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

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 222 271**
A2

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **86115108.2**

(51) Int. Cl.⁴: **G03C 5/54**

(22) Anmeldetag: **31.10.86**

(30) Priorität: **12.11.85 DE 3539996**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **20.05.87 Patentblatt 87/21**

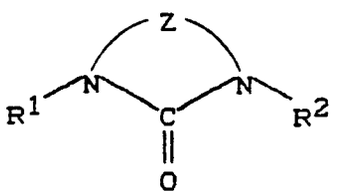
(84) Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB NL**

(71) Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**
Patentabteilung
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) Wärmeentwicklungsverfahren und hierfür geeignetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial.

(57) Als thermische Entwicklungs-und Diffusionsförderungsmittel für das Wärmeentwicklungsverfahren eignen sich Verbindungen der Formel I. Mit den genannten Verbindungen können höhere Farbübertragsdichten erzielt und/oder die Entwicklungszeit abgekürzt werden.



(I)

worin bedeuten:
R^1, R^2 Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl oder Acyl; und
Z einen Rest zur Vervollständigung eines gesättigten heterocyclischen Ringes mit 5 bis 11 Ringgliedern.

EP 0 222 271 A2

Wärmeentwicklungsverfahren und hierfür geeignetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial

Die Erfindung betrifft ein Wärmeentwicklungsverfahren, bei dem ein bildmäßig belichtetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, das auf einem gemeinsamen Schichtträger eine Bindemittelschicht mit Silberhalogenid und mindestens eine farbgebende Verbindung enthält, in Kontakt mit einer Bildempfangsschicht, die integraler Bestandteil des Aufzeichnungsmaterials ist oder auf einen separaten Schichtträger angeordnet sein kann, zur Entwicklung einer Wärmebehandlung unterworfen wird, wobei mindestens ein sogenanntes thermisches Entwicklungs-und Diffusionsförderungsmittel anwesend ist.

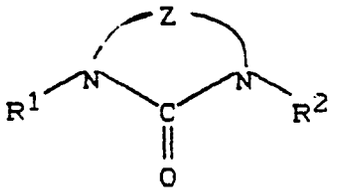
Es ist bekannt, mittels geeigneter farbfotografischer Aufzeichnungsmaterialien farbige Bilder durch Wärmebehandlung herzustellen. Als farbgebende Verbindungen eignen sich hierbei in besonderem Maße solche, die in nicht-diffundierender Form in die Schicht eines fotografischen Aufzeichnungsmaterials eingelagert 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 dieser Kombinationen für einen anderen Spektralbereich des Lichtes empfindlich ist und entsprechend seiner Spetralempfindlichkeit 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.

Es ist bekannt das Wärmeentwicklungsverfahren in Gegenwart geeigneter Verbindungen, sogenannter Schmelzbildner ("melt-former") oder thermischer Lösungsmittel ("thermal solvent") durchzuführen, wie dies beispielsweise in den RESEARCH DISCLOSURE-Publikationen 15 027 (Oktober 1976), 15 108 (November 1976), 17 029 (Juni 1978) oder in DE-A-33 39 810, EP-A-O 119 615 und EP-A-O 122 512 beschrieben ist. Die genannten Verbindungen sind im allgemeinen unter Normalbedingungen fest, liegen aber bei der höheren Temperatur der Wärmebehandlung in geschmolzener Form vor und bilden aufgrund ihres dipolaren Charakters ein die Entwicklungsvorgänge förderndes Medium. Überwiegend handelt es sich bei den genannten thermischen Lösungsmitteln um Verbindungen mit protischem Charakter. Obwohl bei Verwendung der genannten thermischen Lösungsmittel die Wärmebehandlung trocken, d.h. ohne Befeuchtung der Aufzeichnungsmaterialien oder der Bildempfangsblätter, durchgeführt werden kann und hierbei beachtliche Ergebnisse erzielt werden, ist es erwünscht das Verfahren weiter zu verbessern und auf diese Weise die erforderliche Behandlungszeit zu verkürzen und/oder zu höheren Farbübertragsdichten zu gelangen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Wärmeentwicklungsverfahren zur Herstellung farbiger Bilder, bei dem ein bildmäßig belichtetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer auf einem Schichtträger angeordneten Bindemittelschicht, die lichtempfindliches Silberhalogenid, gegenbenenfalls in Kombination mit einem im wesentlichen nicht lichtempfindlichen Silbersalz, und mindestens eine nicht diffundierende farbgebende Verbindung enthält, die als Folge der Entwicklung einen diffusionsfähigen Farbstoff freizusetzen vermag, durch Wärmebehandlung in Gegenwart eines thermischen Entwicklungs-und Diffusionsförderungsmittels entwickelt wird, wobei der aus der nicht diffundierenden farbgebenden Verbindung bildmäßig freigesetzte Farbstoff in eine durch diffusionsfähige Farbstoffe anfärbbare Bildempfangsschicht übertragen wird, dadurch gekennzeichnet, daß das thermische Entwicklungs-und Diffusionsförderungsmittel der folgenden Formel I entspricht:



(I)

worin bedeuten:

R^1, R^2 Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl oder Acyl; und

Z einen Rest zur Vervollständigung eines gesättigten heterocyclischen Ringes mit 5 bis 11 Ringgliedern.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, das für das Wärmeentwicklungsverfahren geeignet ist und mindestens ein thermisches Entwicklungs-und Diffusionsförderungsmittel der angegebenen Art in mindestens einer seiner Schichten enthält.

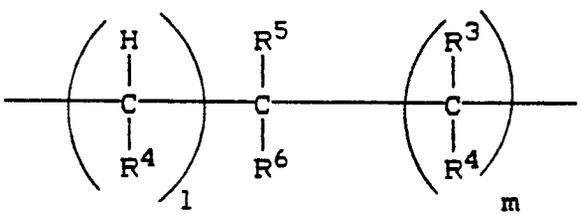
R^1 und R^2 können gleich oder verschieden sein. Sie weisen zusammen mindestens 2 C-Atome und zusammen nicht mehr als 20 C-Atome, vorzugsweise nicht mehr als 8 C-Atome auf.

Eine durch R^1 bzw. R^2 dargestellte Alkylgruppe kann unverzweigt oder verzweigt, sowie gegebenenfalls substituiert sein und vorzugsweise 1 bis 4 C-Atome enthalten. Beispiele hierfür sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, s-Butyl, Methoxymethyl, Cyclohexylmethyl, Hydroxyethyl. Eine durch R^1 bzw. R^2 dargestellte Cycloalkylgruppe ist beispielsweise Cyclohexyl. Eine durch R^1 und R^2 dargestellte Aralkylgruppe ist beispielsweise Benzyl. Eine durch R^1 bzw. R^2 dargestellte Arylgruppe ist beispielsweise Phenyl, Tolyl, Methoxyphenyl, N-Methyl-N-acetylamino-phenyl.

Eine durch R^1 bzw. R^2 dargestellte Acylgruppe kann sich von aliphatischen oder aromatischen Carbon- oder Sulfonsäuren oder auch von Carbamin-oder Sulfaminsäuren ableiten. Acetyl und Methylsulfonyl sind Beispiele hierfür.

Der durch Z dargestellte Rest zur Vervollständigung eines heterocyclischen Ringes ist insbesondere eine Alkylengruppe, die mindestens 2 C-Atome und vorzugsweise nicht mehr als 10 C-Atome enthält, wobei der mit der Harnstoffgruppierung gebildete Ring vorzugsweise 5 bis 7 Ringglieder enthält. Eine solche Alkylengruppe kann unverzweigt oder verzweigt sein, sowie gegebenenfalls durch Hydroxyl, Cycloalkyl, Aryl oder heterocyclische Gruppen substituiert sein.

Vorzugsweise ist Z eine Alkylengruppe der Struktur



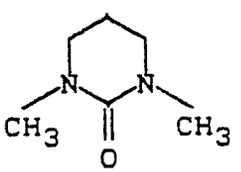
worin bedeuten

R^3, R^4, R^5 und R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit bis zu 6 C-Atomen, bevorzugt Methyl oder Ethyl;

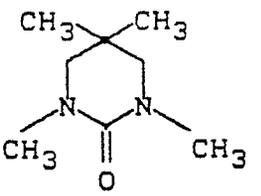
l und m 0, 1 oder 2, wobei jedoch l und m nicht gleichzeitig 0 sein können.

Die erfindungsgemäßen thermischen Entwicklungs-und Diffusionsförderungsmittel (hierfür soll im folgenden das Acronym TEDM verwendet werden) wirken unter den Be dingungen der Wärmeentwicklung offenbar als solvatisierendes Medium für die ablaufenden Reaktionen wie Entwicklung des Silberhalogenids bzw. des organischen Silbersalzes unter dem Einfluß eines Reduktionsmittels, Freisetzung der diffusionsfähigen Farbstoffe aus den farbgebenden Verbindungen und Diffusion der Farbstoffe in eine Bildempfangsschicht. Durch geeignete Variation der Substituenten R^1 bis R^6, insbesondere der Substituenten R^1 und R^2, lassen sich die Solvenseigenschaften der erfindungsgemäßen TEDM in Richtung auf hydrophileren oder hydrophoberen Charakter in gezielter Weise beeinflussen.

