

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

**0 195 979  
A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **86103310.8**

51 Int. Cl.4: **G03C 5/54**

22 Anmeldetag: **12.03.86**

30 Priorität: **23.03.85 DE 3510685**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**01.10.86 Patentblatt 86/40**

64 Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE FR GB NL**

71 Anmelder: **AGFA-GEVAERT Aktiengesellschaft**

**D-5090 Leverkusen 1(DE)**

72 Erfinder: **Schenk, Günther, Dr.**

**Rybnikerstrasse 6  
D-5000 Köln 80(DE)**

Erfinder: **Schranz, Karl-Wilhelm, Dr.  
Schillerstrasse 1  
D-5068 Odenthal-Hahnenberg(DE)**

54 **Durch Wärmebehandlung entwickelbares farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial.**

57 Mit einem wärmeentwickelbaren Aufzeichnungsmaterial, das in einer gemeinsamen Bindemittelschicht in Form getrennter komplexer Coazervate mehrere unterschiedlich spektralempfindliche Zuordnungen aus

a) Silberhalogenid, gegebenenfalls in Kombination mit nicht lichtempfindlichem Silbersalz,

b) Farbabspalter, und

c) gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen

enthält, und das über der genannten Bindemittelschicht eine Gelbfilterschicht aufweist, wobei eine blauempfindliche Zuordnung um mindestens 0,5 log l.t.-Einheiten empfindlicher ist als die übrigen Zuordnungen,

werden durch Wärmeentwicklung Farbbilder mit verbesserter Farbtrennung erhalten.

**EP 0 195 979 A2**

## Durch Wärmebehandlung entwickelbares farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial

Die Erfindung betrifft ein durch Wärmebehandlung entwickelbares farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einer lichtempfindlichen Bindemittelschicht, die in Form getrennter komplexer Coazervate mehrere unterschiedlich spektralempfindliche Zuordnungen aus je

a) einem lichtempfindlichen Silberhalogenid der betreffenden Spektralempfindlichkeit, gegebenenfalls in Kombination mit einem im wesentlichen nicht lichtempfindlichen Silbersalz und

b) einer nicht diffundierenden farbgebenden Verbindung, die als Folge der Entwicklung durch Wärmebehandlung einen diffusionsfähigen Farbstoff freizusetzen vermag,

enthält, wobei das Silberhalogenid in wenigstens einer der genannten Zuordnungen überwiegend blauempfindlich ist.

Es ist bekannt, mittels geeigneter farbfotografischer Aufzeichnungsmaterialien farbige Bilder durch Wärmebehandlung herzustellen. Als farbgebende Verbindungen eignen sich hierbei in besonderem Maße solche, die in nicht-diffundierender Form in die Schicht eines fotografischen Aufzeichnungsmaterials eingelagert werden können und als Folge der Entwicklung einen diffusionsfähigen Farbstoff freizusetzen vermögen (Farbabspalter). Die besondere Eignung solcher Farbabspalter beruht auf dem Umstand, daß die bildmäßig freigesetzten Farbstoffe auf besondere Bildempfangsschichten übertragen werden können unter Bildung eines brillanten Farbbildes, das nicht von störendem Bildsilber oder Silberhalogenid überlagert ist und dementsprechend keiner Nachbehandlung bedarf. Durch Kombination des Wärmeentwicklungsverfahrens mit dem Farbdiffusionsverfahren ergibt sich somit ein vorteilhaftes Schnellverfahren zur Herstellung farbiger Bilder. Ein hierfür geeignetes Aufzeichnungsmaterial ist beispielsweise beschrieben in DE-A-32 15 485.

Nach dieser Veröffentlichung wird ein Aufzeichnungsmaterial mit einer Schicht, die eine Kombination aus Silberhalogenid, Silberbenzotriazol, einem Farbabspalter und Guanidintrichloracetat (Basenspender) enthält, bildmäßig belichtet und anschließend in Kontakt mit einem Bildempfangsblatt einer Wärmebehandlung unterworfen, wobei der bildmäßig freigesetzte Farbstoff auf das Bildempfangsblatt übertragen wird. Für die Herstellung mehrfarbiger Bilder müssen mehrere solcher Kombinationen vorhanden sein, wobei das Silberhalogenid in jeder der Kombinationen für einen anderen Spektralbereich des Lichtes empfindlich ist und entsprechend seiner Spektralempfindlichkeit einen Farbabspalter zugeordnet enthält, der einen Farbstoff einer anderen Farbe freisetzt, meist einer Farbe, die komplementär ist zu der Farbe des Lichtes, für die das betreffende Silberhalogenid eine überwiegende Empfindlichkeit aufweist. Solche Zuordnungen können in verschiedenen Schichten übereinander angeordnet sein; jedoch wird bei einer solchen Anordnung häufig beobachtet, daß bei der Wärmeentwicklung ein ausreichender Farbübertrag aus der von der Bildempfangsschicht am weitesten entfernten lichtempfindlichen Schicht nur schwer zu erreichen ist.

Abhilfe bietet hier der Einsatz sogenannter Paketemulsionen, von denen mehrere mit jeweils unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit als sogenannte "Mischkornemulsion" in einer einzigen lichtempfindlichen Schicht enthalten sind. Jede dieser Paketemulsionen besteht aus in einer Bindemittelphase verteilten Partikeln - ("Paketen"), in denen lichtempfindliches Silberhalogenid einer speziellen Spektralempfindlichkeit und eine spektral

zugeordnete farbgebende Verbindung, z.B. ein Farbkuppler oder ein Farbabspalter zusammengefaßt sind (US-A-2 698 794, DE-A-26 45 656). Diese an sich sehr lange bekannte Technologie ist auch bereits auf das Wärmeentwicklungsverfahren angewandt worden (DE-A-32 32 674), bringt jedoch bekanntermaßen das Problem mit sich, daß die rot- bzw. grün-empfindlichen Emulsionsanteile neben ihrer sensibilisierten Empfindlichkeit (für rotes bzw. grünes Licht) aufgrund ihrer Eigenempfindlichkeit in beträchtlichem Maße auch für blaues Licht empfindlich sind und daher nur eine unzureichende Farbwiedergabe erbringen. Bei konventionellen mehrschichtigen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien kann dieses Problem gelöst werden durch Anordnung einer Gelbfilterschicht zwischen der blauempfindlichen Schicht (Eigenempfindlichkeit) einerseits und den rot- bzw. grün-empfindlichen Schichten - (sensibilisierte Empfindlichkeit) andererseits. Diese Maßnahme entfällt aber bei einschichtigen Mehrfarben-Aufzeichnungsmaterialien. Die Farbwiedergabe kann aber verbessert werden dadurch, daß ein gelber Farbstoff in die rot- bzw. grün-empfindlichen Emulsionsanteile eingebracht wird - (GB-A-475 191, US-A-2 168 182). Bei einer Schichtdicke, wie sie für die Erzielung ausreichender Farbdichten erforderlich ist, tritt aber dann durch die Gelbfilterwirkung der rot- bzw. grün-sensibilisierten Emulsionsanteile namentlich im unteren Bereich der Schicht eine beträchtliche Abnahme der Blauempfindlichkeit auf. Außerdem ist auch die gewünschte Gelbfilterwirkung auf die rot- bzw. grün-empfindlichen Pakete hauptsächlich auf die unteren Schichtbereiche beschränkt. Der gleiche Befund ergibt sich natürlich auch, wenn der gelbe Filterfarbstoff nicht in den Partikeln der rot- bzw. grün-empfindlichen Emulsionsanteile, sondern in der gemeinsamen Bindemittelphase enthalten ist. Als Kompromiß ist in US-A-2 168 182 ferner ein Aufzeichnungsmaterial beschrieben, bei dem die Mischkornemulsionsschicht nur rotempfindliche und grünempfindliche Pakete enthält und mit einer blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht überschichtet ist, wobei sich zwischen den beiden lichtempfindlichen Schichten eine Gelbfilterschicht befindet.

Eine solche Schichtanordnung, mit der zwar bei Anwendung chromogener Verfahren gute Farbwiedergabe ohne Verlust an Blauempfindlichkeit erreicht werden könnte, eignet sich aber, wie bereits erwähnt, nicht für das Wärmeentwicklungsverfahren.

Es ist ferner versucht worden, bei einschichtigen Mehrfarben-Materialien auf Basis von Mischkornemulsionen zur Vermeidung einer Reduzierung der Blauempfindlichkeit bei gleichzeitiger Verbesserung der Farbwiedergabe völlig ohne Filterfarbstoffe auszukommen (US-A-2 618 553). Hierbei wird für die blauempfindlichen Emulsionsanteile ein Silberhalogenid mit möglichst hoher Eigenempfindlichkeit, z.B. Silberbromid, und für die rot- bzw. grün-empfindlichen, sensibilisierten Emulsionsanteile ein Silberhalogenid mit möglichst geringer Empfindlichkeit, z.B. Silberchlorid, verwendet. Diese Methode, die bei konventionellen Silberhalogenidemulsionen im Empfindlichkeitsbereich von ca.  $10^{-1}$  bis  $10^{-2}$  erg/cm<sup>2</sup> gut anwendbar ist, eignet sich aber ebenfalls nicht für das Wärmeentwicklungsverfahren, weil die dort verwendeten Emulsionssysteme, z.B. Silberbenat/Behensäure oder Silberbenzotriazol, jeweils partiell konvertiert zu Silberhalogenid, mit  $10^{-1}$  bis  $10^2$  erg/cm<sup>2</sup> eine sehr viel geringere Empfindlichkeit haben. Hier verbietet sich für die Konvertierung die Verwendung von Chlorid anstelle von Bromid oder einem Gemisch von Bromid und Iodid, um nicht nochmals an Grundempfindlichkeit zu verlieren. Außerdem ist für die hier in Frage kommenden

hydrophilen Emulsionssysteme, z.B. Silberbenzotriazol in Gelatine als Bindemittel, eine Konvertierung in AgCl aus Gründen der Löslichkeitsproduktverhältnisse in der Regel nicht mehr möglich.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein durch Wärmebehandlung entwickelbares farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial anzugeben, das mehrfarbige Bilder mit verbesserter Farbwiedergabe insbesondere verbesserter Farbtrennung liefert.

Die Aufgabe wird mit einem Aufzeichnungsmaterial gelöst, das eine mit einer Gelbfilterschicht über- oder unterschichtete (je nach Belichtungsrichtung) Mischkornemulsionsschicht aufweist, in der mehrere unterschiedlich spektralempfindliche Emulsionsanteile mit jeweils spektral zugeordneten Farbabspaltem enthalten sind, wobei wenigstens einer der genannten Emulsionsanteile blauempfindlich ist und eine höhere Empfindlichkeit aufweist als die grün- bzw. rottempfindlichen Emulsionsanteile.

Gegenstand der Erfindung ist ein durch Wärmebehandlung entwickelbares farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einer lichtempfindlichen Bindemittelschicht, die in Form getrennter komplexer Coazervate mehrere unterschiedlich spektralempfindliche Zuordnungen aus je

a) einem lichtempfindlichen Silberhalogenid der betreffenden Spektralempfindlichkeit, gegebenenfalls in Kombination mit einem im wesentlichen nicht lichtempfindlichen Silbersalz,

b) einer nichtdiffundierenden farbgebenden Verbindung, die als Folge der Entwicklung durch Wärmebehandlung einen diffusionsfähigen Farbstoff freizusetzen vermag, und

c) gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen

enthält, wobei das Silberhalogenid in wenigstens einer der genannten Zuordnungen blauempfindlich ist, dadurch gekennzeichnet, daß eine Gelbfilterschicht über oder unter der lichtempfindlichen Bindemittelschicht so angeordnet ist, daß bei der bildmäßigen Belichtung das Licht durch die Gelbfilterschicht in die lichtempfindliche Bindemittelschicht gelangt, und daß das Silberhalogenid der blauempfindlichen Zuordnung um mindestens  $0,5 \log I \cdot t$ -Einheiten empfindlicher ist als das Silberhalogenid in den übrigen Zuordnungen.

Mit dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial können in einfacher Weise lediglich durch Wärmebehandlung mehrfarbige Bilder mit guter Farbwiedergabe, insbesondere verbesserter Farbtrennung, hergestellt werden, die nach Wunsch und nach Maßgabe der verwendeten farbgebenden Verbindungen entweder in einer Negativ-Positiv- oder in einer Positiv-Positiv-Beziehung zu der abgelisteten Vorlage stehen (wenn es sich um positive Bilder handelt). Die Bilder zeichnen sich insbesondere durch gleichmäßig niedrige minimale Farbdichten (Schleier) in den verschiedenen Farben aus.

Das Aufzeichnungsmaterial enthält als lichtempfindliche Schicht auf einem dimensionsstabilen Schichtträger eine Bindemittelschicht, in der alle lichtempfindlichen Substanzen und alle farbgebenden Verbindungen in Form der erwähnten komplexen Coazervate enthalten sind. Das Aufzeichnungsmaterial enthält ferner benachbart zu der lichtempfindlichen Schicht eine Gelbfilterschicht. Letztere ist so angeordnet, daß das Belichtungslicht durch die Gelbfilterschicht in die lichtempfindliche Schicht gelangt. Normalerweise liegt die Gelbfilterschicht über der lichtempfindlichen Schicht; jedoch kann sie, falls der Schichtträger transparent ist, auch unter der lichtempfindlichen Schicht angeordnet

sein. Die Gelbfilterschicht weist eine optische Dichte (für blaues Licht) zwischen 0,5 und 1,2 auf, vorzugsweise zwischen 0,7 und 0,9. Sie kann in üblicher Weise gelbes kolloidales Silber oder geeignete gelbe organische Farbstoffe enthalten.

