(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 212 534**
A2

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **86111108.6**

(22) Anmeldetag: **12.08.86**

(51) Int. Cl.⁴: **G 03 C 1/02**, G 03 C 5/54
// G03C1/04

(30) Priorität: **23.08.85 DE 3530156**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **04.03.87**
Patentblatt 87/10

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

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

(72) Erfinder: **Schranz, Karl-Wilhelm, Dr., Schillerstrasse 1,**
D-5068 Odenthal-Hahnenberg (DE)
Erfinder: **Schenk, Günther, Dr., Rybnikerstrasse 6,**
D-5000 Köln 80 (DE)

(54) Durch Wärmebehandlung entwickelbares farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial.

(57) In einem durch Wärmebehandlung entwickelbaren farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial, das in einer gemeinsamen Bindemittelschicht lichtempfindliches Silberhalogenid, gegebenenfalls kombiniert mit einem im wesentlichen nicht lichtempfindlichen Silbersalz, und einen nicht diffundierenden Farbabspalter enthält, besteht das Bindemittel der genannten Bindemittelschicht zu mindestens 30 Gew.-% aus einem anionische Gruppen enthaltenden Polyurethan. Das Aufzeichnungsmaterial weist erheblich gesteigerte Empfindlichkeit, verbunden mit einer verbesserten Dmin/Dmax-Relation auf.

EP 0 212 534 A2

0212534

22. 8. 85

AGFA-GEVAERT
Aktiengesellschaft D 5090 Leverkusen 1
Patentabteilung Hs-by/c

Durch Wärmebehandlung entwickelbares farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial

Die Erfindung betrifft ein durch Wärmebehandlung entwickelbares farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer auf einem Schichtträger aufgetragenen Bindemittelschicht, die lichtempfindliches Silberhalogenid und eine nichtdiffundierende farbgebende Verbindung enthält, wobei die Bindemittelschicht ein synthetisches Polymer als Bindemittel enthält.

Es ist bekannt, mittels geeigneter farbfotografischer Aufzeichnungsmaterialien farbige Bilder durch Wärmebehandlung herzustellen. Als farbgebende Verbindung eignen sich hierbei in besonderem Maße solche, die in nichtdiffundierender 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 in einem hydroben Bindemittel 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 dieser 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.

Die mit dem bekannten durch Wärmebehandlung entwickelbaren farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial erhaltenen Farbbilder weisen ziemlich geringe maximale Farbdichten und hohe Schleier auf. Auch läßt das Aufzeichnungsmaterial hinsichtlich der Empfindlichkeit noch zu wünschen übrig.

Der Anmeldung liegt daher die Aufgabe zugrunde ein durch Wärmebehandlung entwickelbares farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial anzugeben, das hinsichtlich der Dmin/Dmax-Relation und hinsichtlich der Empfindlichkeit weiter verbessert ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein durch Wärmebehandlung entwickelbares fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer auf einem Schichtträger aufgetragenen Bindemittelschicht, die lichtempfindliches Silberhalogenid, gegebenenfalls kombiniert mit einem im wesentlichen nicht lichtempfindlichen Silbersalz, und mindestens eine nicht diffundierende farbgebende Verbindung enthält, die als Folge der Entwicklung durch Wärmebehandlung einen diffusionsfähigen Farbstoff freizusetzen vermag, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Bindemittel der genannten Bindemittelschicht zu mindestens 30 Gew.-% aus einem anionische Gruppen enthaltenden Polyurethan besteht.

Das erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterial enthält auf einem dimensionsstabilen Schichtträger mindestens eine Bindemittelschicht, die als wesentliche Bestandteile ein lichtempfindliches Silberhalogenid, gegebenenfalls in Kombination mit einem im

wesentlichen nicht lichtempfindlichen Silbersalz, und eine nicht diffundierende farbgebende Verbindung enthält, die durch Wärmeentwicklung einen diffusionsfähigen Farbstoff liefern kann.

Das lichtempfindliche Silberhalogenid kann aus Silberchlorid, Silberbromid, Silberiodid oder deren Gemischen bestehen und eine Teilchengröße zwischen 0,01 und 2,0 µm, vorzugsweise zwischen 0,1 und 1,0 µm aufweisen. Es kann als unsensibilisiertes Silberhalogenid vorliegen oder aber auch chemisch sensibilisiert sein, z.B. mit Verbindungen von Schwefel, Selen oder Tellur, oder mit Verbindungen von Gold, Platin, Palladium, Rhodium oder Iridium , oder mit einem Reduktionsmittel, wie z.B. einem Zinnhalogenid , oder einer Kombination davon. Darüber hinaus kann das Silberhalogenid noch zusätzlich mit bekannten organischen Sensibilisierungsfarbstoffen spektral sensibilisiert sein.

Die Menge des lichtempfindlichen Silberhalogenids kann in der jeweiligen Schicht zwischen 0,01 und 2,0 g pro m^2 betragen, wobei sich die tatsächliche Menge des eingesetzten Silberhalogenids wegen seiner katalytischen Funktion (als belichtetes Silberhalogenid) in manchen Ausführungsformen hauptsächlich im unteren Teil des angegebenen Bereiches bewegt.

Bei dem im wesentlichen nicht lichtempfindlichen 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 aromati-

scher 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, Silbertannat, 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- 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 halogensubstituierten 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, Benzimidazol und deren Derivaten.

Die Auftragsmenge an im wesentlichen nicht lichtempfindlichem Silbersalz gemäß der vorliegenden Erfindung liegt in der jeweiligen Schicht zwischen 0,05 und 5 g pro m^2. Das im wesentlichen nicht lichtempfindliche Silbersalz und das lichtempfindliche Silberhalogenid können 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 Sil-

berhalogenids zu elementarem Silber reduziert werden und dabei selbst als Oxidationsmittel (für das vorhandene Reduktionsmittel) dienen.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials ist mindestens eine nicht diffundierende farbgebende Verbindung, die als Folge einer bei der Entwicklung stattfindenden Redoxreaktion einen diffusionsfähigen Farbstoff freizusetzen 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

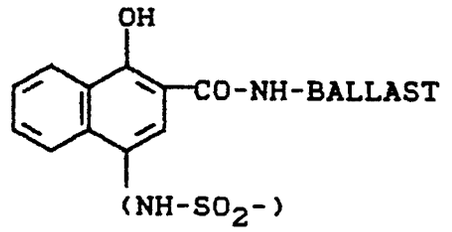
BALLAST	einen Ballastrest
REDOX	eine redoxaktive Gruppe, d.h. eine Gruppe die unter den Bedingungen der alkalischen Entwicklung oxidierbar oder reduzierbar ist und je nachdem, ob sie im oxidierten oder im reduzierten Zustand vorliegt, in unterschiedlichem Ausmaß einer Eliminierungsreaktion, einer nukleophilen Verdrängungsreaktion, einer Hydrolyse oder einer sonstigen Spaltungsreaktion unterliegt mit der Folge, daß der Rest FARBSTOFF abgespalten wird, und
FARBSTOFF	den Rest eines diffusionsfähigen Farbstoffes, z.B. eines Gelb-, Purpur- oder Blaugrünfarbstoffes, oder den Rest eines Farbstoffvorläufers.