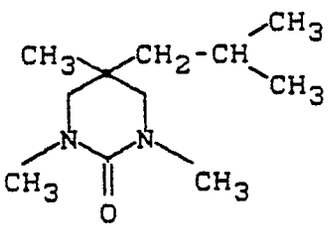
Geeignete Beispiele für die erfindungsgemäßen thermischen Entwicklungs-und Diffusionsförderungsmittel (TDEM) sind im folgenden aufgeführt:



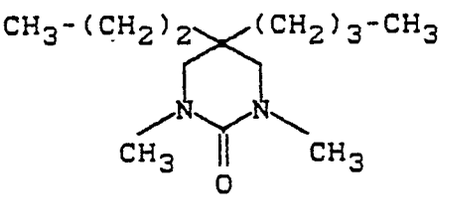
1



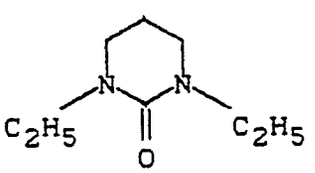
2



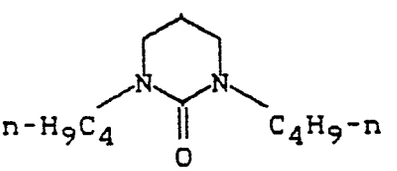
3



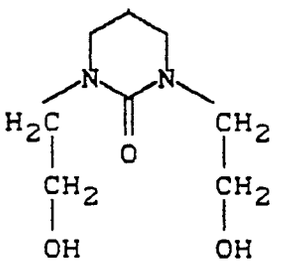
4



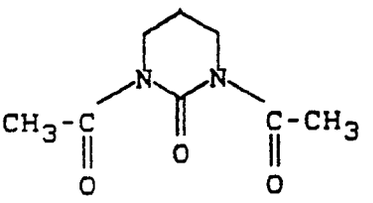
5



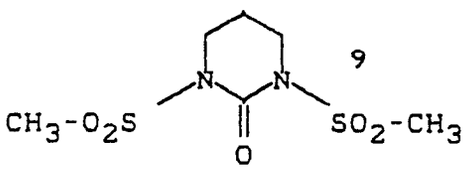
6



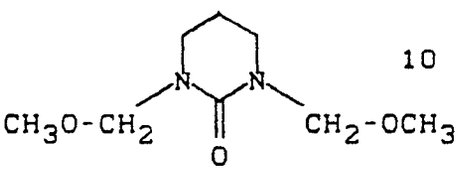
7



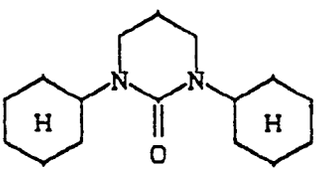
8



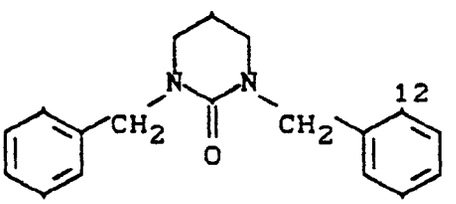
9



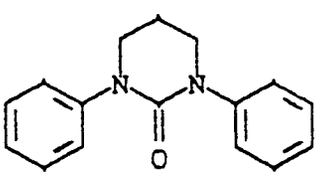
10



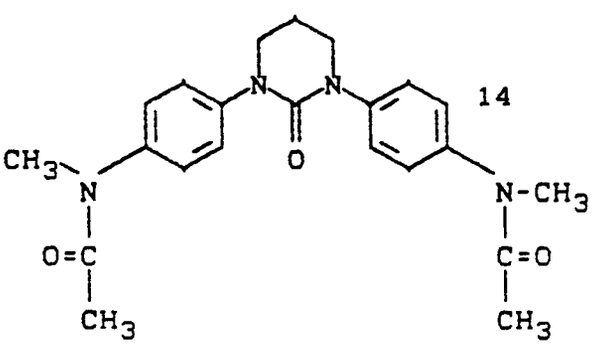
11



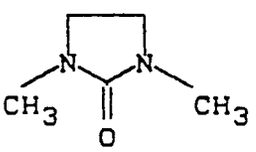
12



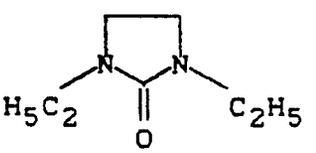
13



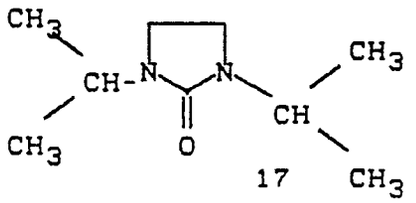
14



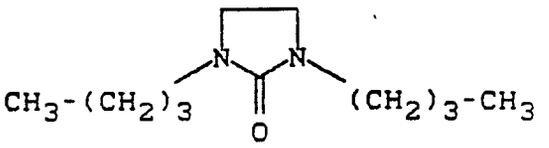
15



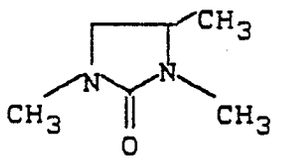
16



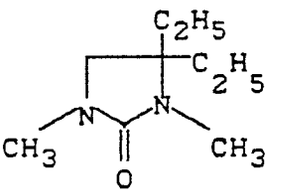
17



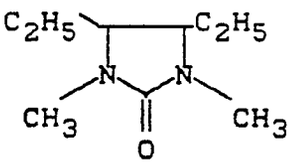
18



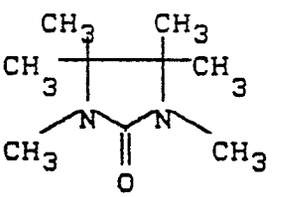
19



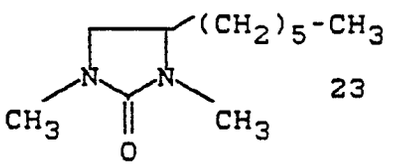
20



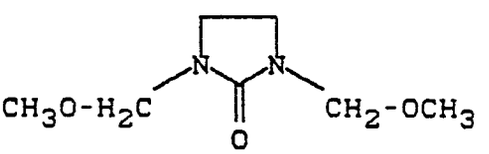
21



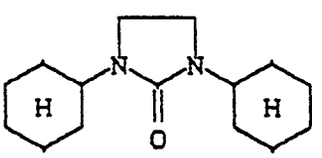
22



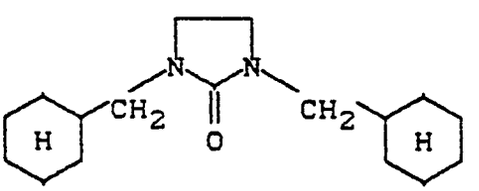
23



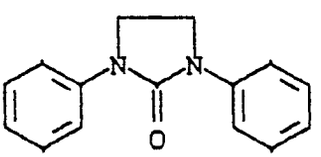
24



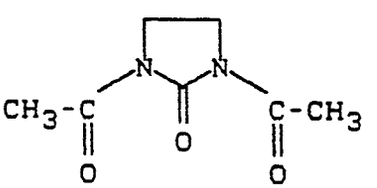
25



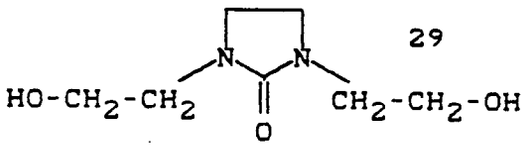
26



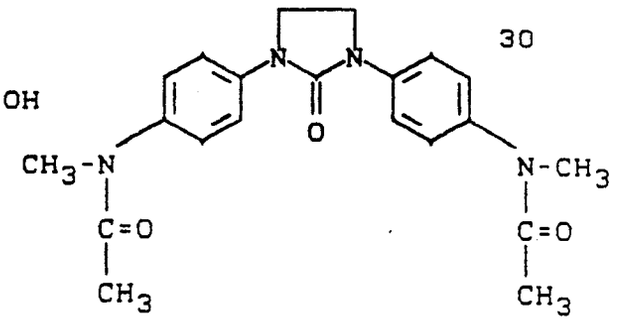
27



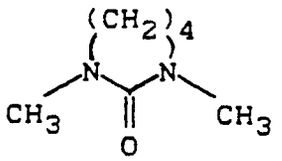
28



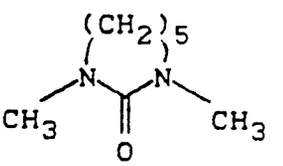
29



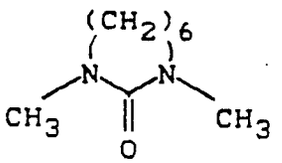
30



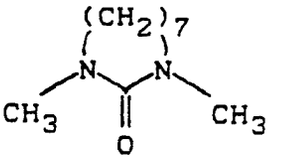
31



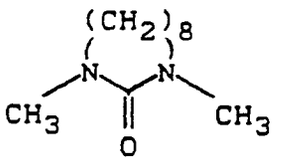
