ni)
3,2 g Trikresylphosphat und
0,03 g Saponin

5 Bildempfangsblatt 6 (nicht erfindungsgemäß)

Ein Bildempfangsblatt gemäß dem Stand der Technik (US-A 3 282 305) wurde hergestellt, indem wie bei Blatt 1 verfahren wurde, jedoch mit dem Unterschied, daß Schicht 1 folgende Zusammensetzung hatte:

10 4 g Gelatine
0,6 g $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
0,03 g Saponin

Bei den Bildempfangsblättern 1 bis 6 erhält man in jedem Fall eine schwach grün gefärbte Bildempfangsschicht mit
15 glatter Oberfläche. Die optische Dichte ist jeweils nicht größer als 0,05 gemessen hinter Rotfilter.

Bildempfangsblatt 7

Es wurde wie bei Blatt 1 verfahren, jedoch mit dem Unterschied, daß Schicht 1 folgende Zusammensetzung hatte:

20 4 g Gelatine
2,1 g Chelat 1 (Cu)
2,8 g Trikresylphosphat und
0,03 g Saponin

Bildempfangsblatt 8

Es wurde wie bei Blatt 1 verfahren, jedoch mit dem Unterschied, daß Schicht 1 folgende Zusammensetzung hatte:

5 4 g Gelatine
 2,1 g Chelat 4 (Cu)
 2,5 g Trikresylphosphat und
 0,03 g Saponin

Bildempfangsblatt 9

10 Es wurde wie bei Blatt 1 verfahren, jedoch mit dem Unterschied, daß Schicht 1 folgende Zusammensetzung hatte:

15 4 g Gelatine
 3,1 g Chelat 8 (Cu)
 3,0 g Trikresylphosphat und
 0,03 g Saponin

Bildempfangsblatt 10

Es wurde wie bei Blatt 1 verfahren, jedoch mit dem Unterschied, daß Schicht 1 folgende Zusammensetzung hatte:

20 4 g Gelatine
 3,7 g Chelat 11 (Cu)
 2,5 g Trikresylphosphat und
 0,03 g Saponin

Bei den Bildempfangsblättern 7 bis 10 erhält man in jedem Fall eine Bildempfangsschicht mit glatter Oberfläche. Die Bildempfangsschicht ist im Fall der Bildempfangsblätter 7 und 8 schwach blau und im Fall der Bildempfangsblätter 9 und 10 schwach gelb gefärbt. Die hinter Rotfilter bzw. Blaufilter gemessene optische Dichte ist in jedem Fall kleiner als 0,05.

Bildempfangsblatt 11 (nicht erfindungsgemäß)

Ein Bildempfangsblatt gemäß Stand der Technik (US 4 282 305) wurde hergestellt, indem wie bei Blatt 1 verfahren wurde, jedoch mit dem Unterschied, daß Schicht 1 folgende Zusammensetzung hatte:

	4	g Gelatine
	0,6	g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
15	0,03	g Saponin

Man erhält eine blaugefärbte Bildempfangsschicht mit glatter Oberfläche. Die hinter Rotfilter gemessene Dichte beträgt 0,25. Dieses Bildempfangsblatt ist für praktische Zwecke unbrauchbar.

20 Bildempfangsblatt 12

Es wurde wie bei Blatt 3 verfahren (Chelat 5 - Ni), jedoch mit dem Unterschied, daß Schicht 2 folgende Zusammensetzung hatte:

4 g Polymer 1
5 g Gelatine
0,02 g Saponin

Bildempfangsblatt 13

5 Es wurde wie bei Blatt 12 verfahren, jedoch mit dem Unterschied, daß Schicht 1 folgende Zusammensetzung hatte:

4 g Gelatine
2,1 g Chelat 4 (Cu)
2,5 g Trikresylphosphat
10 0,03 g Saponin

Bildempfangsblatt 14

Es wurde wie bei Blatt 3 verfahren (Chelat 5 - Ni), jedoch mit dem Unterschied, daß Schicht 2 folgende Zusammensetzung hatte:

15 4 g Polymer 3
5 g Gelatine
0,02 g Saponin

Bildempfangsblatt 15

Es wurde wie bei Blatt 14 verfahren, jedoch mit dem
20 Unterschied, daß Schicht 1 folgende Zusammensetzung hatte:

4 g Gelatine
2,1 g Chelat 4 (Cu)
2,5 g Trikresylphosphat
0,03 g Saponin.