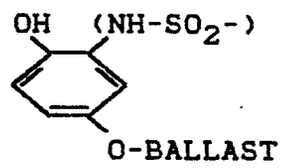
Als Ballastreste sind solche Reste anzusehen, die es ermöglichen, die erfindungsgemäßen Farbabspalter in den üblicherweise bei fotografischen Materialien verwendeten hydrophilen Kolloiden diffusionsfest einzulagern. Hierzu sind vorzugsweise organische Reste geeignet, die im allgemeinen geradkettige oder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

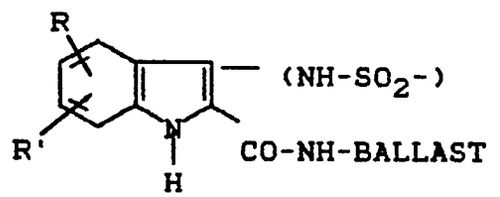
-NHCO-, $NHSO_2$-, -NR-, wobei R Wasserstoff oder Alkyl bedeutet, -O- oder -S-. Zusätzlich kann der Ballastrest auch wasserlöslichmachende Gruppen enthalten, wie z.B. Sulfogruppen oder Carboxylgruppen, die auch in anionischer Form vorliegen können. Da die Diffusionseigenschaften von der Molekülgröße 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.

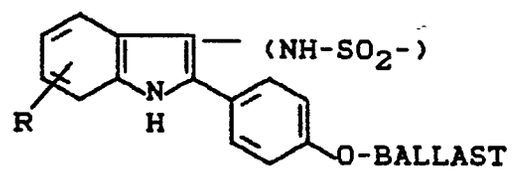
Redoxaktive Trägerreste der Struktur BALLAST-REDOX- und entsprechende Farbabspalter sind in den verschiedensten Ausführungsformen bekannt. Auf eine detaillierte Darstellung kann an dieser Stelle verzichtet werden im Hinblick auf den genannten Übersichtartikel im Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22 (1983)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

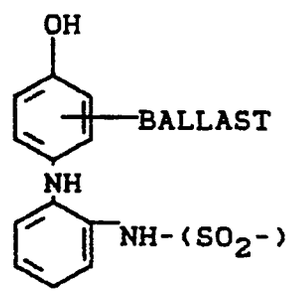
Lediglich zur Erläuterung sind im folgenden einige Beispiele für redoxaktive Trägerreste aufgeführt, von denen ein Farbstoffrest nach Maßgabe einer bildmäßig stattgefundenen Oxidation oder Reduktion abgespalten wird:

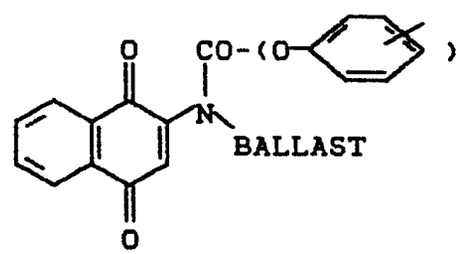

OH
CO-NH-BALLAST
(NH-SO2-)

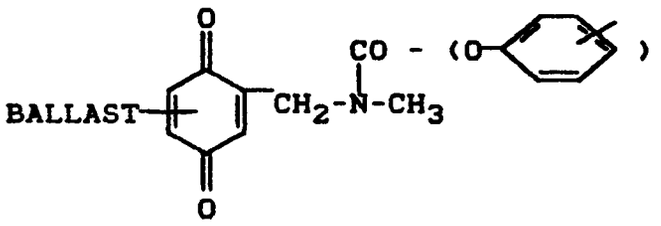

OH
(NH-SO2-)
O-BALLAST

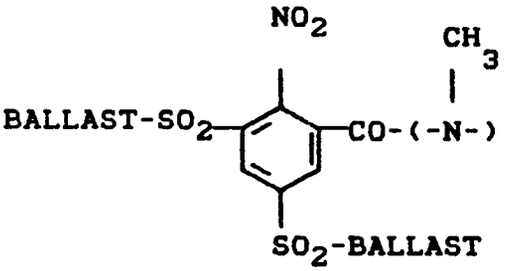

R
(NH-SO2-)
R'
N
H
CO-NH-BALLAST

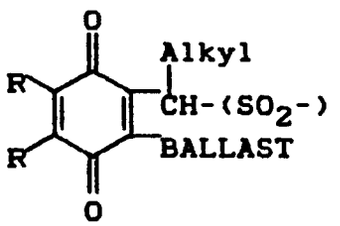

(NH-SO2-)
N
H
R
O-BALLAST

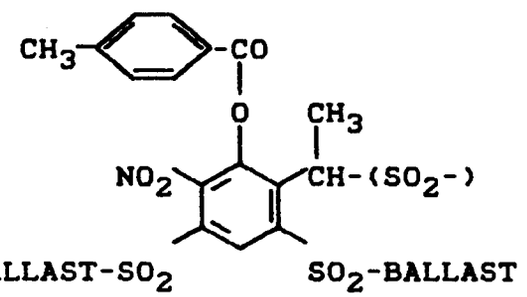

OH
BALLAST
NH
NH-(SO2-)

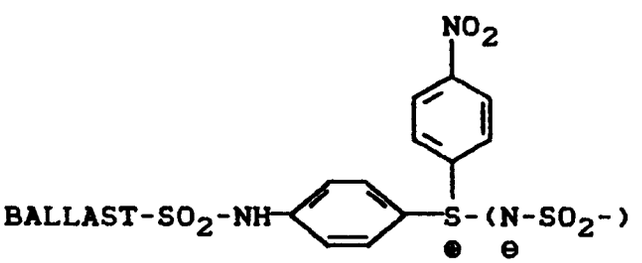

O
CO-(O
)
N
BALLAST
O











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

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 alkalilöslichmachenden Gruppen versehen sein. Als alkalilöslichmachende Gruppen sind unter anderem geeignet Carboxylgruppen, Sulfogruppen, Sulfonamidgruppen sowie aromatische Hydroxylgruppen. Solche alkalilöslichmachende Gruppen können in den Farbabspaltern bereits vorgebildet sein oder erst aus der Abspaltung des Farbstoffrestes von dem mit Ballastgruppen behafteten Trägerrest resultieren. An geeigneten Farbstoffen

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 Gruppen 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 14 669, GB-A- 80 12 242.

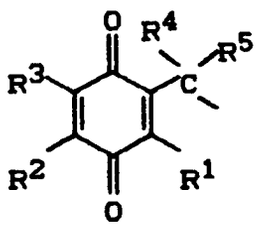
Die Farbabspalter können in manchen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Wärmeentwicklungsverfahrens als oxidierbare oder kupplungsfähige Farbabspalter, in anderen als reduzierbare Farbabspalter vorliegen. Je nach dem, ob der Farbstoff aus der oxidierten oder aus der reduzierten Form der Farbabspalter freigesetzt wird, erhält man bei Vewendung 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.