32



33



34



35

Besonders bevorzugte Beispiele der erfindungsgemäßen TEDM, wie die Verbindungen 1 und 15 sind z.B. in der Literatur unter dem chem. Acronym DMPU (= Dimethyl-propylen-urea) bzw. DMEU (= Dimethyl-ethylen-urea) beschriebene cyclische N,N'-Dialkyl-Harnstoffe.

DMPU hat sich beispielsweise in der jüngsten Vergangenheit als zu HMPTA (= Hexamethylphosphorsäuretriamid) äquivalentes Lösungsmittel in der organsichen Chemie bewährt. Darüber hinaus besteht ein sehr großer Vorteil in der physiologischen Unbedenklichkeit cyclischer Harnstoffe (für DMPU beispielsweise belegt in Nachr. chem. Techn. Lab. 33 (1985), Nr. 5, 396).

Die Zugänglichkeit der cyclischen Harnstoffe bzw. ihrer Vorstufen ist bekannt. Im folgenden seien einige Literaturstellen genannt.

Boon, Chem. Soc. 1947, 307, 315; US-A-2 422 400 (1944); Marstell, Frost, J. Amer. Chem. Soc. 72 - [1950], 1032; US-A-2 847 418 (1955); Hall, Schneider, J. Amer. Chem. Soc. 80 [1958], 6409, 6412; Kirkewool, Wright, J. Amer. Chem. Soc. 76 [1954] 1836, 1839); US-A-2 398 284 [1943]; US-A-2 373 136.

Die erfindungsgemäß verwendeten TEDM vom aprotischen Typ sind unter Normalbedingungen vorzugsweise flüssig (insoweit unterscheiden sie sich von den bisher bekannten thermischen Lösungsmitteln - (= "thermal solvents"), die bei Normaltemperatur fest sind) und können meistens auf Grund ihrer guten Wasserlöslichkeit direkt unverdünnt oder als wäßrige Lösungen den Gießlösungen für die lichtempfindlichen oder nicht lichtempfindlichen Schichten zugesetzt werden. Wasserunlösliche TEDM können in dispergierter Form eingebracht werden. Solche Dispergate können Dispergate der Reinsubstanzen sein oder auch Dispergate von Lösungen der Reinsubstanzen in einem hochsiedenden organischen Lösungsmittel (= Ölbildner).