Falls die Gelbfilterschicht oberhalb der lichtempfindlichen Schicht angeordnet ist, kann sie mit zusätzlichen Funktionen ausgestattet sein, indem ihr geeignete Zusätze einverleibt werden. Die Gelbfilterschicht kann die Funktion einer Härtungsschicht übernehmen, wenn zu ihrer Gießlösung Härtungsmittel zugesetzt werden, beispielsweise Formaldehyd, Succinaldehyd, Glutaraldehyd, N,N,N"-Trisacryloylhexahydro-1,3,5-triazin, Mucochlorsäure, halogensubstituierte Aldehyde. Die Gelbfilterschicht kann durch geeignete Zusätze als Haft- und Kontaktschicht ausgebildet sein, indem ihr geeignete Polymere oder Polymergemische zugesetzt werden und sie kann schließlich auch harte Partikel anorganischer oder organischer Natur als Mattierungsmittel oder Abstandshalter enthalten.

Die lichtempfindliche Schicht des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials enthält mehrere der erwähnten komplexen Coazervate, wobei jedes dieser komplexen Coazervate einem anderen Spektralbereich des Lichtes zugeordnet ist und als wesentliche Bestandteile mindestens ein lichtempfindliches Silberhalogenid und mindestens eine nicht-diffundierende farbgebende Verbindung enthält, die als Folge der Entwicklung durch Wärmebehandlung einen diffusionsfähigen Farbstoff freizusetzen vermag. In der Regel liegt das lichtempfindliche Silberhalogenid in Kombination mit einem weiteren im wesentlichen nicht lichtempfindlichen Silbersalz vor.

Unter einem komplexen Coazervat wird eine Dispersionsform verstanden, bei der eine Mischung der wesentlichen Bestandteile in eine gemeinsame Umhüllung aus einem gehärteten Bindemittel eingeschlossen ist. Solche Dispersionen werden auch als Paketemulsion bezeichnet. Sie werden durch komplexe Coazervation erhalten.

Unter der Bezeichnung "komplexe Coazervation" versteht man das Auftreten zweier Phasen bei der Vermischung je einer wäßrigen Lösung eines polykationischen Kolloids und eines polyanionischen Kolloids, wobei eine konzentrierte Kolloidphase (im folgenden als komplexes Coazervat bezeichnet) und eine verdünnte Kolloidphase (im folgenden als Gleichgewichtslösung bezeichnet) aufgrund einer elektrischen Wechselwirkung gebildet werden. Das komplexe Coazervat wird aus der Gleichgewichtslösung in der Form von Tröpfchen abgeschieden und erscheint als weiße Trübung. Wenn die komplexe Coazervation in Anwesenheit eines Feststoffes wie Silberhalogenid oder feiner Öltröpfchen durchgeführt wird, nimmt man allgemein an, daß das komplexe Coazervat den Feststoff oder die Tröpfchen im Innern von Kolloidteilchen einschließt. Als Ergebnis hiervon wird eine Dispersion von Coazervateilchen erhalten, in denen der Feststoff (im vorliegenden Fall das lichtempfindliche Silberhalogenid sowie gegebenenfalls das im wesentlichen nicht lichtempfindliche Silbersalz) und ölige Tröpfchen einer Lösung der organischen Bestandteile (im vorliegenden Fall des Farbabspalters und gegebenenfalls weiterer Hilfsstoffe) eingeschlossen sind. Anschließend wird mit einem Härtungsmittel gehärtet, so daß die ursprüngliche Form der Teilchen in den folgenden Stufen zur Herstellung des fotografischen Aufzeichnungsmaterials, wie Herstellung der Gießlösung und Beschichtung, nicht zerstört wird. Zweckmäßigerweise wird die Dispersion vor der Härtung auf eine Temperatur von 25°C oder darunter, vorzugsweise 10°C oder darunter gekühlt, wodurch eine Paketemulsion guter Qualität erhalten wird.

Eine Methode zur Herstellung einer Paketemulsion, in der eine farbbildende Substanz durch komplexe Coazervation eingearbeitet ist, wird beispielsweise beschrieben in US-A-3 276 869 und US-A-3 396 026.

Die hydrophilen Kolloide, die bei der komplexen Coazervation verwendet werden können, können in zwei Gruppen eingeteilt werden. Eine erste Gruppe umfaßt Verbindungen, die ein Stickstoffatom enthalten; eine wäßrige Lösung davon weist eine negative Ladung bei einem pH-Wert auf, der höher ist als ihr isoelektrischer Punkt, und eine positive Ladung bei einem pH-Wert, der niedriger ist als ihr isoelektrischer Punkt (d.h. eine kationische Verbindung oder Polymeres). Beispiele für diese Verbindungen umfassen Gelatine, Casein, Albumin, Hämoglobin, Polyvinylpyrrolidon. Eine zweite Gruppe umfaßt Verbindungen, von denen eine wäßrige Lösung immer eine negative Ladung unabhängig vom pH-Wert aufweist (d.h. eine anionische Verbindung). Beispiele für diese Verbindungen umfassen ein natürliches Kolloid, wie Natrium alginat, Gummi arabikum, Agar agar, Pektin, Konjak, ein synthetisches Polymer mit einer sauren Gruppe oder ein alkalisches Salz davon, wie ein Copolymer von Vinylmethylether oder Ethylen und Maleinsäureanhydrid, Carboxymethylcellulose, Polyvinylsulfonsäure, ein Kondensationsprodukt von Naphthalinsulfonsäure und Formalin oder ein Gelatinederivat, in dem ein Teil, der geeignet wäre, eine positive Ladung zu tragen, durch Veresterung blockiert ist. Bevorzugte Beispiele für das anionische Polymer, die erfindungsgemäß verwendet werden können, umfassen Verbindungen mit wiederkehrenden Einheiten, die Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppen enthalten und ein Molekulargewicht von nicht weniger als 1000, vorzugsweise nicht weniger als 3000 aufweisen. Von den Verbindungen, die zu diesen zwei Gruppen gehören, können Gelatine, Agar agar, Natriumalginat durch Kühlen geliert werden. Gelatine ist besonders geeignet zur Herstellung der Paketemulsion, da sie durch Kühlen geliert und mit einem Härtungsmittel leicht gehärtet werden kann.

Zur Durchführung der komplexen Coazervation wird vorzugsweise eine Kombination von Gelatine und einem anionischen Polymer verwendet. Die Menge der kolloidalen Substanzen, die verwendet werden, variiert je nach der Ladungsdichte der Substanzen zum Zeitpunkt der Coazervation. Jedoch wird im allgemeinen das Kolloid der einen Gruppe in einer Menge im Bereich vom 1/20- bis 20fachen der Gewichtsmenge des Kolloids der anderen Gruppe verwendet. Es ist bevorzugt, ein Gewichtsverhältnis von 0,5:1 bis 4:1 in einer Kombination von Gelatine und Gummi arabikum und ein Gewichtsverhältnis von 10:1 bis 40:1 in einer Kombination von Gelatine und einem Kondensationsprodukt von Naphthalinsulfonsäure und Formalin zu verwenden.

Um die komplexe Coazervation zu bewirken, sind folgende vier Bedingungen erforderlich.

Zuerst muß die Konzentration des hydrophilen Kolloids sowohl in der ersten Gruppe als auch in der zweiten Gruppe im Bereich von 0,5 bis 6 %, vorzugsweise von 1 bis 4 % liegen.

Zweitens darf der pH-Wert nicht über 5,5 liegen. Die Größe der Paketemulsionsteilchen variiert weitgehend abhängig vom pH-Wert, aber auch grundlegend vom Durchmischungsgrad. Der optimale pH-Wert variiert je nach der Art des verwendeten Kolloids, liegt jedoch in den meisten Fällen im Bereich von 5,2 bis 4,0, vorzugsweise von 5,0 bis 4,5. Die Größe der verwendeten Paketemulsionsteilchen liegt gewöhnlich im Bereich von 1 bis 100 µm, vorzugsweise von 2 bis 60 µm und besonders bevorzugt von 5 bis 30 µm.

Drittens muß die Temperatur des Systems höher sein als die Erstarrungstemperatur der wäßrigen Kolloidlösung. Im Falle von Gelatine darf die Temperatur nicht unter 35°C liegen und liegt vorzugsweise im Bereich von 40 bis 55°C.

Viertens darf die Menge an coexistierendem anorganischem Salz einen bestimmten kritischen Wert, der für die Art des Salzes charakteristisch ist, nicht überschreiten.

Die Herstellung der Paketemulsion durch komplexe Coazervation wird im allgemeinen nach einer der folgenden zwei Methoden durchgeführt.

Nach der ersten Methode werden hydrophile Kolloide, die jeweils aus der ersten Gruppe und der zweiten Gruppe ausgewählt werden, in einem geeigneten Verhältnis vermischt und eine wäßrige Lösung davon wird in einer Konzentration von 1 bis 4 Gew.-% hergestellt. Die Temperatur der Lösung wird in einem Bereich von 35 bis 60°C gehalten, und der pH-Wert wird über 5,5 gehalten. Der pH-Wert wird durch Zusatz einer Säure verringert, um die Coazervation zu bewirken.

Nach der zweiten Methode werden eine Temperatur - (nicht weniger als 35°C) und ein pH (nicht mehr als 5,5) unter Bedingungen beibehalten, unter denen die Coazervation erfolgen kann, und eine wäßrige hydrophile Kolloidlösung mit einer Konzentration von zunächst mindestens 6 Gew.-% wird durch Zusatz von warmem Wasser soweit verdünnt, bis die für die Coazervation geeignete Konzentration erreicht ist.

Wird jedoch eine Paketemulsion nach der ersten oder zweiten Methode oder nach beiden hergestellt, so ist die Menge der Paketemulsion im Vergleich mit dem Volumen der verdünnten kontinuierlichen Phase des hydrophilen Kolloids sehr gering. Daher muß nachträglich eine große Menge an Bindemittel z.B. Gelatine zugesetzt werden, so daß die Emulsion direkt zur Beschichtung verwendet werden kann. Verschiedene Methoden können angewendet werden, um die Paketemulsion zu konzentrieren und zu trocknen. Gemäß einer bekannten Methode wird die verdünnte Kolloidlösung, die eine Paketemulsion dispergiert enthält, filtriert. Gemäß einer anderen Methode wird die Kolloidlösung stehengelassen zur Ausfällung der Paketemulsion. Die überstehende Flüssigkeit wird anschließend durch Dekantieren entfernt. Zur beschleunigten Ausfällung kann auch ein Zentrifugenabscheider verwendet werden. Darüberhinaus kann zur vollständigen Wasserentfernung die Paketemulsion zerstäubt werden, unter Verwendung von Sprühtrocknungsmethoden, wie sie beispielsweise für die Herstellung von Mikrokapseln bekannt sind.

Beispiele für Härtungsmittel, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Paketemulsion verwendet werden können, umfassen Chromsalze (beispielsweise Chromalaun, Chromacetat), Aldehyde (beispielsweise Formaldehyd, Glyoxal, Glutaraldehyd), N-Methylolverbindungen - (beispielsweise Dimethylolharnstoff, Methyloldimethylhydantoin), Dioxanderivate (beispielsweise 2,3-Dihydroxydioxan), aktive Vinylverbindungen (beispielsweise 1,3,5-Triacryloylhexahydro-s-triazin, 1,3-Vinylsulfonyl-2-propanol), aktive Halogenverbindungen (beispielsweise 2,4-Dichlor-6-hydroxy-s-triazin), und Mucohalogenensäuren (beispielsweise Mucochlorsäure, Mucophenoxylchorsäure). Diese Härtungsmittel können einzeln oder als Gemisch verwendet werden.

Die Verwendung von Paketemulsionen ermöglicht erfindungsgemäß die Zusammenfassung mehrerer Emulsionsteile unterschiedlicher spektraler Empfindlichkeit, einschließlich der betreffenden Farbspalter in einer einzigen Bindemittelschicht, ohne daß die spektrale Zuordnung verloren geht und hierdurch eine Farbverfälschung auftritt. Dies ist deswegen möglich, weil das Ausmaß der Belichtung

eines bestimmten Silberhalogenidteilchens nahezu ausschließlich bestimmend wird für das Ausmaß der Farbstofffreisetzung aus demjenigen Farbabspalter, der sich in dem gleichen Coazervateilchen (Paket) befindet wie das Silberhalogenid. Die Verwendung von Paketemulsionen ermöglicht somit die Unterbringung je einer blauempfindlichen, einer grünempfindlichen und einer rottempfindlichen Silberhalogenidemulsion mit gegebenenfalls zusätzlich vorhandenem im wesentlichen nicht lichtempfindlichen Silbersalz und jeweils spektral zugeordneten Farbabspaltern in der gleichen Bindemittelschicht, ohne daß eine schwerwiegende Farbverfälschung befürchtet werden muß.

Das lichtempfindliche Silberhalogenid kann aus Silberchlorid, Silberbromid, Silberiodid oder deren Gemischen bestehen und eine Teilchengröße zwischen 0,02 und 2,0  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 0,1 und 1,0  $\mu\text{m}$  aufweisen. Es kann als unsensibilisiertes Silberhalogenid vorliegen oder aber auch durch geeignete Zusätze chemisch und/oder spektral sensibilisiert sein. Die Menge des lichtempfindlichen Silberhalogenids kann in der jeweiligen Schicht zwischen 0,01 und 5,0 g pro  $\text{m}^2$  betragen, oder auch mehr. Bei Emulsionen vom Konvertierungstyp liegt die tatsächliche Menge des eingesetzten Silberhalogenids wegen seiner katalytischen Funktion (als belichtetes Silberhalogenid) in manchen Ausführungsformen hauptsächlich im unteren Teil des angegebenen Bereiches. Für Emulsionssysteme, die aus einer Abmischung aus Silberhalogenid und organischem Silbersalz bestehen, liegt die Menge des eingesetzten Silberhalogenids hauptsächlich im oberen Bereich: Vorzugsweise für jeden Emulsionsanteil bei 0,25 -1,0  $\text{g}/\text{m}^2$ .