Für die erfindungsgemäßen wärmeentwickelbaren Aufzeichnungsmaterialien besonders geeignete oxidierbare Farbabspalter sind beispielsweise in DE-A- 26 45 656 beschrieben.

Wenn der Farbspalter oxidierbar ist, dann stellt er selbst ein Reduktionsmittel dar, das unmittelbar oder mittelbar unter Mitwirkung von Elektronenübertragungsmitteln (elektron 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 Elektronendonorverbindung oder einer Elektronendonorvorläuferverbindung, die in diesem Fall neben dem

Farbabspalter, dem lichtempfindlichen Silberhalogenid und gegebenenfalls dem im wesentlichen nicht lichtempfindlichen Silbersalz in der gleichen Bindemittelschicht enthalten ist. Auch im Fall der Verwendung von reduzierbaren Farbabspaltern in Kombination mit Elektronendonorverbindungen kann sich die Mitwirkung von Elektronenübertragungsmitteln als günstig erweisen.

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 enthält:



"Carquin"

worin bedeuten

R^1 Alkyl oder Aryl;

R^2 Alkyl, Aryl oder eine Gruppierung, die zusammen mit R^3 einen ankondensierten Ring vervollständigt;

R^3 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^2 einen ankondensierten Ring vervollständigt;

R^4 Alkyl;

R^5 Alkyl oder vorzugsweise Wasserstoff,

und wobei mindestens einer der Reste R^1 bis R^4 einen Ballastrest enthält.

Die in Kombination mit einem reduzierbaren Farbabspalter verwendete Elektronendonorverbindung dient gleichermaßen als Reduktionsmittel für das Silberhalogenid, das im wesentlichen nicht lichtempfindliche Silbersalz und den Farbabspalter. Dadurch, daß das im wesentlichen nicht lichtempfindliche Silbersalz und der Farbabspalter bei der Oxidation der Elektronendonorverbindung gewissermaßen miteinander in Konkurrenz treten, ersteres dem letzteren aber jedenfalls in Gegenwart von belichtetem Silberhalogenid hierbei überlegen ist, wird das vorhandene Silberhalogenid nach Maßgabe einer vorausgegangenen bildmäßigen Belichtung bestimmend für die Bildbereiche, innerhalb derer der Farbabspalter durch die Elektronendonorverbindung in seine reduzierte Form überführt wird.

Die in begrenzter Menge vorliegende Elektronendonorverbindung wird unter den Bedingungen der Entwicklung, im vorliegenden Fall beim Erwärmen des bildmäßig belichteten farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials, nach Maßgabe des Ausmaßes der Belichtung unter der katalytischen Wirkung der durch Belichtung in dem Silberhalogenid erzeugten Latentbildkeime durch das im wesentlichen nicht lichtempfindliche Silbersalz und das lichtempfindliche Silberhalogenid oxidiert und steht folglich nicht mehr für eine Reaktion mit dem Farbab-

spalter zur Verfügung. Hierbei entsteht gleichsam eine bildmäßige Verteilung an nicht verbrauchter Elektronendonorverbindung.

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

Weitere Beispiele für Elektronendonorverbindungen 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 und EP-A-0 124 915 und Research Disclosure 24 305 (Juli 1984) bekannt. Es hat sich gezeigt, daß die genannten Elektronendonorverbindungen auch unter den Bedingungen der Wärmeentwicklung den an sie gerichteten Anforderungen genügen und daher auch als Elektronendonorverbindungen im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignet sind. Besonders geeignet sind solche Elektronendonorverbindungen, die erst unter den Bedingungen der Wärmeentwicklung in der Schicht aus entsprechenden Elektronendonorvorläuferverbindungen gebildet werden, d.h. Elektronendonorverbindungen, 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 Elektronendonorverbindungen in ihre wirksame Form überführt, indem beispielsweise bestimmte Schutzgruppen hydrolytisch abgespalten werden. Im vorliegenden Fall werden auch die erwähnten Elektronendonorvorläuferverbindungen als Elektronendonorverbindung verstanden.

Die genannten wesentlichen Bestandteile des bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Aufzeichnungsmaterials, nämlich das lichtempfindliche Silberhalogenid, das gegebenenfalls vorhandene im wesentlichen nicht lichtempfindliche reduzierbare Silbersalz und der Farbabspalter, gegebenenfalls in Kombination mit einer Elektronendonorverbindung liegen nebeneinander in einer gemeinsamen Bindemittelphase vor. Nach vorliegender Erfindung besteht das Bindemittel zu mindestens 30 Gew.-% aus einem anionische Gruppen enthaltenden Polyurethan. Der restliche (bis zu 100 Gew.-% fehlende) Anteil des Bindemittels besteht überwiegend aus einem üblichen hydrophilen Schichtbindemittel meist natürlicher Herkunft, insbesondere Gelatine. Erfindungsgemäß bevorzugte Bindemittelzusammensetzungen sind Gemische aus Gelatine und einem anionische Gruppen enthaltenden Polyurethan, wobei das letztere vorzugsweise in einer Menge zwischen 50 und 95 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Bindemittelmenge vorhanden ist. Das genannte Polyurethan kann aber auch das alleinige Bindemittel darstellen.

Zur Einstellung einer gewünschten Gießviskosität können den Gießlösungen weiterhin hochmolekulare wasserlösliche oder wasserunlösliche Verbindungen, sogenannte Verdickungsmittel zugesetzt werden, beispielsweise in einer Menge von bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Bindemittel. Als hochmolekulare wasserlösliche Verbindungen sind zu nennen:

Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylmethylether, Polyvinylalkohol, Polyacryl- und methacrylsäsure, Polymaleinsäure, Polystyrolsulfonsäure, Polyvinylsulfonsäure und sämtliche Mischpolymerisate dieser Verbindungen, weiterhin Naturstoffe wie Gummi arabicum, Dextrane, Lavane, andere lösliche Polysaccharide und deren Derivate soweit sie keine kationische Gruppierung besitzen. Besonders geeignet ist beispielsweise Hydroxyethylcellulose.

Wasserunlösliche Verbindungen, die zugesetzt werden können, sind gelatineverträgliche Kunststofflatices von Polyacrylsäureestern und deren Mischpolymerisaten und Polyvinylethern bzw. deren Mischpolymerisaten. Außerdem lassen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen mit Vorteil mit Dispersionen wasserunlöslicher Polyether der in GB-A-1 053 568 beschriebenen Art oder mit Dispersionen anderer wasserunlöslicher Verbindungen mit einem Siedepunkt oberhalb von 250°C kombinieren.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethane zeichnen sich dadurch aus, daß sie chemisch eingebaute hydrophile Gruppen, insbesondere anionische Gruppen enthalten, vorzugsweise Sulfat-, Sulfonat- oder Carboxylatgruppen. Geeignete Polyurethane sind beispielsweise solche, die einen Gehalt an anionischen Gruppen von mindestens 5 Milliäquivalent pro 100 g Feststoff, vorzugsweise von 9 bis 35 Milliäquivalent pro 100 g Feststoff enthalten.