- 5 Es wurden Bildempfangsblätter 12 bis 15 mit glatter Oberfläche erhalten. Die Blätter 12 und 14 waren schwach grün und die Blätter 13 und 15 schwach blau gefärbt. Die hinter Rotfilter gemessene optische Dichte war jeweils kleiner als 0,05.

- 10 Bildempfangsblatt 16 (nicht erfindungsgemäß)

Wie Bildempfangsblatt 1, jedoch ohne Schicht 1.

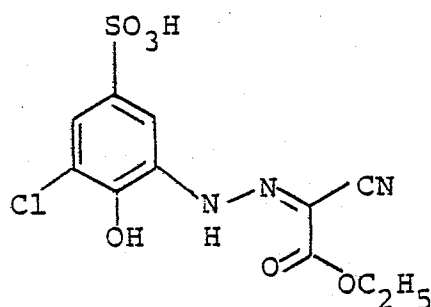
- Je 1 Streifen der Bildempfangsblätter 1 bis 15 wurde 2 min in eine 4 %ige NaOH-Lösung getaucht. Bildempfangsblätter 1-5, 7-10 und 12-15 erschienen danach
15 bei Betrachtung am Tageslicht schwachbeige bis schwachblau, Bildempfangsblatt 6 deutlich chamois und Bildempfangsblatt 11 deutlich blau angefärbt.

- Nach einem anschließenden Behandlungsbad mit einem auf pH = 6 eingestellten 3 %igem Na-Succinatpuffer wurden die
20 Bildempfangsblätter 1-5, 7-10 und 12-15 entfärbt. Bildempfangsblatt 6 behielt dagegen eine bräunliche, Bildempfangsblatt 11 eine bläuliche Anfärbung bei; letztere waren für praktische Zwecke wenig geeignet.

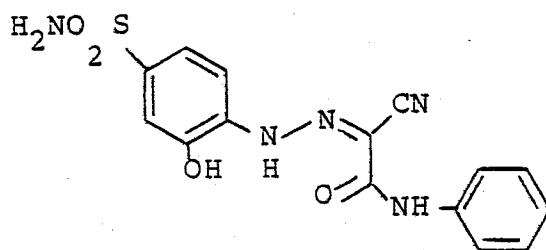
Beispiel 2

Von folgenden nachkomplexierbaren Bildfarbstoffen wurden 0,03 molare Lösungen hergestellt und mit 1 % NaOH alkalisch gestellt.