Bei dem im wesentlichen nichtlichtempfindlichen Silbersalz kann es sich beispielsweise um ein gegenüber Licht vergleichsweise stabiles Silbersalz, z.B. ein organisches Silbersalz handeln. Zu geeigneten Beispielen hierfür zählen die Silbersalze aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren sowie die Silbersalze von stickstoffhaltigen Heterocyclen; ferner auch Silbersalze organischer Mercaptoverbindungen.

Bevorzugte Beispiele für Silbersalze aliphatischer Carbonsäuren sind Silberbehenat, Silberstearat, Silberoleat, Silberlaurat, Silbercaprat, Silbermyristat, Silberpalmitat, Silbermaleat, Silberfumarat, Silbertartrat, Silberfuroat, Silberlinolat, Silberadipat, Silbersebacat, Silbersuccinat, Silberacetat oder Silberbutyrat. Die diesen Silbersalzen zugrunde liegenden Carbonsäuren können beispielsweise durch Halogenatome, Hydroxylgruppen oder Thioethergruppen substituiert sein.

Zu Beispielen für Silbersalze aromatischer Carbonsäuren und anderer carboxylgruppenhaltiger Verbindungen gehören Silberbenzoat, Silber-3,5-dihydroxybenzoat, Silber-o-methylbenzoat, Silber-m-methylbenzoat, Silber-p-methylbenzoat, Silber-2,4-dichlorbenzoat, Silberacetamidobenzoat, Silbergallat, Silberannat, Silberphthalat, Silberterephthalat, Silbersalicylat, Silberphenylacetat, Silberpyromellitat, Silbersalze von 3-Carboxymethyl-4-methyl-4-thiazolin-2-thion oder ähnlichen heterocyclischen Verbindungen. Geeignet sind ferner Silbersalze von organischen Mercaptanen, z.B. die Silbersalze von 3-Mercapto-4-phenyl-1,2,4-triazol, 2-Mercaptobenzimidazol, 2-Mercapto-5-aminothiadiazol, 2-Mercaptobenzothiazol, 2-Mercaptobenzoxazol, 2-Mercaptooxadiazol, Mercaptotriazin, Thioglykolsäure, ferner die Silbersalze von Dithiocarbonsäuren, wie z.B. das Silbersalz von Dithioacetat.

Außerdem geeignet sind die Silbersalze von Verbindungen mit einer Iminogruppe. Zu bevorzugten Beispielen hierfür gehören die Silbersalze von Benzotriazol und dessen Derivaten, z.B. Silbersalze von alkyl-und/oder halogen-

substituierten Benzotriazolen, wie z.B. die Silbersalze von Methylbenzotriazol, 5-Chlorbenzotriazol, sowie auch die Silbersalze von 1,2,4-Triazol, 1-H-Tetrazol, Carbazol, Saccharin und Silbersalze von Imidazol und dessen Derivaten.

Die Auftragsmenge an im wesentlichen nicht lichtempfindlichem Silbersalz gemäß der vorliegenden Erfindung liegt in der jeweiligen Schicht zwischen 0,05 und 5  $\text{g}$  pro  $\text{m}^2$ . Das im wesentlichen nicht lichtempfindliche Silbersalz und das lichtempfindliche Silbersalz können weiterhin in den Coazervateilchen nebeneinander als getrennte Partikel vorliegen oder auch in einer kombinierten Form, die beispielsweise dadurch erzeugt werden kann, daß ein im wesentlichen nicht lichtempfindliches Silbersalz in Gegenwart von Halogenidionen behandelt wird, wobei sich auf der Oberfläche der Teilchen aus dem im wesentlichen nicht lichtempfindlichen Silbersalz durch doppelte Umsetzung - (Konvertierung) lichtempfindliche Zentren aus lichtempfindlichem Silberhalogenid bilden. Hierzu ist zu verweisen auf US-A 3 457 075.

Das im wesentlichen nicht lichtempfindliche Silbersalz dient als Reservoir für Metallionen, die bei der Wärmeentwicklung in Gegenwart eines Reduktionsmittels unter dem katalytischen Einfluß des bildmäßig belichteten Silberhalogenids zu elementarem Silber reduziert werden und dabei selbst als Oxidationsmittel (für das vorhandene Reduktionsmittel) dienen.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil in den Coazervateilchen des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials ist eine nicht diffundierende farbgebende Verbindung, die als Folge einer bei der Entwicklung stattfindenden Redoxreaktion einen diffusionsfähigen Farbstoff freisetzen vermag und die im folgenden als Farbabspalter bezeichnet wird.

Bei den erfindungsgemäß verwendeten Farbabspaltern kann es sich um eine Vielfalt von Verbindungstypen handeln, die sich sämtlich durch ein in seiner Bindungsfestigkeit redoxabhängiges Bindeglied auszeichnen, welches einen Farbstoffrest mit einem einen Ballastrest enthaltenden Trägerrest verknüpft.

In diesem Zusammenhang ist auf eine zusammenfassende Darstellung des Sachgebiets in Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22 (1983), 191 -209 zu verweisen, in der die wichtigsten der bekannten Systeme beschrieben sind.

Als besonders vorteilhaft erweisen sich hierbei redoxaktive Farbabspalter der Formel

**BALLAST -REDOX -FARBSTOFF,**

worin bedeuten

50 **BALLAST** einen Ballastrest

**REDOX** eine redoxaktive Gruppe, d.h. eine Gruppe die unter den Bedingungen der alkalischen Entwicklung oxidierbar oder reduzierbar ist und je nachdem, ob sie im oxidierten oder im reduzierten Zustand vorliegt, in unterschiedlichem Ausmaß einer Eliminierungsreaktion, einer nukleophilen Verdrängungsreaktion, einer Hydrolyse oder einer sonstigen Spaltungsreaktion unterliegt mit der Folge, daß der Rest **FARBSTOFF** abgespalten wird, und

60 **FARBSTOFF** den Rest eines diffusionsfähigen Farbstoffes, z.B. eines Gelb-, Purpur-oder Blaugrünfarbstoffes, oder den Rest eines Farbstoffvorläufers.

Als Ballastreste sind solche Reste anzusehen, die es ermöglichen, die erfindungsgemäßen Farbabspalter in den üblicherweise bei fotografischen Materialien verwendeten hydrophilen Kolloiden diffusionsfest einzulagern. Hierzu sind vorzugsweise organische Reste geeignet, die im allgemei-

nen geradkettige oder verzweigte aliphatische Gruppen mit im allgemeinen 8 bis 20 C-Atomen und gegebenenfalls auch carbocyclische oder heterocyclische gegebenenfalls aromatische Gruppen enthalten. Mit dem übrigen Molekülteil sind diese Reste entweder direkt oder indirekt, z.B. über eine der folgenden Gruppen verbunden: -NHCO-, -NHSO<sub>2</sub>-, -NR-, wobei R Wasserstoff oder Alkyl bedeutet, -O- oder -S-. Zusätzlich kann der Ballastrest auch wasserlöslichmachende Gruppen enthalten, wie z.B. Sulfogruppen oder Carboxylgruppen, die auch in anionischer Form vorliegen können. Da die Diffusionseigenschaften von der

Molekülgröße der verwendeten Gesamtverbindung abhängen, genügt es in bestimmten Fällen, z.B. wenn das verwendete Gesamtmolekül groß genug ist, als Ballastreste auch kürzerkettige Reste zu verwenden.

5 Redoxaktive Trägerreste der Struktur BALLAST-REDOX- und entsprechende Farbabspalter sind in den verschiedensten Ausführungsformen bekannt. Auf eine detaillierte Darstellung kann an dieser Stelle verzichtet werden im Hinblick auf den genannten Übersichtsartikel im Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22 (1983) 191-209.

10 Lediglich zur Erläuterung sind im folgenden einige Beispiele für redoxaktive Trägerreste aufgeführt, von denen ein Farbstoffrest nach Maßgabe einer bildmäßig stattgefundenen Oxidation oder Reduktion abgespalten wird:

15

20

25

30

35

40

45

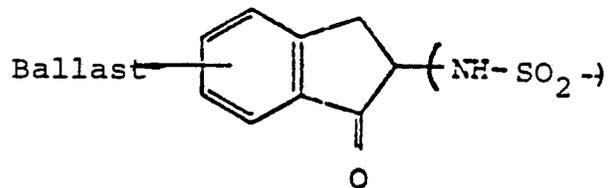
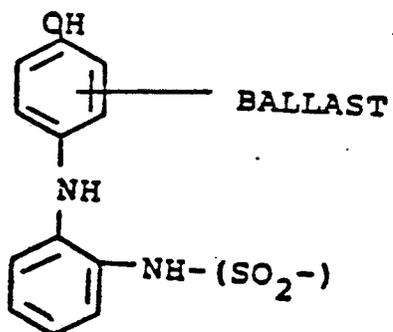
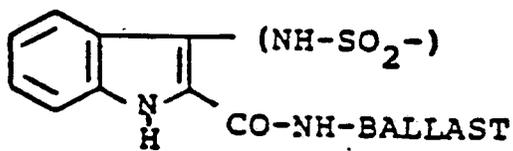
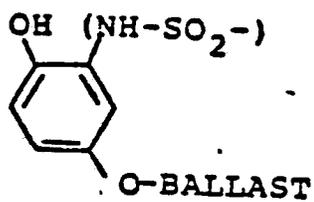
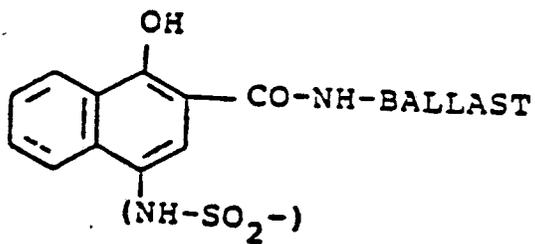
50

55

60

65

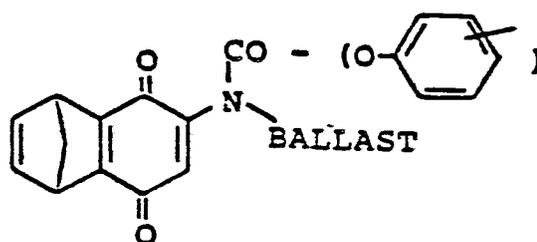
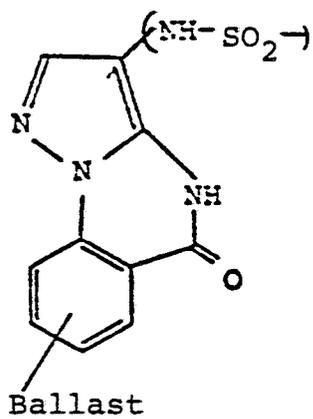
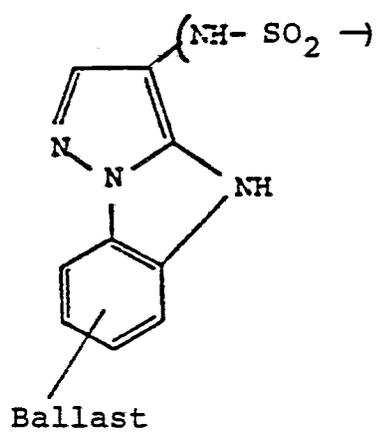
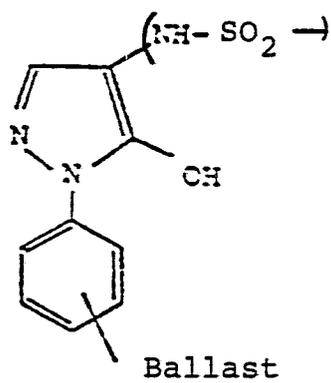
6

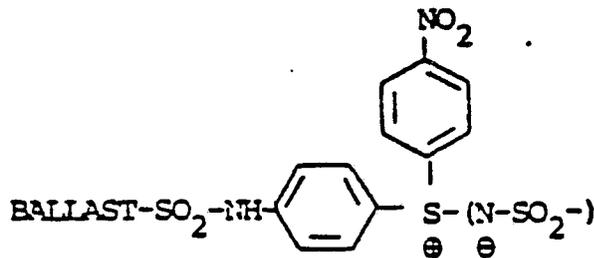
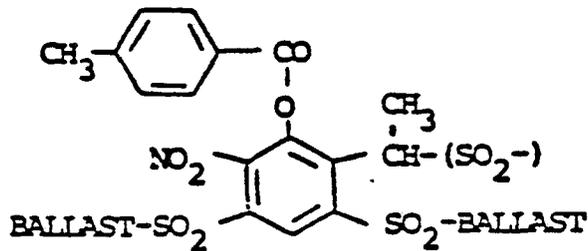
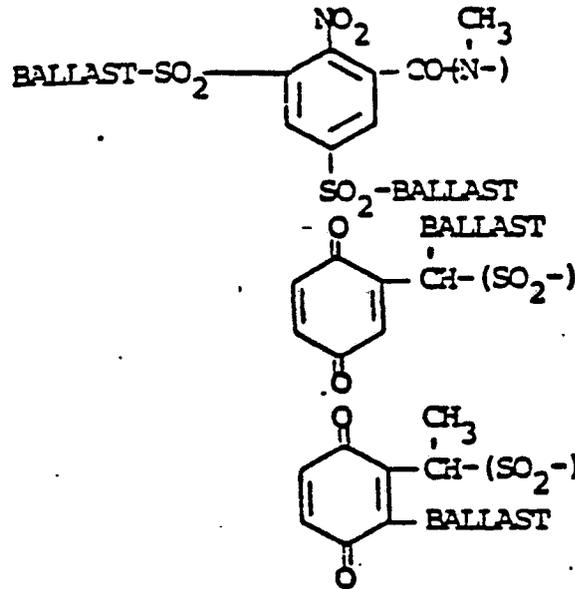
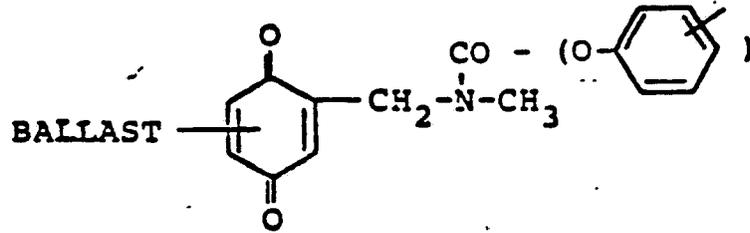


60

65

7





Die in Klammern eingeschlossenen Gruppen sind funktionelle Gruppen des Farbstoffrestes und werden zusammen mit diesem vom zurückbleibenden Teil des Trägerrestes abgetrennt. Bei der funktionellen Gruppe kann es sich um einen Substituenten handeln, der einen unmittelbaren Einfluß auf die Absorptions- und gegebenenfalls Komplexbildungseigenschaften (z.B. eines nachkomplexierbaren Chromophors) des freigesetzten Farbstoffes ausüben kann. Die funktionelle Gruppe kann andererseits aber auch von dem Chromophor des Farbstoffes durch ein Zwischenglied oder Verknüpfungsglied getrennt sein. Die funk-

60

tionelle Gruppe kann schließlich auch gegebenenfalls zusammen mit dem Zwischenglied von Bedeutung sein für das Diffusions- und Beizverhalten des freigesetzten Farbstoffes. Geeignete Zwischenglieder sind beispielsweise Alkyl- oder Arylgruppen.