Die Polyurethane entstehen im allgemeinen durch Reaktion (Polyaddition) von Polyisocyanaten mit Verbindungen, die mehrere reaktionsfähige Wasserstoffatome enthalten. Bei

letzteren unterscheidet man zwischen Verbindungen, die bereits eine gewisse Molekülgröße, z.B. ein Molekulargewicht von mindestens 300 aufweisen, wobei es sich meistens um Präkondensate, z.B. Polyester, Polyacetale, Polyether, Polyamide oder Polyesteramide handelt, und solchen Verbindungen mit geringerem Molekulargewicht, den sogenannten Kettenverlängerungsmitteln. Bei den reaktionsfähigen Wasserstoffatomen handelt es sich in der Regel um solche von Hydroxyl-, Amino- oder Carboxylgruppen. Gebräuchliche Ausgangsprodukte für die Herstellung von Polyurethanen sind beispielsweise hydroxylgruppenhaltige Polyester, insbesondere lineare Polyester mit zwei endständigen freien Hydroxylgruppen.

Als Polyisocyanate eignen sich insbesondere Diisocyanate, beispielsweise alle aromatischen und aliphatischen Diisocyanate, wie z.B. 1,5-Naphthylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Diphenyldimethylmethandiisocyanat, Di- und Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Dibenzyldiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, die Isomeren des Toluylendiisocyanats, gegebenenfalls in Mischung, chlorierte und bromierte Diisocyanate, vorzugsweise die aliphatischen Diisocyanate, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat sowie auch Isocyanatgruppen enthaltende Präpolymere.

Die Einführung der anionischen Gruppen in das Molekül der Polyurethane kann dadurch erreicht werden, daß bereits während der Polyadditionsreaktion, die zu den Polyurethanen führt, Verbindungen zugegen sind, die

mindestens ein aktives Wasserstoffatom und mindestens eine anionische Gruppe oder eine in eine anionische Gruppe überführbare Gruppe enthalten. Diese letzteren Verbindungen werden dabei durch Reaktion mit einem Teil der vorhandenen Isocyanatgruppen in das Polymermolekül eingebaut. Soweit bei der Herstellung der Polyurethane die vorhandenen Isocyanatgruppen nicht vollständig verbraucht werden, kann die Einführung der anionischen Gruppen mittels der genannten Verbindungen auch im Anschluß an die Bildung der Polyurethane erfolgen. Wenn das Polyurethan alkylierbare oder acylierbare Gruppen enthält, kann die nachträgliche Einführung der anionischen oder anionisierbaren Gruppen in bekannter Weise auch durch Reaktion mit Verbindungen erreicht werden, die eine alkylierende oder acylierende Funktion aufweisen und bei der betreffenden Reaktion eine anionische Gruppe bilden können. Solche Verbindungen haben meist cyclische Struktur; Dicarbonsäureanhydride, Sulfone, Lactone, Epoxycarbonsäuren und cyclische Sulfate sind Beispiele hierfür.

Die Polyaddition kann beispielsweise unter Mitverwendung von Lösungsmitteln durchgeführt werden, wobei niedrigsiedende Lösungsmittel wie beispielsweise Aceton, Ethanol, Methanol, tert.-Butanol, Methylethylketon vorzugsweise geeignet sind, die gegebenenfalls anteilig Wasser enthalten können. Als Lösungsmittel für anorganische Basen sowie die Verbindungen mit mindestens einem mit Isocyanatgruppen reagierenden Wasserstoffatom und mindestens einer anionischen Gruppe kann Wasser gegebenenfalls ohne Zusätze organischer Lösungsmittel verwendet werden.

Die entstehenden, überwiegend linearen, hochmolekularen anionische Gruppen enthaltenden Polyurethane können durch Zugabe von Wasser in die wäßrige Phase überführt und die organischen Lösungsmittel gleichzeitig oder anschließend entfernt werden. Man erhält Dispersionen in Form von Latices oder Lösungen. Verfahren zur Herstellung geeigneter anionische Gruppen enthaltender Polyurethane sind beispielsweise beschrieben in GB-A-1 076 688, US-A-3 479 310, US-A-4 108 814, US-4 092 286, DE-A-27 25 589 und DE-A-28 11 148.

PU-1

Polyadditionsprodukt aus 218,5 g Adipinsäure-Hexandiol-Neopentylglykol-Polyester (OH-Zahl 63), 55 g 1,6-Hexandiisocyanat und 27,8 g Natrium-1,2-diaminoethan-N-propansulfonat.

PU-2

Polyadditionsprodukt aus 218,5 g Adipinsäure-Hexandiol-Neopentylglykol-Polyester, 55 g 1,6-Hexandiisocyanat und 29,8 g Kalium-1,2-diaminoethan-N-propansulfonat.

PU-3

Polyadditionsprodukt aus 218,5 g Adipinsäure-Hexandiol-Neopentylglykol-Polyester, 30,6 g 1,6-Hexandiisocyanat und 31,9 g einer 20 %igen wäßrigen Natriumethansulfonat-Lösung.

PU-4

Polyadditionsprodukt aus 218,5 g Adipinsäure-Hexandiol-Neopentylglykol-Polyester, 45,5 g 1,6-Hexandiisocyanat und 138,0 g einer 20 %igen wäßrigen Natriumaminoethansulfonat-Lösung.

PU-5

Polyadditionsprodukt aus 218,5 g Adipinsäure-Hexandiol-Neopentylglykol-Polyester, 44,2 g 1,6-Hexandiisocyanat und 92,0 g einer 20 %igen wäßrigen Natriumaminoethansulfonat-Lösung.

PU-6

Polyadditionsprodukt aus 218,5 g Adipinsäure-Hexandiol-Neopentylglykol-Polyester, 39,0 g 1,6-Hexandiisocyanat und 92,0 g einer 20 %igen wäßrigen Natriumaminoethansulfonat-Lösung.

PU-7

Polyadditionsprodukt aus 218,5 g Adipinsäure-Hexandiol-Neopentylglykol-Polyester, 32,6 g 1,6-Hexandiisocyanat und 46 g einer 20 %igen wäßrigen Natriumaminoethansulfonat-Lösung.

PU-8

Polyadditionsprodukt aus 218,5 g Adipinsäure-Hexandiol-Neopentylglykol-Polyester, 34,6 g 1,6-Hexandiisocyanat und 61,2 g einer 20 %igen wäßrigen Natriumaminoethansulfonat-Lösung.

PU-9

Polyadditionsprodukt aus 218,5 g Adipinsäure-Hexandiol-Neopentylglykol-Polyester, 52,0 g 1,6-Hexandiisocyanat und 184,0 g einer 20 %igen wäßrigen Natriumaminoethansulfonat-Lösung.

PU-10

Polyadditionsprodukt aus 218,5 g Adipinsäure-Hexandiol-Neopentylglykol-Polyester, 42,0 g 1,6-Hexandiisocyanat, 12,9 g Diethylentriamin, 12,5 g Succinanhydrid und 4,9 g Kaliumhydroxid.