Die eingesetzte Menge kann in einem weiten Bereich variiert werden; dies richtet sich unter anderem danach, ob die Verbindungen über mehrere oder alle Schichten des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials verteilt eingebracht werden, oder ob sie konzentriert nur in einer bestimmten Schicht eingesetzt werden. Die einzusetzende Menge pro Quadratmeter hängt darüber hinaus selbstverständlich auch noch

von der Menge des verwendeten Bindemittels ab. Die geeignete Konzentration kann vom Fachmann anhand einfacher routinemäßiger Versuche leicht ermittelt werden. Die Einsatzkonzentration kann bezogen auf das Bindemittel zwischen 2 und 100 Gew.-%, vorzugsweise jedoch im Bereich zwischen 20 und 50 Gew.-% liegen. Überdosierung an TEDM führt jedoch in der Regel zu hohem Farbschleier (Dmin).

Ein für die Durchführung des erfindungsgemäßen Wärmeentwicklungsverfahren geeignetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial enthält auf einem dimensionsstabilen Schichtträger mindestens eine Bindemittelschicht, in der ein lichtempfindliches Silberhalogenid, gegebenenfalls in Kombination mit einem im wesentlichen nicht lichtempfindlichen Silbersalz und eine nicht diffundierende farbgebende Verbindung enthalten ist, die durch Wärmeentwicklung einen diffusionsfähigen Farbstoff liefern kann, und das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial enthält weiterhin in einer seiner Schichten eines oder mehrere der erfindungsgemäßen thermischen Entwicklungs-und Diffusionsförderungsmittel (TEDM).