65

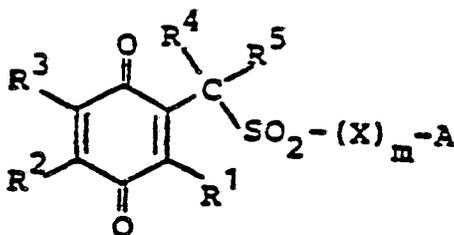
Als Farbstoffreste sind grundsätzlich die Reste von Farbstoffen aller Farbstoffklassen geeignet, soweit sie genügend diffusionsfähig sind, um aus der lichtempfindlichen Schicht des lichtempfindlichen Materials in eine Bildempfangsschicht diffundieren zu können. Zu diesem Zweck können die Farbstoffreste mit einer oder mehreren

alkaliöslichmachenden Gruppen versehen sein. Als alkaliöslichmachende Gruppen sind unter anderem geeignet Carboxylgruppen, Sulfogruppen, Sulfonamidgruppen sowie aromatische Hydroxygruppen. Solche alkaliöslichmachende Gruppen können in den erfindungsgemäß verwendeten Farbabspaltern bereits vorgebildet sein oder erst aus der Abspaltung des Farbstoffrestes von dem mit Ballastgruppen behafteten Trägerrest resultieren. An Farbstoffen, die für das erfindungs gemäße Verfahren besonders geeignet sind, sind zu erwähnen: Azofarbstoffe, Azomethinfarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, Phthalocyaninfarbstoffe, indigoide Farbstoffe, Triphenylmethanfarbstoffe, einschließlich solcher Farbstoffe, die mit Metallionen komplexiert oder komplexierbar sind.

Unter den Resten von Farbstoffvorläufern sind die Reste solcher Verbindungen zu verstehen, die im Laufe der fotografischen Verarbeitung, insbesondere unter den Bedingungen der Wärmeentwicklung, sei es durch Oxidation, sei es durch Kupplung, durch Komplexbildung oder durch Freilegung einer auxochromen Gruppe in einem chromophoren System, beispielsweise durch Verseifung, in Farbstoffe übergeführt werden. Farbstoffvorläufer in diesem Sinn können sein Leukofarbstoffe, Kuppler oder auch Farbstoffe, die im Laufe der Verarbeitung in andere Farbstoffe umgewandelt werden. Sofern nicht eine Unterscheidung zwischen Farbstoffresten und den Resten von Farbstoffvorläufern von wesentlicher Bedeutung ist, sollen letztere im folgenden auch unter der Bezeichnung Farbstoffreste verstanden werden.

Geeignete Farbabspalter sind beispielsweise beschrieben in:

US-A-3 227 550, US-A-3 443 939, USA-A-3 443 940, DE-A-19 30 215, DE-A-22 42 762, DE-A-24 02 900, DE-A-24 06 664, DE-A-25 05 248, DE-A-25 43 902, DE-A-26 13 005, DE-A-26 45 656, DE-A-28 09 716, DE-A-28 23 159, BE-A-861 241, EP-A-0 004 399, EP-A-0 004 400, DE-A-30 08 588, DE-A-30 4 669, GB-A-80 12 242.



I

worin bedeuten

R<sup>1</sup> Alkyl oder Aryl;

R<sup>2</sup> Alkyl, Aryl oder eine Gruppierung, die zusammen mit R<sup>1</sup> einen ankondensierten Ring vervollständigt;

R<sup>3</sup> Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Hydroxyl, Halogen wie Chlor oder Brom, Amino, Alkylamino, Dialkylamino einschließlich cyclischer Aminogruppen (wie Piperidino, Morpholino), Acylamino, Alkylthio, Alkoxy, Aroxy, Sulfo, oder eine Gruppierung, die zusammen mit R<sup>2</sup> einen ankondensierten Ring vervollständigt;

R<sup>4</sup> Alkyl;

R<sup>5</sup> Alkyl oder vorzugsweise Wasserstoff;

Die Farbabspalter können in manchen Ausführungsformen der Erfindung als oxidierbare oder kupplungsfähige Farbabspalter, in anderen als reduzierbare Farbabspalter vorliegen. Je nach dem, ob der Farbstoff aus der oxidierten oder aus der reduzierten Form der Farbabspalter freigesetzt wird, erhält man bei Verwendung üblicher negativ arbeitender Silberhalogenidemulsionen von der Vorlage eine negative oder positive Ablichtung. Man kann daher nach Wunsch durch Auswahl geeigneter Farbabspaltersysteme positive oder negative Bilder herstellen.

Wenn der Farbabspalter oxidierbar ist, dann stellt er selbst ein Reduktionsmittel dar, das unmittelbar oder mittelbar unter Mitwirkung von Elektronenübertragungsmitteln - (electron transfer agent, ETA) durch das bildmäßig belichtete Silberhalogenid bzw. durch das im wesentlichen nicht lichtempfindliche Silbersalz unter der katalytischen Einwirkung des bildmäßig belichteten Silberhalogenids oxidiert wird. Hierbei entsteht eine bildmäßige Differenzierung hinsichtlich der Fähigkeit, den diffusionsfähigen Farbstoff freizusetzen. Wenn andererseits der Farbabspalter reduzierbar ist, dann verwendet man ihn zweckmäßig in Kombination mit einem in begrenzter Menge vorliegenden Reduktionsmittel, einer sogenannten Elektronendonoverbindung oder einer Elektronendonorvorläuferverbindung, die in diesem Fall neben dem Farbabspalter, dem lichtempfindlichen Silberhalogenid und gegebenenfalls dem im wesentlichen nicht lichtempfindlichen Silbersalz in den gleichen Coazervatteilchen enthalten ist. Auch im Fall der Verwendung von reduzierbaren Farbabspaltern in Kombination mit Elektronendonoverbindungen erweist sich die Mitwirkung von Elektronenübertragungsmitteln in der Regel als günstig.

Für die Erzeugung positiver Farbbilder von positiven Vorlagen (Original) bei Verwendung negativ arbeitender Silberhalogenidemulsionen eignet sich beispielsweise ein erfindungsgemäßes Aufzeichnungsmaterial, das reduzierbare Farbabspalter der folgenden Formel I enthält:

50

A den Rest eines diffusionsfähigen Farbstoffes oder Farbstoffvorläufers;

55

ein bivalentes Bindeglied der Formel  $-R-(L)_p-(R)_q-$ , worin R einen Alkylrest mit 1-6 C-Atomen oder einen gegebenenfalls substituierten Arylen- oder Aralkylenrest bedeutet und wobei die beiden Reste R die gleiche Bedeutung oder voneinander verschiedene Bedeutungen haben können;

60

L -O-, -CO-, -CONR<sup>6</sup>-, -SO<sub>2</sub>NR<sup>6</sup>-, -O-CO-NR<sup>6</sup>-, -S-, -SO- oder -SO<sub>2</sub>-(R<sup>6</sup> = Wasserstoff oder Alkyl);

65

p 0 oder 1;

70

q 0 oder 1;

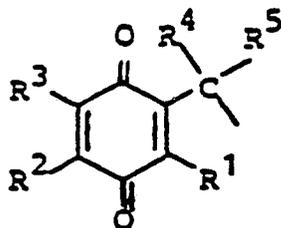
10

m 0 oder 1,

und wobei mindestens einer der Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  einen Ballastrest enthält.

Die in Formel I durch  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^5$  dargestellten Alkylreste können geradkettig oder verzweigt sein und enthalten in der Regel bis zu 18 C-Atome. Beispiele sind Methyl, n-Propyl, tert.-Butyl, Tetradecyl, Octadecyl. Die durch die genannten Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  dargestellten Arylreste sind beispielsweise Phenylgruppen, die substituiert sein können, z.B. durch langkettige Alkoxygruppen.

In einem durch  $R^3$  dargestellten Acylaminorest leitet sich die Acylgruppe ab von aliphatischen oder aromatischen Carbon- oder Sulfonsäuren. Bei den durch  $R^2$  und  $R^3$  vervollständigten ankondensierten Ringen handelt es sich bevorzugt um carbocyclische Ringe, z.B. ankondensierte Benzol- oder Bicyclo-[2,2,1]-heptenringe.



worin

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  die für Formel I angegebene Bedeutung haben.

Ein durch  $R^4$  dargestellter Alkylrest kann geradkettig oder verzweigt, substituiert oder unsubstituiert sein und bis zu 21 C-Atome enthalten. Beispiele sind Methyl, Nitromethyl, Phenylmethyl (Benzyl), Heptyl, Tridecyl; Pentadecyl, Heptadecyl,  $-C_{21}H_{43}$ .

Bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäß verwendeten Farbabspalter sind solche, bei denen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  in einem chinoiden Trägerrest zusammen nicht mehr als 8, insbesondere nicht mehr als 5 C-Atome enthalten, und  $R^4$  einen Alkylrest mit mindestens 11 C-Atomen darstellt.

Bevorzugte Ausführungsformen sind weiterhin solche, bei denen  $R^1$  einen Alkoxyphenylrest mit mindestens 12 C-Atomen in der Alkoxygruppe bedeutet und  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  zusammen nicht mehr als 8 C-Atome enthalten.

Diese Farbabspalter enthalten an den Farbstoffrest gebunden einen diffusionsfestmachenden abspaltbaren chinoiden Trägerrest der Formel

"Carquin"

Beispiele für solche Farbabspalter, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt eingesetzt werden, sind im folgenden aufgeführt.

20

35

40

45

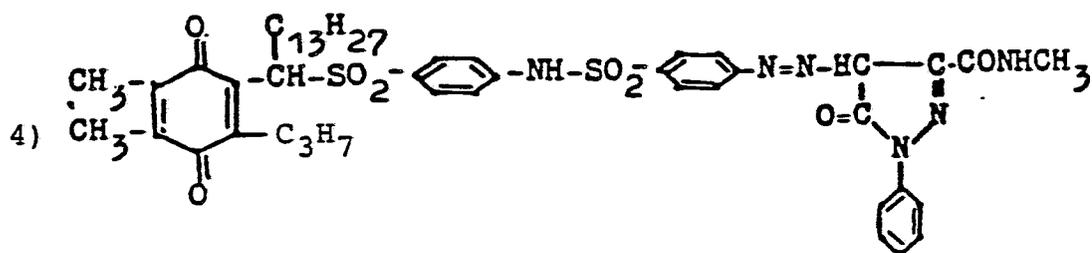
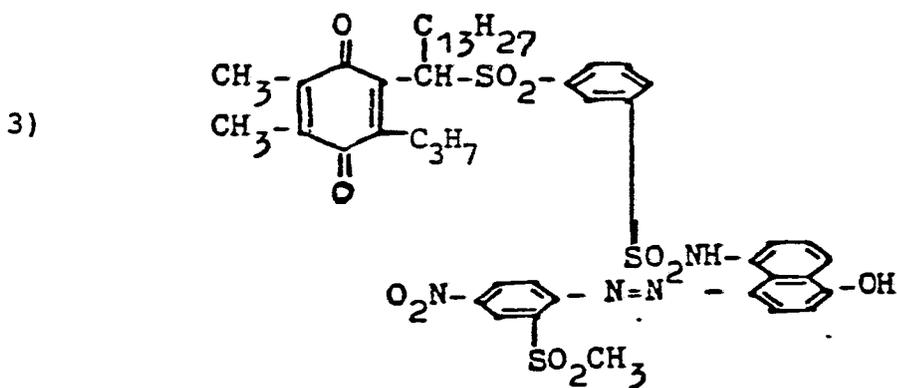
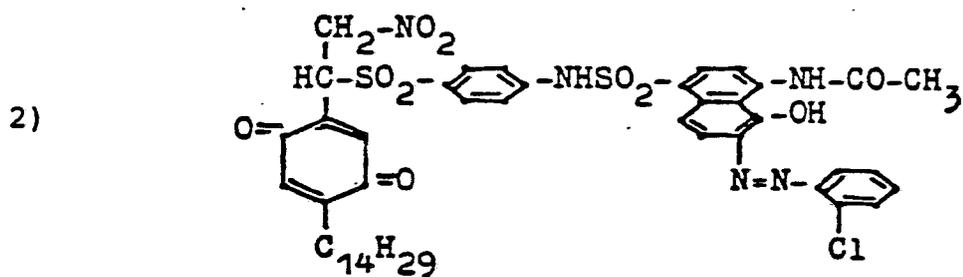
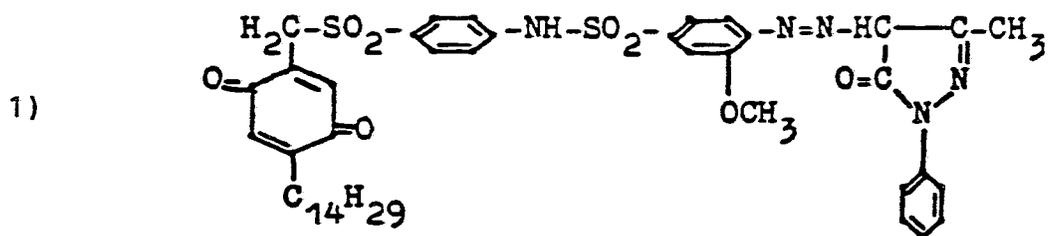
50