PU-11

Polyadditionsprodukt aus 218,5 g Adipinsäure-Hexandiol-Neopentylglykol-Polyester, 42,0 g 1,6-Hexandiisocyanat, 12,9 g Diethylentriamin, 12,5 g Succinanhydrid und 6,3 g Kaliumhydroxid.

PU-12

Polyadditionsprodukt aus 218,5 g Adipinsäure-Hexandiol-Neopentylglykol-Polyester, 38,0 g 1,6-Hexandiisocyanat und 14,9 g Kalium-1,2-diaminoethan-N-propansulfonat.

PU-13

Polyadditionsprodukt aus 218,5 g Adipinsäure-Hexandiol-Neopentylglykol-Polyester, 32,5 g 1,6-Hexandiisocyanat und 7,5 g Kalium-1,2-diaminoethan-N-propansulfonat.

PU-14

Polyadditionsprodukt aus 218,5 g Adipinsäure-Hexandiol-Neopentylglykol-Polyester, 36,7 g 1,6-Hexandiisocyanat und 11,2 g Kalium-1,2-diaminoethan-N-propansulfonat.

PU-15

Polyadditionsprodukt aus 106,3 g Adipinsäure-Hexandiol-Neopentylglykol-Polyester (OH-Zahl 65,85), 128,5 g 1,6-Hexandiisocyanat, 52,0 g Neopentylglykol und 29,8 g Kalium-1,2-diaminoethan-N-propansulfonat.

PU-16

Polyadditionsprodukt aus 106,3 g Adipinsäure-Hexandiol-Neopentylglykol-Polyester (OH-Zahl 65,85), 250,0 g 1,6-Hexandiisocyanat, 53,0 g Diethylenglykol, 52,0 g Neopentylglykol und 29,8 g Kalium-1,2-diaminoethan-N-propansulfonat.

PU-17

Polyadditionsprodukt aus 106,3 g Adipinsäure-Hexandiol-Neopentylglykol-Polyester (OH-Zahl 65,85), 121,0 g 1,6-Hexandiisocyanat, 26,5 g Diethylenglykol, 26,0 g Neopentylglykol und 29,8 g Kalium-1,2-diaminoethan-N-propansulfonat.

PU-18

Polyadditionsprodukt aus 212,5 g Adipinsäure-Hexandiol-Neopentylglykol-Polyester (OH-Zahl 65,85), 89,0 g 1,6-Hexandiisocyanat und 59,6 g Kalium-1,2-diaminoethan-N-propansulfonat.

PU-19

Polyadditionsprodukt aus 212,5 g Adipinsäure-Hexandiol-Neopentylglykol-Polyester (OH-Zahl 65,85), 72,0 g 1,6-Hexandiisocyanat und 44,7 g Kalium-1,2-diaminoethan-N-propansulfonat.

PU-20

Polyadditionsprodukt aus 250,0 g Polypropylenglykol (OH-Zahl 56), 48,0 g 1,6-Hexandiisocyanat und 29,8 g Kalium-1,2-diaminoethan-N-propansulfonat.

Über die bereits genannten wesentlichen Bestandteile hinaus kann das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial weitere Bestandteile und Hilfsstoffe enthalten, die beispielsweise für die Durchführung der Wärmebehandlung und des hierbei erfolgenden Farbübertrages förderlich sind. Diese weiteren Bestandteile bzw. Hilfsstoffe können in einer lichtempfindlichen Schicht oder in einer nicht empfindlichen Schicht enthalten sein.

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 Fall der Verwendung reduzierbarer Farbabspalter seinerseits mit dem Farbabspalter reagiert. Da diese Reaktion 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 stöchiometrischen Mengen anwesend sind. Im allgemeinen reicht

es aus, wenn sie in Mengen bis zu maximal 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.

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, Calziumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumacetat und organische Basen, insbesondere Amine wie Trialkylamine, Hydroxyalkylamine, Piperidin, Morpholin, Dialkylanilin, p-Toluidin, 2-Picolin, Guanidin und deren Salze, insbesondere Salze mit aliphatischen Carbonsäuren z.B. Trichloracetate. Durch Zurverfügungsstellung der basischen Stoffe wird bei der Wärmebehandlung in der lichtempfindlichen Schicht und den angrenzenden Schichten ein geeignetes alkalisches Medium geschaffen, um die Freisetzung der diffusionsfähigen Farbstoffe aus den Farbabspaltern und ihre Diffusion in die Bildempfangsschicht zu gewährleisten.

Weitere Hilfsstoffe sind beispielsweise Verbindungen, die unter der Einwirkung von Wärme Wasser freizusetzen vermögen. Hierfür kommen insbesondere Kristallwasser enthaltende anorganische Salze in Frage, z.B. $Na_2SO_4.10H_2O$, $NH_4Fe(SO_4)_2.12H_2O$, sowie auch Verbindungen vom Typ des Natriumbenztriazolats, die als Komplex mit verschiedenen Mengen Wasser (bis 24 mol H_2O) kristallisieren und die in US-A-4 418 139 beschrieben sind.

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

Weitere Hilfsstoffe sind beispielsweise die sogenannten thermischen Lösungsmittel bzw. Entwicklungs- und Diffusionsförderungsmittel, worunter man im allgemeinen nicht hydrolysierbare organische Verbindungen versteht, die bei Normalbedingungen fest oder flüssig sind, jedenfalls aber bei der Temperatur der Wärmebehandlung ein flüssiges Medium liefern, in dem die Entwicklungs- und Diffusionsvorgänge schneller ablaufen können. Bevorzugte Beispiele hierfür umfassen Polyglykole, wie beispielsweise beschrieben in US-A-3 347 675, z.B. Polyethylenglykol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1500 bis 20 000, Derivate von Polyethylenoxid, wie beispielsweise dessen Ölsäureester, Bienenwachs, Monostearin, Verbindungen mit einer hohen dielektrischen Konstante, die eine $-SO_2-$ oder -CO-Gruppe aufweisen, wie z.B. Acetamid, Lactame, Succinamid, Ethylcarbamat, Harnstoff, Methylsulfonamid, Ethylencarbonat, ferner polare Substanzen, wie beschrieben in US-A-3 667 959, das Lacton von 4-Hydroxybuttersäure, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid und 1,10-Decandiol, Methylanisat, Biphenylsuberat usw., auch Wasser, Ethylenglykol, Glycerin und andere gut solubisierende Lösungsmittel.

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 Einschritt-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 Silberhalogenident-

wicklung 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, gegebenenfalls 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 Bildemittelschicht, die der optischen Trennung zwischen Negativ und Positiv und als ästhetisch ansprechender Bildhintergrund für das übertragende positive Farbbild dient. Falls die Bindempfangsschicht 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 Farbübertragsbild durch ihn hindurch betrachtet werden kann, oder das lichtempfindliche Element muß mitsamt der lichtreflektierenden Schicht von der Bildempfangsschicht entfernt werden, um letztere freizulegen. Die Bild-

empfangsschicht kann aber auch als oberste Schicht in einem integralen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial vorhanden sein, in welch letzterem Fall die Belichtung zweckmäßigerweise durch den transparenten Schichtträger vorgenommen wird.