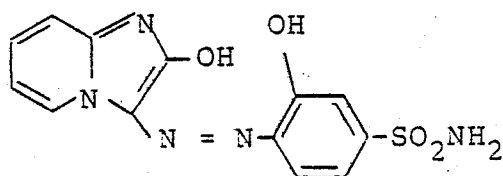
Farbstoff A

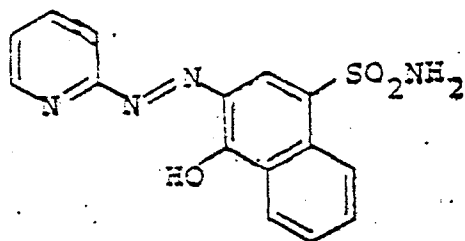
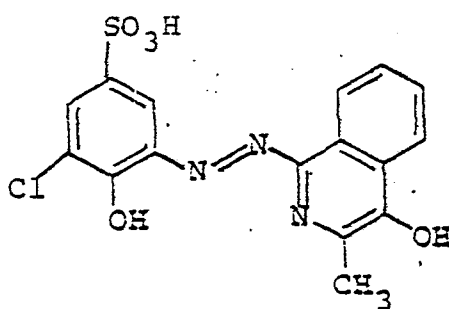
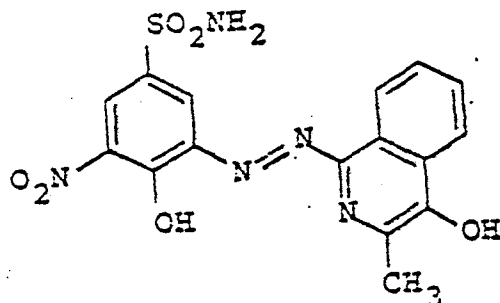
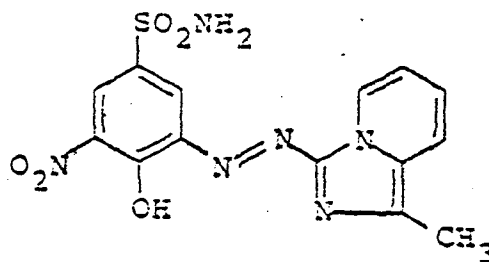


Farbstoff B



Farbstoff C



Farbstoff DFarbstoff EFarbstoff F (Farbstoff 13 der DE-A 31 07 540)Farbstoff G (Farbstoff 13 der deutschen Patentanmeldung DE-A 31 15 648)

In diese Lösungen wurde je 1 Streifen von jedem der Bildempfangsblätter 1-6, 12 und 14 eingetaucht, bis eine Dichte von 1,5, gemessen hinter komplementärfarbigem Filter, erreicht war. Von Bildempfangsblatt 16 wurden die
5 entsprechenden Streifen so lange eingetaucht, bis eine 30 s dauernde Nachbehandlung mit 2 %iger Nickelacetatlösung eine Dichte von 1,5 ergab.

Anschließend wurden die Streifen mit einer auf pH = 6 gestellten 2 %igen Natriumsuccinatlösung 1 min nachbehandelt und getrocknet.
10

Die Auswertung zeigt, daß die erwünschten Farbtöne bei den erfindungsgemäßen Bildempfangsblättern im wesentlichen ohne Verzögerung gegenüber dem Stand der Technik erreicht werden und daß die Nuancen der Bildempfangsblätter 1-5,
15 12 und 14 denen entsprechen, die mit Bildempfangsblatt 16 bei Nachbehandlung mit Ni-acetat erhalten werden. Es treten keinerlei bräunliche Verfärbungen auf. Die Komplexierung erfolgt augenblicklich, ein allmählicher Farbumschlag ist nicht zu erkennen. Bei Bildempfangsblatt 6
20 sind die Nuancen etwas trüb.

Zur Lichtechtheitsprüfung wurde je 1 Streifen mit Farbüberträgen der Farbstoffe A bis G auf den Bildempfangsblättern 3,4 und 16 48 h einer Hochintensitätsbelichtung im Xenotest-Gerät unterworfen. Die nach Einwirkung von $4,8 \cdot 10^6$
25 lxh festgestellten prozentalen Dichteverluste, bezogen auf die Ausgangsdichte 1,5, sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1

Bildempfangsblatt	Dichteverlust [%]						
	A	B	C	D	E	F	G
3	0	9	29	0	28	22	35
4	1	7	31	1	26	22	25
16	1	10	31	9	36	30	45

Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß die Lichtechtheit von Farbüberträgen aus nachkomplexierbaren anionischen Bildfarbstoffen durch Metallisierung mit hydrophoben Nickelchelaten gemäß der Erfindung verbessert werden kann.

Beispiel 3

In die Farbstofflösungen wurde je 1 Streifen von jedem der Bildempfangsblätter 7-11, 13 und 15 eingetaucht, bis eine Dichte von 1,5, gemessen hinter komplementärfarbigem Filter, erreicht war. Von Bildempfangsblatt 16 wurden die entsprechenden Streifen so lange eingetaucht, bis eine 30 s dauernde Nachbehandlung mit 2 %iger Kupferacetatlösung eine Dichte von 1,5 ergab.