55

60

65

11

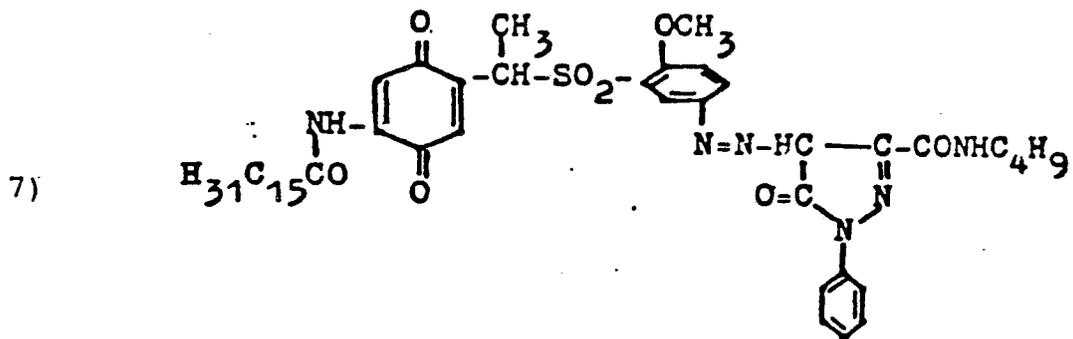
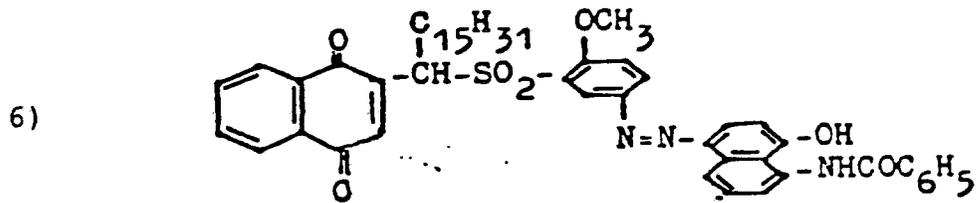
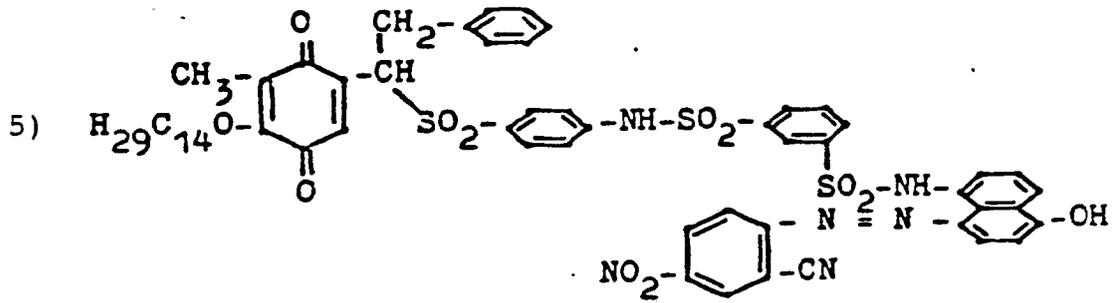


55

60

65

12



45

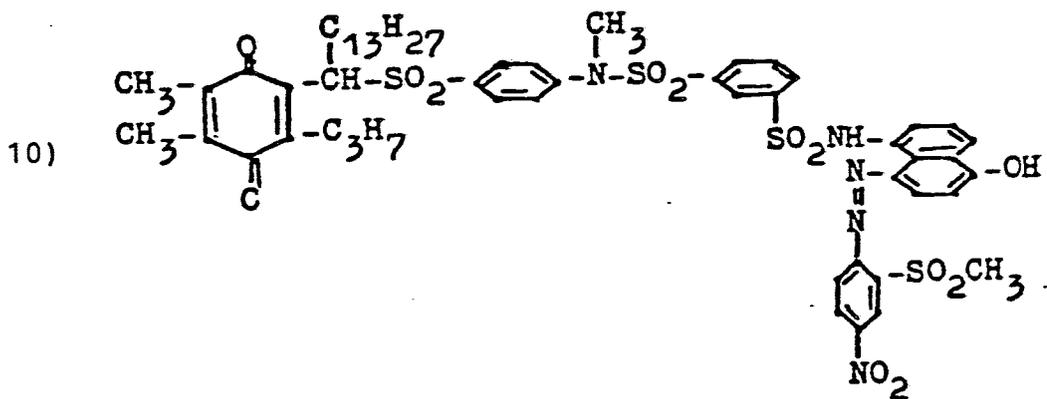
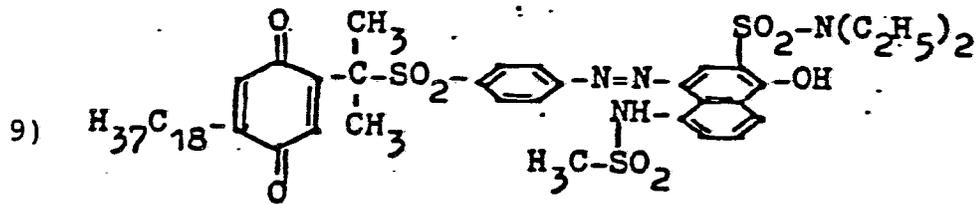
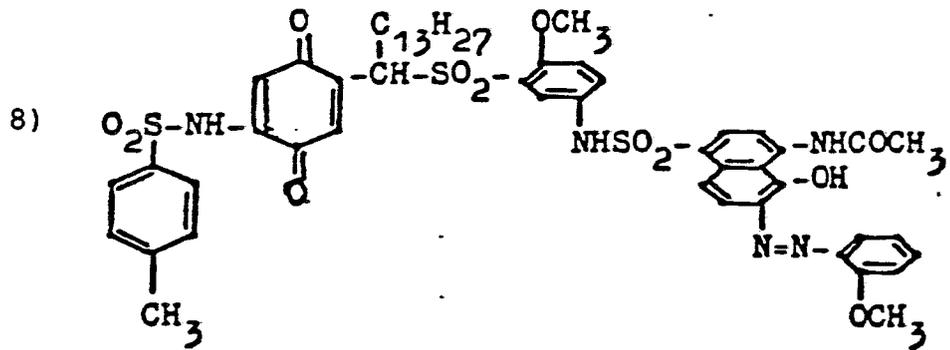
50

55

60

65

13



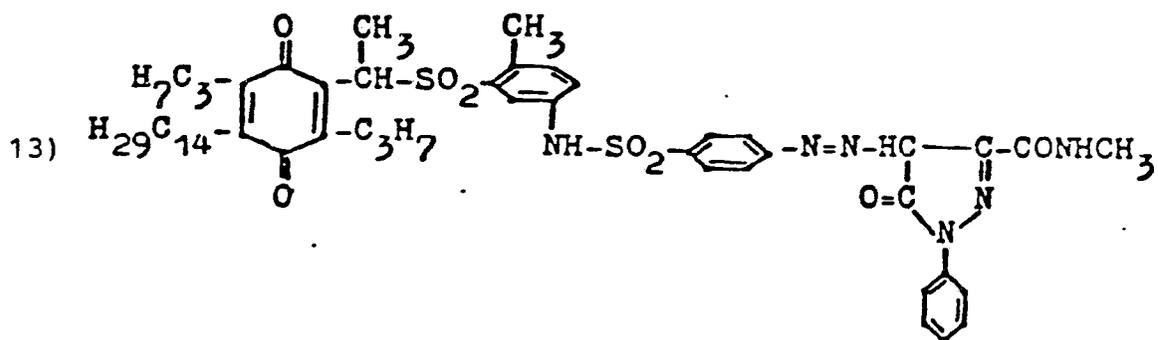
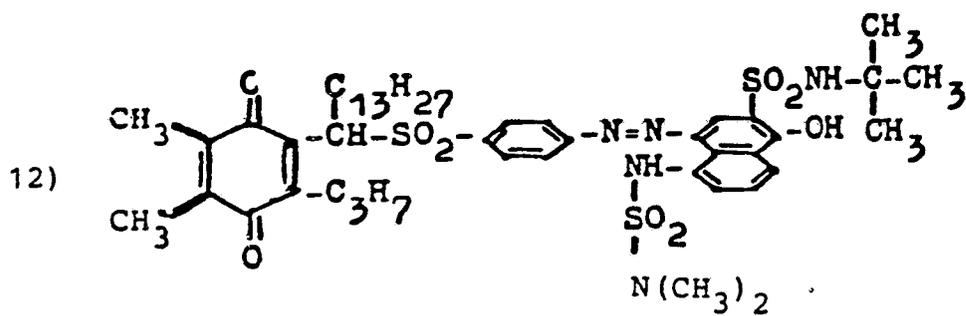
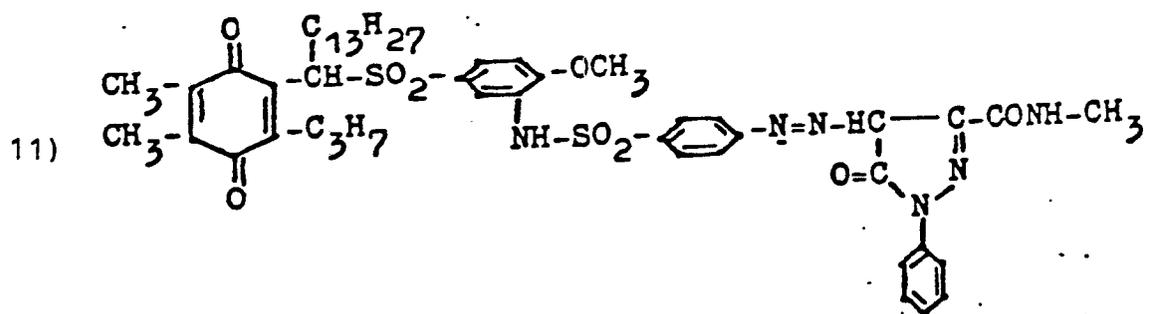
50

55

60

65

14



45

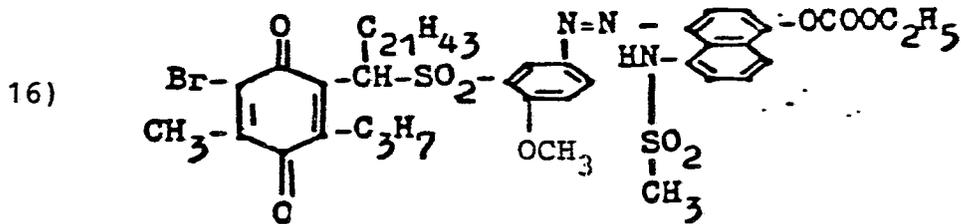
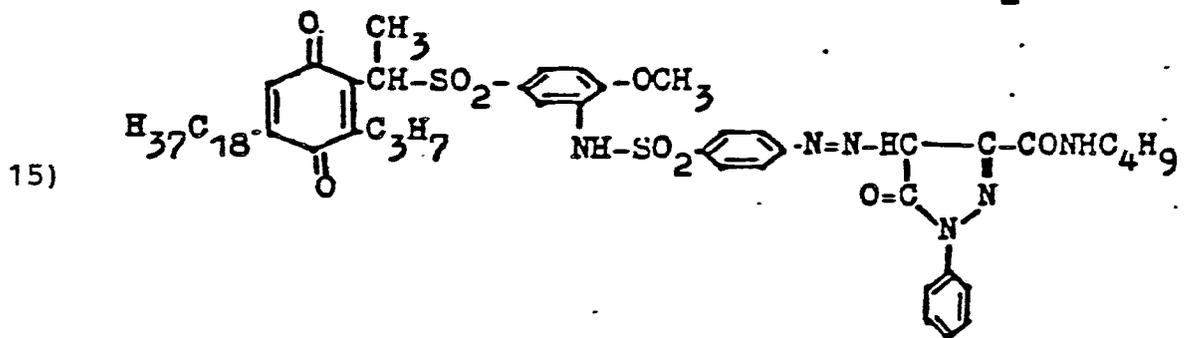
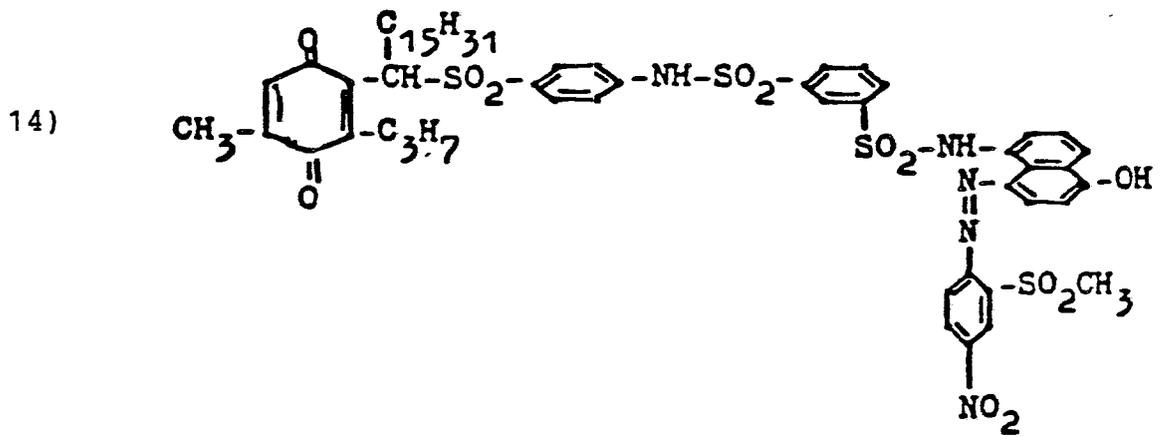
50