Beispiel 1

Herstellung der Silbersalzemulsionen

Emulsion 1

17,0 g $AgNO_3$, gelöst in 200 ml 45°C warmem Wasser, wurden innerhalb von 2 min 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 min nachgerührt. Mit 5 %iger Na_2CO_3-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_2CO_3-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.

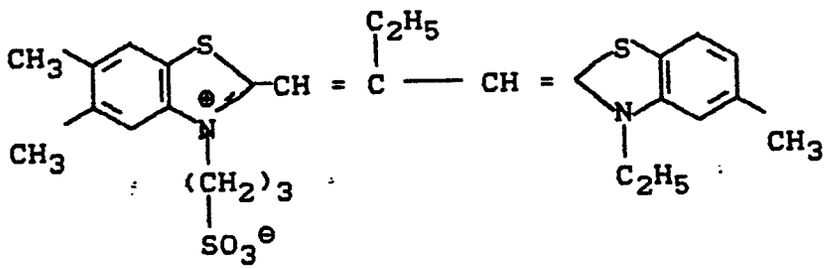
Emulsion 2

34,0 g $AgNO_3$ gelöst in 200 ml Wasser wurden innerhalb von 10 min zu einer 50°C warmen Lösung von 40,0 g Gelatine, 23,7 g KBr und 1,66 g KI zudosiert. Anschließend wurde 20 min 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.

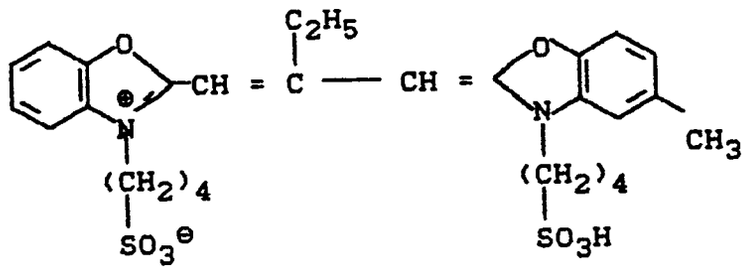
Zur Spektralsensibilisierung wurden Teile der Emulsion 2 (Rohemulsion) bei 40°C aufgeschmolzen, pro mol Ag mit 4×10^{-4} mol Rotsensibilisator, 4×10^{-4} mol Grünsensibilisator oder 8×10^{-4} mol Blausensibilisator, jeweils in methanolischer Lösung oder Anschlämmung, versetzt und ca. 70 min in einem geschlossenen Gefäß digeriert.

Es wurden folgende Spektralsensibilisatoren verwendet.

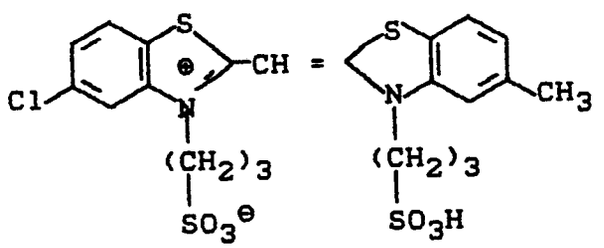
Rotsensibilisator:



Grünsensibilisator:



Blausensibilisator:



Beispiel 2

Herstellung der Dispergate

Dispergat 1 (Farbabspalter C-1)

50 g Farbabspalter C-1 wurden in einer Mischung aus 50 g Trikresylphosphat, 50 g Tetrahydrofuran, 200 ml Ethylacetat mit 50 g 20 %iger wäßriger Lösung von $KHCO_3$ gelöst und in Gegenwart von 2,6 g Natriumdodecylbenzolsulfonat in 330 g 10 %iger wäßriger Gelatinelösung dispergiert, und anschließend wurden die Hilfslösungsmittel in einer Unterdruckapparatur mit entspanntem Wasserdampf entfernt. Ausbeute: 957 g Dispergat 1

Dispergat 2 (Farbabspalter M-1)

50 g Farbabspalter M-1 wurden in 25 g Diethyllaurylamid und 150 ml Ethylacetat gelöst und wie Dispergat 1 weiterbehandelt. Ausbeute: 834 g Dispergat 2

Dispergat 3 (Farbabspalter M-2)

31 g Farbabspalter M-2 wurden in 15,5 g Diethyllaurylamid mit 100 ml Ethylacetat gelöst, in Gegenwart von 1,55 g Natriumdodecylbenzolsulfonat in 205 g 10 %iger wäßriger Gelatinelösung dispergiert und anschließend wie in Dispergat 1 weiterbehandelt. Ausbeute: 1028 g Dispergat 3

Dispergat 4 (Farbabspalter Y-1)

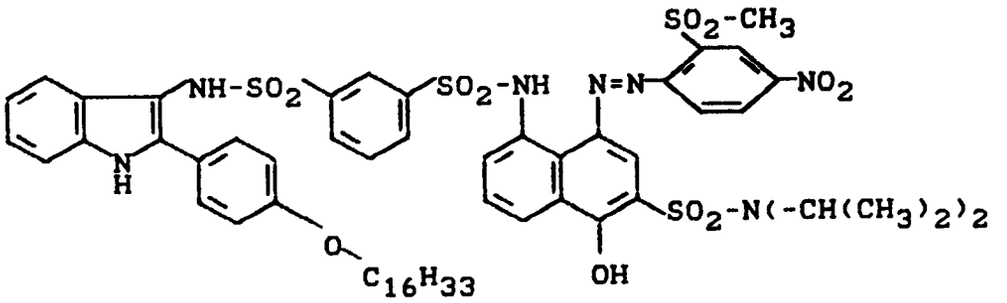
50 g Farbabspalter Y-1 wurden in 25 g Diethyllaurylamid und 150 ml Ethylacetat gelöst und dann wie Dispergat 1 weiterbehandelt. Ausbeute: 821 g Dispergat 4

Dispergat 5 (Hilfsentwicklervorläuferverbindung)

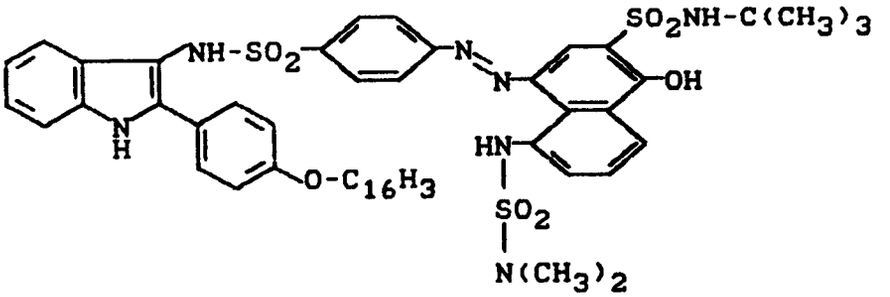
62 g Hilfsentwicklervorläuferverbindung wurden in 120 g Diethyllaurylamid und 150 ml Ethylacetat gelöst und in Gegenwart von 3,5 g Natriumdodecylbenzolsulfonat in 612 g 10 %iger wäßriger Gelatinelösung dispergiert; und anschließend wurde wie bei Dispergat 1 das Hilfslösungsmittel entfernt. Ausbeute: 997 g Dispergat 5