Anschließend wurden die Streifen mit einer auf pH = 6 gestellten 2 %igen Natriumsuccinatlösung 1 min nachbehandelt und getrocknet.

Die Auswertung zeigt, daß die erwünschten Farbtöne im wesentlichen ohne Verzögerung gegenüber dem Stand der Technik erreicht werden und daß die Nuancen der Bildempfangsblätter 7-10, 13 und 15 denen entsprechen, die mit Bildempfangsblatt 16 bei Nachbehandlung mit Cu-acetat erhalten werden. Es treten keinerlei bräunliche Verfärbungen auf. Die Komplexierung erfolgt augenblicklich, ein allmählicher Farbumschlag ist nicht zu erkennen. Bei Bildempfangsblatt 11 sind die Nuancen trüb und etwas kürzer.

Zur Lichtechtheitsprüfung wurde je 1 Streifen mit Farbüberträgen der Farbstoffe A bis G auf den Bildempfangsblättern 7, 9 und 16 48 h einer Hochintensitätsbelichtung im Xenotest-Gerät unterworfen. Die nach Einwirkung von $4,8 \cdot 10^8$ lxh festgestellten prozentualen Dichteverluste, bezogen auf die Ausgangsdichte 1,5, sind in der folgenden Tabelle 2 zusammenfaßt:

Tabelle 2

AG 1849

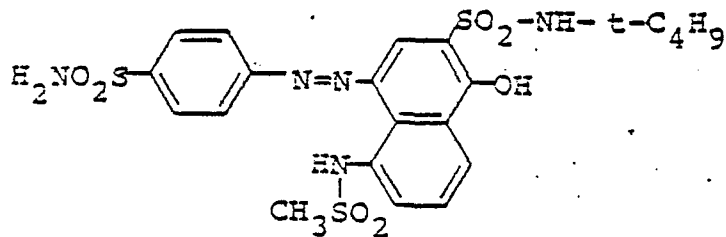
Bildempfangs- blatt	Dichteverlust [%]						
	A	B	D	E	F	G	
7	5	5	0	8	9	27	
9	13	11	25	20	37	38	
16	7	10	16	22	12	36	

Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß die Lichtechtheit von Farbüberträgern aus nachkomplexierbaren anionischen Bildfarbstoffen durch Metallisierung mit hydrophoben Kupfer-(II)-chelaten gemäß der Erfindung verbessert werden kann.

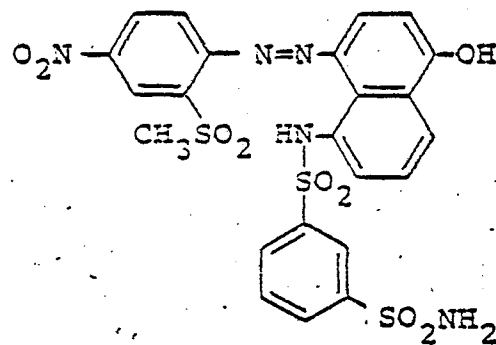
Beispiel 4

Es wurde verfahren wie in Anwendungsbeispiel 2, jedoch unter Verwendung folgender nicht nachkomplexierbarer Bildfarbstoffe:

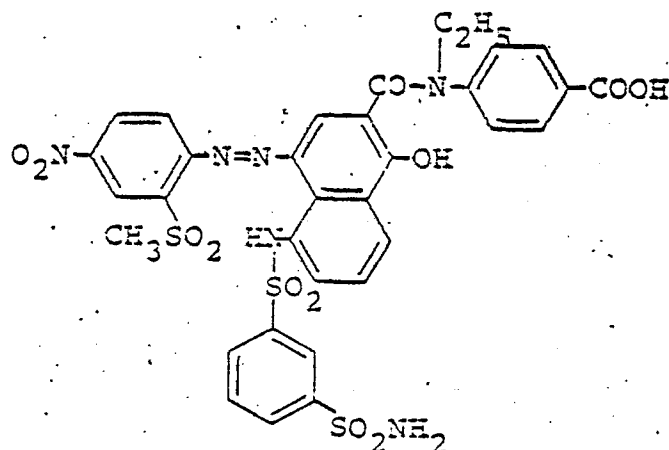
Farbstoff H:



Farbstoff I:



Farbstoff K:



Zur Lichtecktheitsprüfung wurde je 1 Streifen mit Farbüberträgen der Farbstoffe H bis K auf den Bildempfangsblättern 3, 4 und 16 48 h einer Hochintensitätsbelichtung im Xenotest-Gerät unterworfen. Die nach Einwirkung von $4,8 \cdot 10^6$ lxh festgestellten prozentalen Dichteverluste, bezogen auf die Ausgangsdichte 1,5, sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengefaßt:

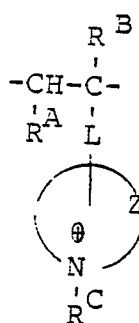
Tabelle 3

Bildempfangsblatt	Dichteverlust [%]		
	H	I	K
3	20	32	12
4	17	35	13
16	36	40	18

Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß die Lichtecktheiten von Farbüberträgen aus nichtkomplexierbaren anionischen Bildfarbstoffen mit hydrophoben Nickelchelaten gemäß der Erfindung ebenfalls verbessert werden können.

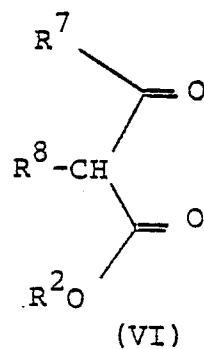
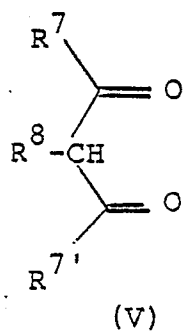
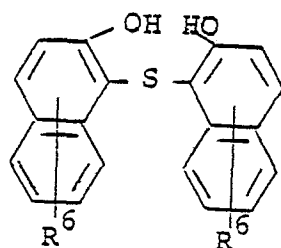
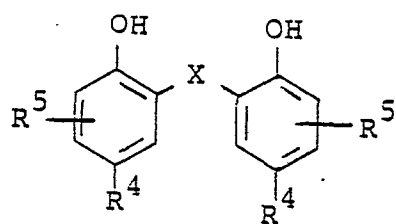
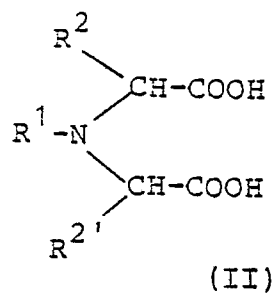
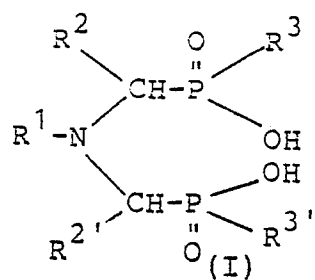
Patentansprüche

1. Bildempfangselement für das Farbdiffusionsübertra-
gungsverfahren, mit einer auf einem Schichtträger
angeordneten durch diffusionsfähige organische Farb-
5 stoffe anfärbbaren Schicht und einer hierzu benach-
barten ein Metallisierungsmittel für nachmetallisier-
bare Farbstoffe enthaltenden hydrophilen Bindemittel-
schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die benachbarte
hydrophile Bindemittelschicht das Metallisierungs-
10 mittel in Form einer Dispersion eines wasserunlös-
lichen organischen Kupfer-(II)- oder Nickelkomplexes
und gegebenenfalls eines Ölbildners enthält.
2. Bildempfangselement nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß die anfärbbare Schicht als Beiz-
15 mittel für diffusionsfähige organische Bildfarb-
stoffe ein Polymer mit Struktureinheiten enthält,
die eine heterocyclische Aminofunktion aufweisen.
3. Bildempfangselement nach Anspruch 2, dadurch ge-
kennzeichnet, daß das polymere Beizmittel Struk-
20 tureinheiten enthält, in denen die heterocycli-
sche Aminofunktion in quaternierter oder proto-
nierter Form vorliegt.
4. Bildempfangselement nach Anspruch 3, dadurch ge-
kennzeichnet, daß das als Beizmittel in der anfärb-
25 baren Schicht enthaltene Polymer Struktureinhei-
ten der folgenden Formel enthält:



worin bedeuten

- 5 Z die zur Vervollständigung eines stickstoffhaltigen heterocyclischen Ringes erforderlichen Atome;
- L eine einfache chemische Bindung oder ein zweibindiges Bindeglied zwischen dem heterocyclischen Ring und dem C-Atom, das den Rest R^B trägt;
- 10 R^A Wasserstoff, $-COOR^C$ oder $-CONHR^C$;
- R^B Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen;
- R^C Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl;
- $x^\ominus$ ein ein- oder zweiwertiges Anion.
- 15 5. Bildempfangselement nach einen der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zur anfärbbaren Schicht benachbarte hydrophile Bindemittelschicht als Metallisierungsmittel einen Nickel- oder Kupfer-(II)-Komplex einer Verbindung einer der folgenden Formeln I bis VI enthält:



worin bedeuten

R^1 einen gegebenenfalls durch -O- unterbrochenen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 30 C-Atomen;

- $R^2, R^{2'}$ Wasserstoff, Alkyl mit bis zu 5 C-Atomen, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aryl mit 6 bis 10 C-Atomen
- 5 $R^3, R^{3'}$ Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, Aralkyl oder OH;
- X $\begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ -\text{S}-, -\text{S}- \text{ oder } -\text{SO}_2-; \end{array}$
- 10 R^4 einen Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 18 C-Atomen, der entweder direkt oder über -O- angeknüpft ist, Halogen oder eine Gruppe R^6 ;
- 15 R^5 Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy mit bis zu 18 C-Atomen, Alkenyl, einen Rest zur Vervollständigung eines ancondensierten Benzolringes, oder eine Gruppe R^6 , falls nicht R^4 eine Gruppe R^6 bedeutet;
- R^6 $-\text{CO}-\text{O}-R^9, -\text{CO}-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow R^{10} \\ \searrow R^{10} \end{array}, -\text{SO}_2-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow R^{10} \\ \searrow R^{10} \end{array},$
 $-\text{NH}-\text{CO}-R^{11}$ oder $-\text{NH}-\text{SO}_2-R^{12};$
- 20 $R^7, R^{7'}$ Alkyl, Aryl oder eine heterocyclische Gruppe;
- R^8 Wasserstoff oder eine Gruppe R^7 ; oder R^7 und R^8 bedeuten zusammen einen Rest zur Vervollständigung eines carbocyclischen oder heterocyclischen Ringes;

R^9 Alkyl, Aralkyl oder Cycloalkyl mit bis zu 8 C-
Atomen;

R^{10} , $R^{10'}$ Reste wie R^2 und $R^{2'}$ oder beide zusammen,
einen Rest zur Vervollständigung einer 5-,
5 6- oder 7-gliedrigen cyclischen Aminogruppe;

R^{11} Alkyl, Aralkyl, Aryl, $-OR^9$ oder $-N$ $\begin{matrix} \nearrow R^{10} \\ \searrow R^{10'} \end{matrix}$;

R^{12} Alkyl, Aryl oder $-N$ $\begin{matrix} \nearrow R^{10} \\ \searrow R^{10'} \end{matrix}$.

6. Bildempfangselement nach einen der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, daß es integraler Bestand-
10 teil eines mehrschichtigen lichtempfindlichen farb-
fotografischen Aufzeichnungsmaterials ist.