55

60

65

15



45

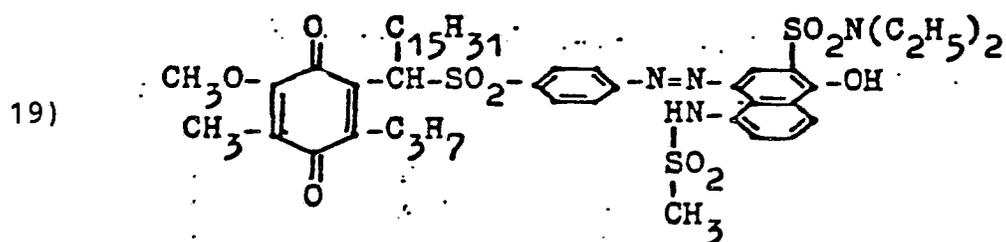
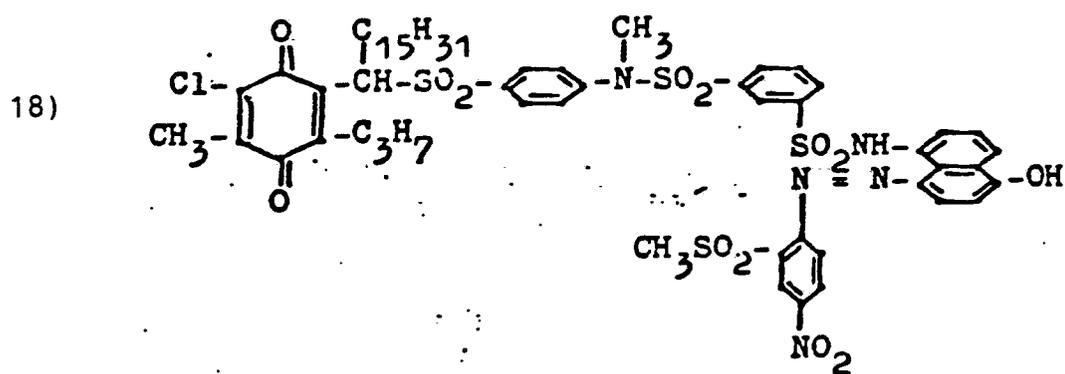
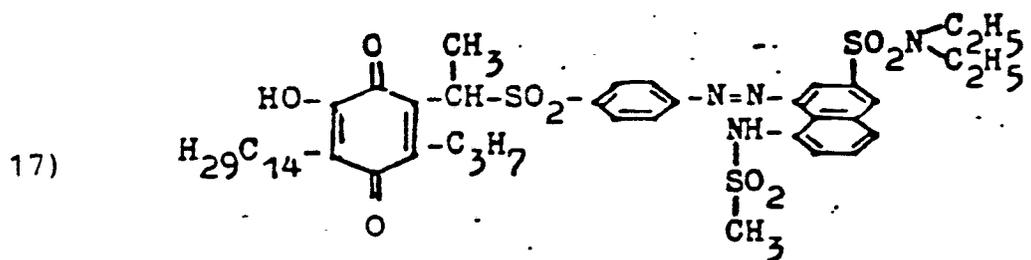
50

55

60

65

16



45

50

55

60

65

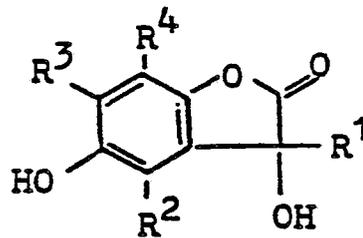
17

Als Elektronendonoverbindungen sind beispielsweise nicht oder nur wenig diffundierende Derivate des Hydrochins, des Benzisoxazolons, des p-Aminophenols oder der Ascorbinsäure (z.B. Ascorbylpalmitat) beschrieben worden - (DE-A-28 09 716).

Weitere Beispiele für Elektronendonoverbindungen sind aus DE-A-29 47 425, DE-A-30 06 268, DE-A-31 30 842, DE-A-31 44 037, DE-A-32 17 877, EP-A-0 124 915 und Research Disclosure Nr. 24 305 (Juli 1984) bekannt. Es hat sich gezeigt, daß die genannten Elektronendonoverbindungen auch unter den Bedingungen der Wärmeentwicklung den an sie gerichteten Anforderungen genügen und daher auch als Elektronendonoverbindungen für das Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung geeignet sind. Besonders geeignet sind solche Elektronen-

donoverbindungen, die erst unter den Bedingungen der Wärmeentwicklung in der Schicht aus entsprechenden Elektronendonovorläuferverbindungen gebildet werden, d.h. Elektronendonoverbindungen, die in dem Aufzeichnungsmaterial vor der Entwicklung nur in einer verkappten Form vorliegen, in der sie praktisch unwirksam sind. Unter den Bedingungen der Wärmeentwicklung werden dann die zunächst unwirksamen Elektronendonoverbindungen in ihre wirksame Form überführt, indem beispielsweise bestimmte Schutzgruppen hydrolytisch abgespalten werden.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden demnach auch die erwähnten Elektronendonovorläuferverbindungen als Elektronendonoverbindung verstanden. Besonders geeignete Elektronendonoverbindungen sind beispielsweise solche der folgenden allgemeinen Formeln II, III und IV.



II

worin bedeuten

R<sup>1</sup> einen carbocyclischen oder heterocyclischen aromatischen Ring;

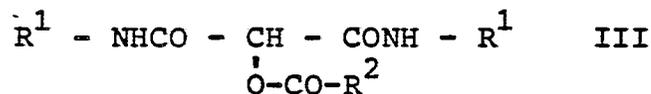
R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> gleiche oder verschiedene Substituenten, und zwar Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkoxy Alkylthio, Amino oder

30

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> vervollständigen zusammen einen ankondensierten, insbesondere carbocyclischen Ring

35

und wobei mindestens einer der Substituenten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> einen die Diffusion erschwerenden Ballastrest enthält;



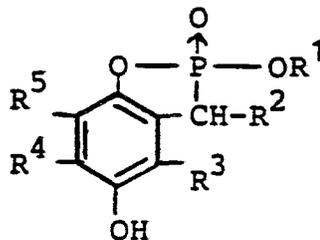
worin bedeuten:

R<sup>1</sup> eine carbocyclische oder heterocyclische aromatische Gruppe, und

R<sup>2</sup> Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Acyl

50

wobei wenigstens einer der Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> einen Ballastrest enthält;



IV

65

worin bedeuten

R<sup>1</sup> eine Kohlenwasserstoffgruppe

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> gleiche oder verschiedene Substituenten und zwar Kohlenwasserstoffgruppen, Halogen oder Alkoxy, der R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> vervollständigen zusammen einen ankondensier-

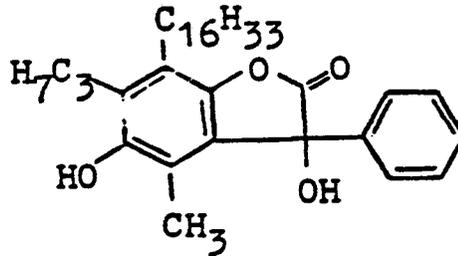
ten, insbesondere carbocyclischen Ring,

wobei wenigstens einer der Substituenten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> einen Ballastrest enthält.

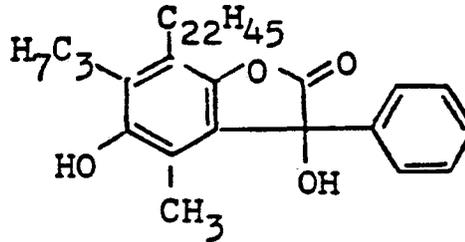
5

Beispiele für geeignete Elektronendonorenverbindungen, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind im folgenden aufgeführt.

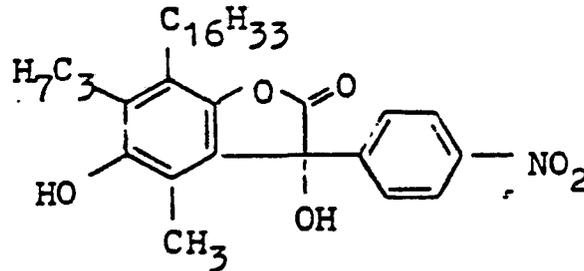
ED-1



ED-2



ED-3



Während sich das Silbersalz in den verschiedenen Emulsionsanteilen hinsichtlich der Spektralempfindlichkeit und der Farbabspalter in den verschiedenen Emulsionsanteilen hinsichtlich der Farbe des freigesetzten Farbstoffes unterscheidet, gilt dies nicht notwendigerweise auch für die gegebenenfalls vorhandene Elektronendonorenverbindung. Die Elektronendonorenverbindung kann daher für alle drei Zuordnungen die gleiche sein. Sie kann auch ganz oder teilweise in der gemeinsamen Bindemittelphase enthalten sein, wenn es auch bevorzugt ist, sie jeweils gemeinsam mit dem Silbersalz und dem Farbabspalter in die Coazervateilchen einzuschließen.

Das Silberhalogenid in den verschiedenen Emulsionsanteilen (Zuordnungen) ist unterschiedlich spektral sensibilisiert, entsprechend der jeweiligen Zuordnung zu einem Farbabspalter bzw. der Farbe des daraus freigesetzten Farbstoffes. Erfindungsgemäß weist der blauempfindliche Emulsionsanteil eine höhere Empfindlichkeit auf als die übrigen Emulsionsanteile, wobei sich die Empfindlichkeit aus der Gesamtheit der in den einzelnen Coazervateilchen des

45 betreffenden Emulsionsanteils enthaltenen Bestandteile, also auch unter Berücksichtigung der Filterwirkung der in den Coazervateilchen enthaltenen farbigen Verbindungen, im wesentlichen aber aus dem Silberhalogenid ergibt. Erfindungsgemäß ist der blauempfindliche Emulsionsanteil für blaues Licht um mindestens 0,5 log I<sup>0</sup>t-Einheiten empfindlicher als der grünempfindliche Emulsionsanteil für grünes Licht bzw. der rot empfindlichen Emulsionsanteil für rotes Licht. Bevorzugt liegt der Empfindlichkeitsvorsprung des blauempfindlichen Emulsionsanteil im Bereich von 0,7 bis

55 0,9 log I<sup>0</sup>t-Einheiten.  
Methoden zur Bestimmung der Empfindlichkeit der einzelnen Emulsionsanteile sind dem Fachmann bekannt. Dem Fachmann sind auch Maßnahmen bekannt, mit denen er gezielt einen Empfindlichkeitsunterschied zwischen dem blauempfindlichen Emulsionsanteil einerseits und den grün bzw. rot empfindlichen Emulsionsanteilen andererseits in der gewünschten Höhe einstellen kann, wie etwa aus folgender Übersicht zu ersehen:

65

Maßnahme	grün- bzw. rot-empfindlich	blauempfindlich
mittlere Korngröße	z.B. 0,04 - 0,06 $\mu\text{m}$	0,10 - 0,15 $\mu\text{m}$
Halogenid-zusammensetzung	z.B. AgBr oder AgBrCl (ohne I)	AgBrI
chemische Reifung	z.B. nicht oder schwach gereift	stärker gereift
Anteil des organischen Silbersalzes am Gesamtsilbersalz	z.B. > 50 Gew.-%	< 50 Gew.-%
Auftrag an Silberhalogenid	z.B. 0,5 g/m <sup>2</sup>	1,0-1,5 g/m <sup>2</sup>

Hinzu kommt weiter noch die Möglichkeit, die Empfindlichkeit der grün-bzw. rottempfindlichen Emulsionsanteile gezielt zu drücken, z.B. durch Zusatz von Stabilisatoren, wobei diese Maßnahme mit einer oder mehreren der bereits aufgezeigten Maßnahmen auch kombiniert angewendet werden kann.

Schließlich kann man sich auch noch die optische Filterwirkung der in den Coazervateilchen enthaltenen Farbabspalter zunutze machen, indem man für die grünbzw. rottempfindlichen Emulsionsanteile Farbabspalter verwendet, die einen beträchtlichen Anteil des in diesen Emulsionsanteilen wirksamen Lichtes absorbieren, während für den blauempfindlichen Emulsionsanteil Farbabspalter mit einer nur geringen Absorption für blaues Licht verwendet werden; der aus dem letztgenannten Farbabspalter freigesetzte Bildfarbstoff erleidet bei der Entwicklung eine Verschiebung des Absorptionsmaximums ("shifted dye"-US-A-3 854 945).