Es wurden folgende Verbindungen verwendet:

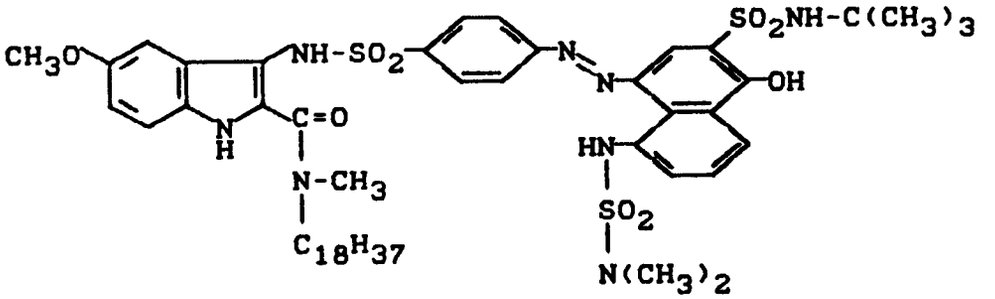
Farbabspalter C-1



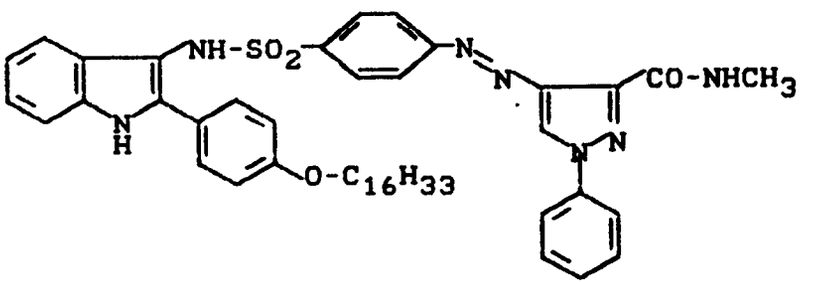
Farbabspalter M-1



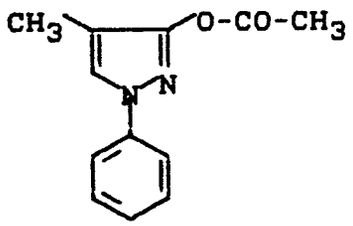
Farbabspalter M-2



Farbabspalter Y-1



Hilfsentwicklervorläuferverbindung



Beispiel 3

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^2.

1. Eine lichtreflektierende Schicht mit 20 g TiO_2 und 2 g Gelatine.

2. Eine Beizschicht mit 2 g Polyurethanbeize aus 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und N-Ethyldiethanolamin, quaterniert mit Epichlorhydrin gemäß DE-A-26 31 521, Beispiel 1, und 2 g Gelatine.

3. Schutzschicht aus 1 g Gelatine. (Mit dieser Schutzschicht wird gleichzeitig Härtungsmittel mit aufgetragen).

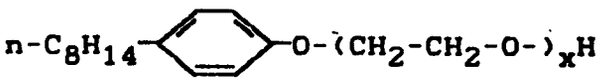
Bei Verwendung von barytiertem Papier als Schichtträger kann auf die TiO_2-Schicht verzichtet werden.

Beispiel 4

Die lichtempfindlichen Teile von nicht erfindungsgemäßen (Vergleich) und erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien für das Farbdiffusionsübertragungsverfahren wurden wie folgt hergestellt:

Probe 1

32,0 g Emulsion 2, rotsensibilisiert und 45,6 g Emulsion 1 wurden bei 40°C aufgeschmolzen und mit 8 ml 4 %iger wäßriger Lösung von Triton® X 100 versetzt.



x = 9 bis 10

Triton X 100
Hersteller: Rohm & Haas Company, Philadelphia

Dann wurden 18,5 g Dispergat 1 (Farbabspalter C-1), 6,7 g Dispergat 5 (Hilfsentwicklervorläuferverbindung) und 66 g 20 %ige Gelatine zugefügt und aufgeschmolzen. 150 mg Quecksilber-II-chlorid gelöst in 30 ml Wasser und 3,2 g Guanidintrichloracetat in 30 ml Wasser wurden zugefügt und dann wurde mit Wasser auf ein Endgewicht von 320 g eingestellt. Die Lösung wurde mit einer Naßschichtdicke von 100 µm auf einen Schichtträger aus Polyethylenterephthalat aufgetragen und mit einer ein

Härtungsmittel enthaltenden 1 %igen wäßrigen Gelatinelösung (Naßschichtdicke 40 µm) überschichtet und getrocknet.

Probe 2

Herstellung in gleicher Weise wie Probe 1, jedoch unter Verwendung von 32,0 g Emulsion 2, grünsensibilisiert, und 17,2 g Dispergat 2 (Farbabspalter M-1).

Probe 3

Herstellung in gleicher Weise wie Probe 1 jedoch unter Verwendung von 32,0 g Emulsion 2, blausensibilisiert, und 15,3 g Dispergat 4 (Farbabspalter Y-1).

Die Proben 1 bis 3 sind nicht erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterialien, die zum Vergleich mitgetestet wurden; das Bindemittel besteht zu 100 % aus Gelatine. Die Herstellung der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien ist nachstehend beschrieben (Proben 4 bis 7). Das dabei verwendete Polyurethan ist eine 30 %ige wäßrige netzmittelfreie Dispersion eines anionischen Polyesterpolyurethans, das aus

84,1 %	Polyester, aus Adipinsäure, 1,6-Hexandiol und Neopentylglykol (Molverhältnis 30:22:12) OH-Zahl: 66,6; Molgewicht 1600-1700
13,1 %	Hexamethylendiisocyanat, und
2,7 %	N-Aminoethyltaurin

erhalten worden war; Gehalt an $-SO_3Na$-Gruppen 1,93 %.

Probe 4

24,0 g 2,5 %ige wäßrige Lösung von Natrosol wurden mit 108 ml Wasser und 8 ml einer 4 %igen wäßrigen Lösung von Triton® X 100 homogenisiert. 6,7 g Dispergat 5, 18,5 g Dispergat 1 (Farbabspalter C-1), 45,6 g Emulsion 1 und 32,0 g Emulsion 2, rotsensibilisiert, wurden zugefügt und aufgeschmolzen. Dann wurden langsam 3,2 g Guanidintrichloracetat in 30 ml Wasser zugefügt und schließlich 44,0 g der beschriebenen 30 %igen Polyurethanlösung, worauf das Ganze homogenisiert wurde. Die fertige Gießlösung wurde mit einer Naßschichtdicke von 100 µm auf einen Schichtträger aus Polyethylenterephthalat aufgetragen und bei 35°C getrocknet. Mit einer 1 %igen wäßrigen Gelatinelösung, die ein Härtungsmittel enthielt wurde überschichtet (Naßschichtdicke 40 µm) und getrocknet.