Über die bereits genannten Bestandteile hinaus kann die lichtempfindliche Bindemittelschicht des erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials weitere Bestandteile und Hilfsstoffe enthalten, die beispielsweise für die Durchführung der Wärmebehandlung und des hierbei erfolgenden Farbübertrages förderlich sind. Diese weiteren Bestandteile bzw. Hilfsstoffe sind bevorzugt in der gemeinsamen Bindemittelphase der lichtempfindlichen Schicht oder in einer der anderen Schichten enthalten.

Solche Hilfsstoffe sind beispielsweise Hilfsentwickler. Diese Hilfsentwickler haben im allgemeinen entwickelnde Eigenschaften für belichtetes Silberhalogenid; im vorliegenden Fall wirken sie sich in erster Linie förderlich auf die zwischen dem belichteten Silbersalz (= Silbersalz in Gegenwart von belichtetem Silberhalogenid) und dem Reduktionsmittel ablaufenden Reaktionen aus, wobei das Reduktionsmittel im Falle der Verwendung oxidierbarer Farbabspalter mit letzteren identisch ist, bzw. im Falle der Verwendung reduzierbarer Farbabspalter seinerseits mit dem Farbabspalter reagiert. Da diese Reaktionen hauptsächlich in einem Übertrag von Elektronen bestehen, werden die Hilfsentwickler auch als Elektronenübertragungsmittel (electron transfer agent; ETA) bezeichnet.

Beispiele für geeignete Hilfsentwickler sind etwa Hydrochinon, Brenzkatechin, Pyrogallol, Hydroxylamin, Ascorbinsäure, 1-Phenyl-3-pyrazolinon und deren Derivate. Da die Hilfsentwickler gleichsam eine katalytische Funktion ausüben, ist es nicht erforderlich, daß sie in stöchiometri-

25 schen Mengen anwesend sind. Im allgemeinen reicht es aus, wenn sie in Mengen bis zu 1/2 Mol pro Mol Farbabspalter in der Schicht vorhanden sind. Die Einarbeitung in die Schicht kann beispielsweise aus Lösungen in wasserlöslichen Lösungsmitteln oder in Form von wäßrigen Dispersionen, die unter Verwendung von Ölbildnern gewonnen wurden, erfolgen.

30 Weitere Hilfsstoffe sind beispielsweise basische Stoffe oder Verbindungen, die unter dem Einfluß der Wärmebehandlung basische Stoffe zur Verfügung zu stellen vermögen. Hier sind beispielsweise zu erwähnen Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumacetat und organische Basen, insbesondere Amine wie Trialkylamine, Hydroxyalkylamine, Piperidin, Morpholin, Dialkylamin, p-Toluidin, 2-Picolin, Guanidin und deren Salze, insbesondere Salze mit aliphatischen Carbonsäuren. Durch Zurverfügungstellung der basischen Stoffe wird bei der Wärmebehandlung in der lichtempfindlichen Schicht und den angrenzenden Schichten ein geeignetes Medium geschaffen, um die Freisetzung der diffusionsfähigen Farbstoffe aus den Farbabspaltern und ihre Diffusion in die Bildempfangsschicht zu gewährleisten.

40 45 Weitere Hilfsstoffe sind beispielsweise Verbindungen, die unter der Einwirkung von Wärme Wasser freizusetzen vermögen. Hierfür kommen insbesondere Kristallwasser enthaltende anorganische Salze infrage, z.B.

50  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

55 Das bei der Erwärmung freigesetzte Wasser begünstigt die für die Bilderzeugung erforderlichen Entwicklungs- und Diffusionsvorgänge.

60 Weitere Hilfsstoffe sind beispielsweise die sogenannten thermischen Lösungsmittel, worunter man im allgemeinen nicht hydrolysierbare organische Verbindungen versteht, die bei Normalbedingungen fest sind, aber beim Erwärmen bis zur Temperatur der Wärmebehandlung schmelzen und hierbei ein flüssiges Medium liefern, in dem die Entwicklungsvorgänge schneller ablaufen können. Solche thermischen Lösungsmittel können beispielsweise als Diffusionsbeschleuniger wirken. Bevorzugte Beispiele für die thermischen Lösungsmittel umfassen Polyglykole, wie beispielsweise beschrieben in US-A-3 347 675, z.B. Polyethylenglykol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1500 bis 20000, Derivate von Polyethylenoxid, wie beispielsweise

dessen Ölsäureester, Bienenwachs, Monostearin, Verbindungen mit einer hohen dielektrischen Konstante, die eine -SO<sub>2</sub>- oder -CO-Gruppe aufweisen, wie z.B. Acetamid, Succinamid, Ethylcarbamid, Harnstoff, Methylsulfonamid, Ethylencarbonat, ferner polare Substanzen, wie beschrieben in der US-A-3 667 959, das Lacton von 4-Hydroxybutansäure bzw. 4-Hydroxybuttersäure, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid und 1,10-Decandiol, Methylanisat, Biphenylsuberat usw., wie beschrieben in Research Disclosure, Seiten 26 bis 28 (Dezember 1976) usw.

Die Entwicklung des bildmäßig belichteten erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials umfaßt die Teilschritte Silberhalogenidentwicklung, Erzeugung einer bildmäßigen Verteilung diffusionsfähiger Farbstoffe und Diffusionsübertragung dieser bildmäßigen Verteilung in die Bildempfangsschicht. Sie wird dadurch eingeleitet, daß man das belichtete Aufzeichnungsmaterial einer Wärmebehandlung unterzieht, bei der die lichtempfindliche Bindemittelschicht für eine Zeit von etwa 0,5 bis 300 s auf eine erhöhte Temperatur, z.B. im Bereich von 80 bis 250°C, gebracht wird. Hierdurch werden in dem Aufzeichnungsmaterial geeignete Bedingungen für die Entwicklungsvorgänge einschließlich der Farbstoffdiffusion geschaffen, ohne daß es der Zufuhr eines flüssigen Mediums, z.B. in Form eines Entwicklerbades bedarf. Bei der Entwicklung werden aus den Farbabspaltern bildmäßig diffusionsfähige Farbstoffe freigesetzt und auf eine Bildempfangsschicht übertragen, die entweder integraler Bestandteil des erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials ist oder sich mit jenem zumindest während der Entwicklungszeit in Kontakt befindet.

Hierbei finden in einem Einschnitt-Entwicklungsprozeß bildmäßige Silberentwicklung, Farbstofffreisetzung und Farbtransfer synchron statt.

Darüber hinaus kann die Farbbilderzeugung mit dem erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial auch in einem Zweischritt-Entwicklungsprozeß erfolgen, wobei in einem ersten Schritt die Silber-halogenidentwicklung und Farbstofffreisetzung stattfindet, worauf in einem zweiten Schritt die Farbbildübertragung aus dem lichtempfindlichen Teil auf einen damit in Kontakt gebrachten Bildempfangsteil erfolgt, z.B. durch Erhitzen auf eine Temperatur zwischen 50 und 150°C, vorzugsweise auf 70 bis 90°C, wobei in diesem Fall vor dem Laminieren von lichtempfindlichem Teil und Bildempfangsteil noch Diffusionshilfsmittel - (Lösungsmittel) extern angetragen werden können.

Die Bildempfangsschicht kann demnach auf dem gleichen Schichtträger angeordnet sein wie das lichtempfindliche Element (Einzelblatt-Material) oder auf einem separaten Schichtträger (Zweiblatt-Material). Sie besteht im wesentlichen aus einem Bindemittel, das Beizmittel für die Festlegung der aus den nichtdiffundierenden Farbabspaltern freigesetzten diffusionsfähigen Farbstoffe enthält. Als Beizmittel für anionische Farbstoffe dienen vorzugsweise langkettige quaternäre Ammonium- oder Phosphoniumverbindungen, z.B. solche, wie sie beschrieben sind in US-A-3 271 147 und US-A-3 271 148.

Ferner können auch bestimmte Metallsalze und deren Hydroxide, die mit den sauren Farbstoffen schwerlösliche Verbindungen bilden, verwandt werden. Weiterhin sind hier auch polymere Beizmittel zu erwähnen, wie etwa solche, die in DE-A-23 15 304, DE-A-26 31 521 oder DE-A-29 41 818 beschrieben sind. Die Farbstoffbeizmittel sind in der Beizmittelschicht in einem der üblichen hydrophilen Bindemittel dispergiert. z.B. in Gelatine, Polyvinylpyrrolidon, ganz oder partiell hydrolysierten Celluloseestern. Selbstverständlich können auch manche Bindemittel als Beizmittel fungieren, z.B. Polymerisate von stickstoffhaltigen, gegeb-

nenfalls quaternären Basen, wie etwa von N-Methyl-4-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 1-Vinylimidazol, wie beispielsweise beschrieben in US-A-2 484 430. Weitere brauchbare beizende Bindemittel sind beispielsweise Guanylhydrazonderivate von Alkylvinylketonpolymerisaten, wie beispielsweise beschrieben in der US-A-2 882 156, oder Guanylhydrazonderivate von Acylstyrolpolymerisaten, wie beispielsweise beschrieben in DE-A-20 09 498. Im allgemeinen wird man jedoch den zuletzt genannten beizenden Bindemitteln andere Bindemittel, z.B. Gelatine, zusetzen.

Sofern die Bildempfangsschicht auch nach vollendeter Entwicklung in Schichtkontakt mit dem lichtempfindlichen Element verbleibt, befindet sich zwischen ihnen in der Regel eine alkalidurchlässige pigmenthaltige lichtreflektierende Bindemittelschicht, die der optischen Trennung zwischen Negativ und Positiv, und als ästhetisch ansprechender Bildhintergrund für das übertragene positive Farbbild dient. Die gemäß der vorliegenden Erfindung verwendete Gelbfilter-schicht befindet sich in diesem Fall auf der Seite der lichtempfindlichen Schicht, die der pigmenthaltigen lichtreflektierenden Bindemittelschicht gegenüber liegt. Falls die Bildempfangsschicht zwischen Schichtträger und lichtempfindlichem Element angeordnet ist und von letzterem durch eine vorgebildete lichtreflektierende Schicht getrennt ist, muß entweder der Schichtträger transparent sein, so daß das erzeugte Farbübertragungsbild durch ihn hindurch betrachtet werden kann, oder das lichtempfindliche Element muß mitsamt der lichtreflektierenden Schicht von der Bildempfangsschicht entfernt werden, um letztere freizulegen. Die Bildempfangsschicht kann aber auch als oberste Schicht in einem integralen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial vorhanden sein, in welchem letzterem Fall die Belichtung zweckmäßigerweise durch transparenten Schichtträger vorgenommen wird.

#### Beispiel 1

##### Herstellung der Silbersalzemulsionen

#### Emulsion 1

17,0 g AgNO<sub>3</sub>, gelöst in 200 ml 45°C warmem Wasser, wurden innerhalb von 2 Minuten zu einer 45°C warmen Lösung von 20,0 g Gelatine in 1000 ml Wasser, die 13,0 g Benzotriazol (BTA) enthielt, unter Rühren zudosiert. Anschließend wurde 5 Minuten nachgerührt. Mit 5 %iger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung wurde pH 5,0 eingestellt. Durch Zugabe von 20 ml einer 10 %igen Polystyrolsulfonsäurelösung, Kühlung auf 25°C und Zugabe von 10 %iger Schwefelsäure (bis pH 3,0 bis 3,5) wurde geflockt und anschließend dreimal mit je 1000 ml Wasser gewaschen. Das Flockulat wurde auf 45°C erwärmt, mit 5 %iger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung auf pH 6,0 gestellt, mit 5 ml 1 %iger wäßriger Phenollösung versetzt und durch Zugabe von Wasser auf ein Endgewicht von 435 g gebracht.

#### Emulsion 2

34,0 g AgNO<sub>3</sub>, gelöst in 200 ml Wasser wurden innerhalb von 10 Minuten zu einer 50°C warmen Lösung von 40,0 g Gelatine, 23,7 g KBr und 1,66 g KI zudosiert. Anschließend wurde 20 Minuten bei 50°C nachgerührt und dann auf 35°C gekühlt. 40 ml einer 10 %igen Polystyrolsulfonsäurelösung wurden zugetropft und dann wurde auf 20°C gekühlt. Durch Zugabe von 10 %iger Schwefelsäure

(bis pH 3,0 bis 3,5) wurde geflockt und dreimal mit je 700 ml Wasser gewaschen. Dann wurde auf 40°C erwärmt und mit 10 %iger Natronlauge auf pH 6,0 gestellt. Endgewicht 1171 g.

#### Beispiel 2

##### Herstellung der Dispergate

##### Dispergat 1 (Farbabspalter cyan)

50 g Farbabspalter 3 (cyan) wurden in einer Mischung von 40 g Trikresylphosphat und 35 g Palmitinsäurediethylamid gelöst und in Gegenwart von 2,6 g Natriumdodecylbenzolsulfonat in 1260 g 6 %iger wäßriger Gelatinelösung dispergiert.

##### Dispergat 2 (Farbabspalter magenta)

50 g Farbabspalter 12 (magenta) wurden in einer Mischung aus 64 g Trikresylphosphat und 21 g Diethylauramid gelöst und in Gegenwart von 1,7 g Natriumdodecylbenzolsulfonat in 833 g 6 %iger wäßriger Gelatinelösung dispergiert.

##### Dispergat 3 (Farbabspalter gelb)

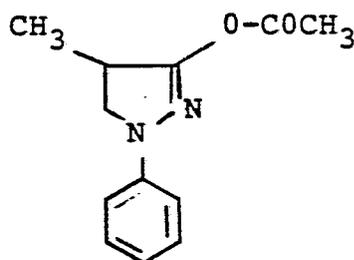
50 g Farbabspalter 4 (gelb) wurden in einer Mischung aus 47 g Trikresylphosphat und 46 g Palmitinsäurediethylamid gelöst und in Gegenwart von 3,0 g Natriumdodecylbenzolsulfonat in 1280 g 6 %iger wäßriger Gelatinelösung dispergiert.