Probe 5

Herstellung in gleicher Weise wie Probe 4, jedoch unter Verwendung von 32,0 g Emulsion 2, grünsensibilisiert, und 17,2 g Dispergat 2 (Farbabspalter M-1).

probe 6

Herstellung in gleicher Weise wie Probe 4, jedoch unter Verwendung von 32,0 g Emulsion 2, blausensibilisiert, und 15,3 g Dispergat 4 (Farbabspalter Y-1).

Probe 7

Herstellung in gleicher Weise wie Probe 4, jedoch unter Verwendung von 89 ml Wasser zur Homogenisierung der Natrosollösung (statt 108 ml); sowie 32,0 g Emulsion 2, grünsensibilisiert und 37,8 g Dispergat 3 (Farbabspalter M-2).

Beispiel 5

Die nach Beispiel 4 hergestellten Proben wurden mit einer Wolframlampe belichtet, wobei die Belichtung im Falle der Proben 1, 2, 4, 5 und 7 hinter einem transparenten Gelbfilter mit einer Dichte von 1,25 vorgenommen wurde. Intensität und Dauer der Belichtung ist aus Tabelle 1 ersichtlich. Anschließend wurden die Proben zur Entwicklung trocken auf 110°C erhitzt; die Dauer dieser Behandlung ist ebenfalls aus Tabelle 1 ersichtlich. Dann wurden die Proben 10 s in Wasser gequollen und mit einem Bildempfangsblatt (aus Beispiel 3), das in Wasser 30 s gequollen worden war, zusammen laminiert und auf einer geregelten Heizbank 2 min auf 75°C erhitzt, dann getrennt und anschließend sofort getrocknet. Es wurden auf den Bildempfangsblättern scharfe brillante Farbüberträge erhalten. Die Dmin- und Dmax-Werte sind aus Tabelle 1 ebenfalls ersichtlich.

Aus Tabelle 1 ist zu ersehen, daß sich bei den erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien eine starke Reduzierung der Entwicklungszeit ergibt, sowie eine deutliche Verbesserung der Empfindlichkeit

um etwa den Faktor f = 80. Außerdem sind die Schleierwerte Dmin stark reduziert bei gleichzeitiger Verbesserung der Dmax-Werte. Wenn bei den Vergleichsproben das als Stabilisator wirkende Quecksilber-II-chlorid weggelassen wird, erhält man praktisch nur noch Farbschleier, jedoch praktisch keine Diskriminierung zwischen Dmin und Dmax.

Tabelle 1

Probe	Beleuchtungs-stärke [Lux]	Belichtungs-zeit [s]	Entwicklungs-zeit [s]	Farbdichte Dmin	Dmax
1	20 000	20	480	0,42	1,55
2	20 000	20	480	0,38	1,37
3	20 000	20	480	0,30	1,23
4	1 000	5	60	0,21	1,85
5	1 000	5	60	0,19	1,79
6	1 000	5	60	0,17	1,60
7	1 000	5	60	0,20	1,61

0212534

Beispiel 6

Aus lichtempfindlichem Teil und Bildempfangsteil bestehende integrale Aufzeichnungsmaterialien für das Farbdiffusionsübertragungsverfahren wurden hergestellt durch Auftragen der nachstehend beschriebenen Schichtgießlösungen auf einen Schichtrräger aus Polyethylenterephthalat.

Probe 8

1. 165 ml Wasser wurden bei 40°C mit 9 g Guanidin-trichloracetat in 60 ml Wasser und 6 ml einer 4 %igen wäßrigen Lösung von Triton® X 100 versetzt und mit 60 g 20 %iger Gelatine aufgeschmolzen. Naßschichtdicke 50 µm.

2. 1,5 %ige wäßrige Gelatinelösung mit Härtungsmittel. Naßschichtdicke 40 µm.

3. Gießlösung wie bei Probe 4, jedoch ohne Guanidintrichloracetat.
Naßschichtdicke 100 µm; (Trocknung bei 35°C)

4. Wie Schicht 2

5. Dispersion von 50 g TiO_2 in 250 g 2 %iger wäßriger Gelatinelösung.
Naßschichtdicke 60 µm.

6. Gießlösung wie für Beizschicht in Beispiel 3. Naßschichtdicke 70 µm.

7. Wie Schicht 2, jedoch Naßschichtdicke 60 µm.

Probe 9

Herstellung in gleicher Weise wie Probe 8, wobei aber für die Schicht 3 eine Gießlösung wie bei Probe 5, jedoch ohne Guanidin-trichloracetat verwendet wurde.

Probe 10

Herstellung in gleicher Weise wie bei Probe 8, wobei aber für Schicht 3 eine Gießlösung wie bei Probe 6, jedoch ohne Guanidin-trichloracetat verwendet wurde.

Die Proben 8, 9 und 10 wurden mit einer Wolframlampe mit 1000 Lux durch den transparenten Träger 10 s belichtet, im Fall der Proben 8 und 9 hinter einem transparenten Gelbfilter der Dichte 1,25. Dann wurde 60 s bei 110°C auf einer Heizbank trocken entwickelt und die trocken entwickelten Proen 8, 9 und 10 4 min nur einer Wasserdampfatmosphäre von 75°C ausgesetzt. Anschließend wurde bei Raumtemperatur kurz getrocknet. Die erhaltenen Dmin- und Dmax-Werte sind aus Tabelle 2 ersichtlich. Die hier beschriebene Verfahrensvariante benötigt keinerlei Verarbeitungsbäder; es genügt vielmehr erstens Wärme und zweitens Wasserdampf beispielsweise von 75°C. Der zweite Behandlungsschritt kann aber auch darin bestehen, daß

das (trocken entwickelte) Aufzeichnungsmaterial in Wasser gequollen und anschließend beispielsweise auf einer Heizbank auf 75°C erwärmt wird.

Tabelle 2

Probe	Farbdichte	
	Dmin	Dmax
8	0,23	1,64
9	0,21	1,53
10	0,19	1,35

Patentansprüche

1. Durch Wärmebehandlung entwickelbares farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer auf einem Schichtträger aufgetragenen Bindemittelschicht, die lichtempfindliches Silberhalogenid, gegebenenfalls kombiniert mit einem im wesentlichen nicht lichtempfindlichen Silbersalz, und mindestens eine nicht diffundierende farbgebende Verbindung enthält, die als Folge der Entwicklung durch Wärmebehandlung einen diffusionsfähigen Farbstoff freizusetzen vermag, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel der genannten Bindemittelschicht zu mindestens 30 Gew.-% aus einem anionische Gruppen enthaltenden Polyurethan besteht.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel der genannten Bindemittelschicht zu 50 bis 95 Gew.-% aus einem anionische Gruppen enthaltenden Polyurethan, zu 5 bis 50 Gew.-% aus einem hydrophilen Schichtbindemittel und gegebenenfalls zu 0 bis 5 Gew.-% aus einem Verdickungsmittel besteht.

3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophile Schichtbindemittel aus Gelatine besteht.

4. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan mindestens 5 Milliäquivalent anionische Gruppen pro 100 g Feststoff enthält.