##### Dispergat 4 (Elektronendonorverbindung)

50 g Verbindung ED-1 (Elektronendonorverbindung) wurden in 50 g Palmitinsäurediethylamid gelöst und in Gegenwart von 0,1 g Natriumdodecylbenzolsulfonat in 540 g 10 %iger wäßriger Gelatinelösung dispergiert.

##### Dispergat 5 (Hilfsentwickler)

50 g der Verbindung der folgenden Formel



wurden in 100 g Diethylauramid gelöst und in Gegenwart von 0,2 g Natriumdodecylbenzolsulfonat in 1000 g 10%iger wäßriger Gelatinelösung dispergiert.

##### Dispergat 6 (Filtergelb)

In 84 ml Wasser wurden 0,3 g Natriumdodecylbenzolsulfonat gelöst und 16,3 g eines 40%igen Dispergates von Cholanylgelb (Fa. Höchst) dispergiert.

Von dem so erhaltenen Gelbfilterdispergat (Dispergat 6) wurde eine Gießlösung wie folgt hergestellt:

83,7 g Dispergat 6 wurden in 136 g 15%iger wäßriger Gelatinelösung dispergiert und mit 100 ml Wasser verdünnt.

#### Beispiel 3

##### Herstellung der Paketemulsionen

##### PE-1 (cyan)

34,4 g Emulsion 2 wurden bei 40°C aufgeschmolzen und durch Zusatz einer 0,1 %igen methanolischen Lösung eines Rotsensibilisators in einer Menge von  $4 \times 10^{-4}$  Mol pro Mol Silberhalogenid spektral sensibilisiert und 70 min bei 40°C digeriert. Dann wurden 25,6 g Emulsion 1 und 35 ml 40°C warmes Wasser zugefügt. Darauf wurden 44,8 g Dispergat 1 (cyan) und 11,2 g Dispergat 4 zugefügt. Darauf wurden 55 ml einer 10 %igen Gummi-Arabicum-Lösung

zugefügt und 15 min gerührt, worauf innerhalb von 4 min 140 ml 40°C warmes Wasser zugetropft wurden. Durch langsames Zudosieren von 1%iger Essigsäure wird auf pH 4,8 eingestellt und 15 min nachgerührt. Unter fortgesetztem Rühren wird dann rasch auf ca. 8°C gekühlt und innerhalb von 4 min eine Lösung von 0,55 g Chromalaun in 160 ml Wasser zudosiert. Das Rühren wird bei 8°C für 1 bis 1 1/2 h fortgesetzt. Durch Zentrifugieren und Abtrennen von der überstehenden Flüssigkeit wurden 49 g PE-1 (cyan) mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von ca. 7 µm erhalten.

##### PE-2 (magenta)

In analoger Weise wie bei PE-1 beschrieben, wurde auch PE-2 hergestellt, jedoch mit folgenden Besonderheiten:

Grünsensibilisator ( $4 \times 10^{-4}$  Mol pro Mol Silberhalogenid) anstelle von Rotsensibilisator,

24,3 g Dispergat 2 (magenta) anstelle von Dispergat 1.

Nach Abscheidung durch Zentrifugieren wurden 41 g PE-2 (magenta) mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von ca. 10 µm erhalten.

## PE-3 (gelb)

In analoger Weise wie bei PE-1 beschrieben, wurde auch PE-3 hergestellt, jedoch mit folgenden Besonderheiten:

Blausensibilisator ( $8 \times 10^{-4}$  Mol pro Mol Silberhalogenid) anstelle von Rotsensibilisator,

34,2 g Dispergat 3 (gelb) anstelle von Dispergat 1.

Nach Abscheidung durch Zentrifugieren wurden 55 g PE-3 (gelb) mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von ca. 5  $\mu\text{m}$  erhalten.

## PE-4 (cyan)

In analoger Weise wie bei PE-1 beschrieben, wurde auch PE-4 hergestellt, jedoch mit folgender Besonderheit:

5

Der Mischung aus Emulsion und Dispergat 1 wurden zusätzlich 16,4 g Dispergat 6 zugefügt.

Ausbeute: 45 g

10 PE-5 (magenta)

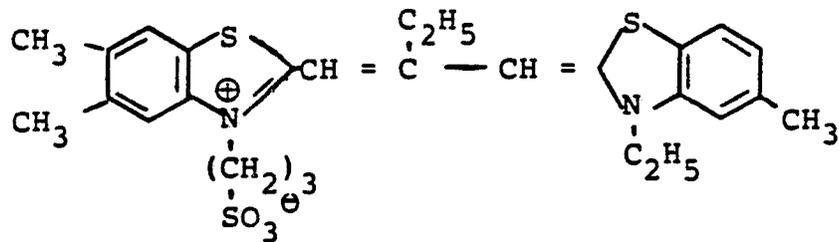
In analoger Weise wie bei PE-2 beschrieben, wurde auch PE-5 hergestellt, jedoch mit folgender Besonderheit

15 Der Mischung aus Emulsion und Dispergat 2 wurden zusätzlich 16,4 g Dispergat 6 zugefügt.

Ausbeute: 39 g.

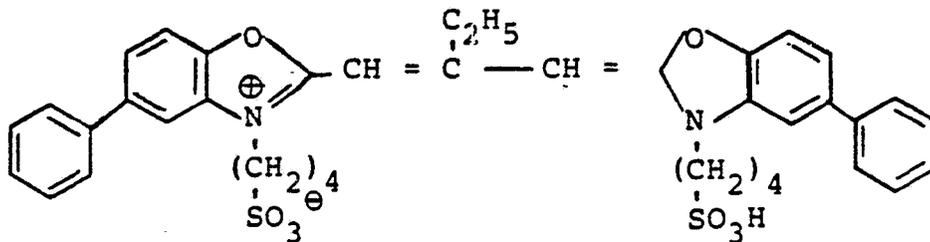
Es wurden folgende Spektrensensibilisatoren verwendet.

20 Rotsensibilisator:



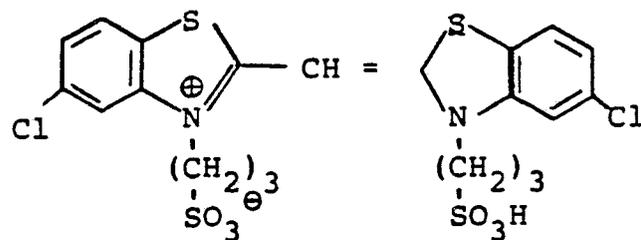
Grünsensibilisator:

35



Blausensibilisator:

50



65

Von jeder der genannten Paketemulsionen PE-1, PE-2, PE-3, PE-4, PE-5 wurde eine Teilgießlösung wie folgt hergestellt:

Jede der Paketemulsionen wurde mit 100 ml Wasser 10 min. homogenisiert und mit 40 ml einer 10%igen wäßrigen Guanidintrichloracetat-Lösung, 4 ml Netzmittel Triton X 100 (4%ig), 18,4 g Dispergat 5 (Hilfsentwickler) und einer Lösung von 19 g Gelatine in 170 ml Wasser versetzt.

#### Beispiel 4

Der Bildempfangsteil eines fotografischen Aufzeichnungsmaterials für das Farbdiffusionsübertragungsverfahren wurde dadurch hergestellt, daß auf einen transparenten Schichtträger aus Polyethylenterephthalat folgende Schichten nacheinander aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich dabei jeweils auf 1 m<sup>2</sup>

1. Eine Beizschicht mit 2 g Polyurethanbeize aus 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und N-Ethyl-diethanolamin, quaterniert mit Epichlorhydrin gemäß DE-A-26 31 521, Beispiel 1, und 2 g Gelatine.
2. Eine lichtreflektierende Schicht mit 20 g TiO<sub>2</sub> und 2 g Gelatine.
3. Eine Schutzschicht mit 1 g Gelatine.

Das so erhaltene Bildempfangsmaterial dient in den nachfolgenden Beispielen als Beschichtungsunterlage zur Herstellung integraler Aufzeichnungsmaterialien. Es eignet sich in gleicher Weise auch als separates Bildempfangsblatt.

#### Beispiel 5

##### Material 1 (erfindungsgemäß)

Unter Verwendung der in Beispiel 4 beschriebenen Beschichtungsunterlage (Bildempfangsteil) mit den Schichten 1, 2 und 3 wurde ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial gemäß der Erfindung durch Beschichten mit folgenden Schichten hergestellt:

4. Abmischung von Teilgießlösungen der Paketemulsionen PE-1, PE-2 und PE-3 (vgl. Beispiel 3) im Verhältnis

1:1:1,3;

Naßauftrag 300 µm.

5. 5. Gießlösung aus Gelbfilterdispergat (vgl. Beispiel 2);

Naßauftrag 40 µm.

6. Härtungsschicht.

10

#### Beispiel 6

- 15 Material 2 (Vergleich)

Zum Vergleich wurde ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial unter Verwendung der in Beispiel 4 beschriebenen Beschichtungsunterlage (Bildempfangsteil) durch Beschichten mit folgenden weiteren Schichten hergestellt

20

4. Abmischung von Teilgießlösungen der Paketemulsionen PE-4, PE-5 und PE-3 (vgl. Beispiel 3) im Verhältnis 1:1:1,3;

Naßauftrag 300 µm.

5. Härtungsschicht.

30

#### Beispiel 7

Die in den Beispielen 5 und 6 beschriebenen fotografischen Aufzeichnungsmaterialien wurden durch ein Kombinationsauszugsfilter (mit Graukeil) mit rotem, grünem und blauem Licht belichtet, wobei zur Bestimmung der D<sub>min</sub> und D<sub>max</sub>-Werte der Mischkornemulsion mit Licht des jeweils betreffenden Spektrumsdrittels eine Normalbelichtung und mit Licht der beiden anderen Spektrumsdrittels eine Totalbelichtung durchgeführt wurde. Anschließend wurden die Aufzeichnungsmaterialien 60 s mittels einer heizbaren Trommel auf 137°C erhitzt, dann 30 s in Wasser quellen gelassen und zum Schluß 60 s auf einer Heizbank auf 75°C erwärmt. Mit Hilfe eines Computerdensitometers wurden die D<sub>min</sub>- und D<sub>max</sub>-Werte der in die Bildempfangsschicht übertragenen Farbkeile ermittelt (Tabelle 1).

50

Tabelle 1

Material	D <sub>max</sub>		D <sub>min</sub>	
	gb	pp	bg	gb
1				
(erfindungsgemäß)	1,10	1,13	1,25	0,21
2				
(Vergleich)	1,08	1,08	1,21	0,98

25

Die absoluten Gelbfilterdichten in den beiden Aufzeichnungsmaterialien (Material 1 und Material 2) waren identisch. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß bei dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial sowohl die  $D_{\min}$ -Werte als auch die  $D_{\max}$ -Werte des Farbübertrags vergleichbar waren. Bei dem Vergleichsmaterial ohne die erfindungsgemäße separate Gelbfilterschicht traf dies wohl für die  $D_{\max}$ -Werte, nicht aber auch für die  $D_{\min}$ -Werte zu. Das Vergleichsmaterial wies einen nicht zu tolerierenden hohen Gelbschleier auf.

### Ansprüche

1. Durch Wärmebehandlung entwickelbares farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einer lichtempfindlichen Bindemittelschicht, die in Form getrennter komplexer Coazervate mehrere unterschiedlich spektralempfindliche Zuordnungen aus je

a) einem lichtempfindlichen Silberhalogenid der betreffenden Spektralempfindlichkeit, gegebenenfalls in Kombination mit einem im wesentlichen nicht lichtempfindlichen Silbersalz,

b) einer nicht diffundierenden farbgebenden Verbindung, die als Folge der Entwicklung durch Wärmebehandlung einen diffusionsfähigen Farbstoff freizusetzen vermag und

c) gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen enthält, wobei das Silberhalogenid in wenigstens einer der genannten Zuordnungen blauempfindlich ist,

dadurch gekennzeichnet, daß eine Gelbfilterschicht über oder unter der lichtempfindlichen Bindemittelschicht so angeordnet ist, daß bei der bildmäßigen Belichtung das Licht durch die Gelbfilterschicht in die lichtempfindliche Bindemittelschicht gelangt, und daß das Silberhalogenid in der blauempfindlichen Zuordnung um mindestens  $0,5 \log I^{\bullet}t$ -Einheiten empfindlicher ist als das Silberhalogenid in den übrigen Zuordnungen.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche Bindemittelschicht eine blauempfindliche, eine grünempfindliche und eine rottempfindliche Zuordnung enthält, wobei jede dieser Zuordnungen

a) ein lichtempfindliches Silberhalogenid der betreffenden Spektralempfindlichkeit, gegebenenfalls in Kombination mit einem im wesentlichen nicht lichtempfindlichen Silbersalz,

b) eine nicht diffundierende farbgebende Verbindung, die als Folge der Entwicklung durch Wärmebehandlung einen diffusionsfähigen Farbstoff freizusetzen vermag, und

c) gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe

umfaßt und das Silberhalogenid in der blauempfindlichen Zuordnung um mindestens  $0,5 \log I^{\bullet}t$ -Einheiten empfindlicher ist als das Silberhalogenid in der grünempfindlichen und in der rottempfindlichen Zuordnung.

3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als nichtdiffundierende farbgebende Verbindung ein reduzierbarer Farbabspalter, in Kombination mit einer nichtdiffundierenden Elektronendonoverbindung verwendet wird.

4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Silberhalogenid in der blauempfindlichen Zuordnung um  $0,7 - 0,9 \log I^{\bullet}t$ -Einheiten empfindlicher ist als das Silberhalogenid in den übrigen Zuordnungen.

5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Gelbfilterschicht eine Dichte von  $0,7 - 0,9$  hat.

45

50

55

60

65

26