Ein wesentlicher Bestandteil des wärmeentwickelbaren Aufzeichnungsmaterials der vorliegenden Erfindung ist das Silberhalogenid, das 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 kann. 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 2,0 g pro m² 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 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, Sil berpalmitat, 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 ferener 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 der Dithioessigsäure.

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 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 g pro m². 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 Silberhalogenids zu elementarem Silber reduziert werden und dabei selbst als Oxidationsmittel - (für das vorhandene Reduktionsmittel) dienen.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials ist 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

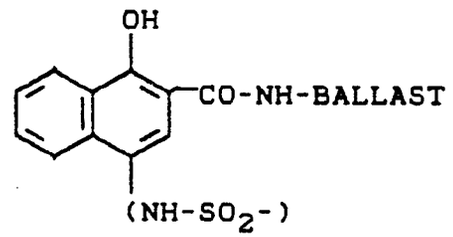
REDOX eine redoxaktive Gruppe, d.h. eine Gruppe die unter den Bedingungen der alkalischen Entwicklung oxidierbar oder reduzierbar ist und je nachdem, ob sie im oxidierten oder im reduzierten Zustand vorliegt, in unterschiedlichem Ausmaß einer Eliminierungsreaktion, einer nukleophilen Verdrängungsreaktion,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

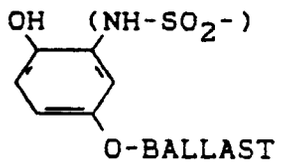
FARBSTOFF den Rest eines diffusionsfähigen Farbstoffes, z.B. eines Gelb-, Purpur-oder Blaugrünfarbstoffes, oder den Rest eines Farbstoffvorläufers.

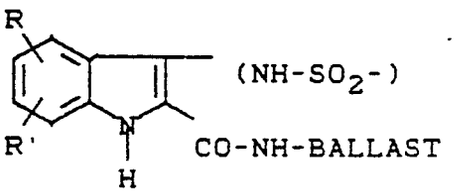
Als Ballastreste sind solche Reste anzusehen, die es ermöglichen, die erfindungsgemäßen Farbabspalter in den üblicherweise bei fotografischen Materialien verwendeten hydrophilen Kolloiden diffusionsfest einzulagern. Hierzu sind vorzugsweise organische Reste geeignet, die im allgemeinen geradkettige oder verzweigte aliphatische Gruppen mit allgemeinen 8 bis 20 C-Atome 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.

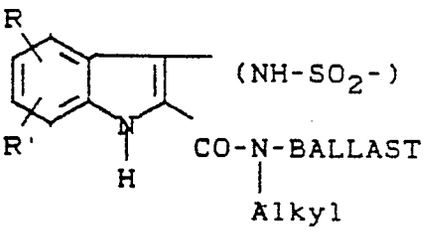
Redoxaktive Trägerreste der Struktur BALLAST-REDOX-und entsprechende Farbabspalter sind in den verschiedensten Ausführungsformen bekannt. Auf eine detaillierte Darstellung kann an dieser Stelle verzichtet werden im Hinblick auf den genannten Übersichtartikel im Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22 (1983) 191-209.

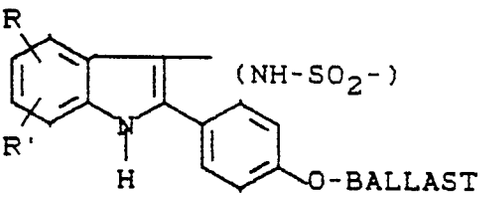
Lediglich zur Erläuterung sind im folgenden einige Beispiele für redoxaktive Trägerreste aufgeführt, von denen ein Farbstoffrest nach Maßgabe einer bildmäßig stattgefundenen Oxidation oder Reduktion abgespalten wird:

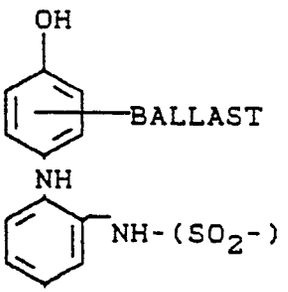


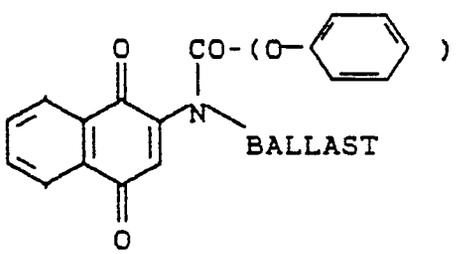


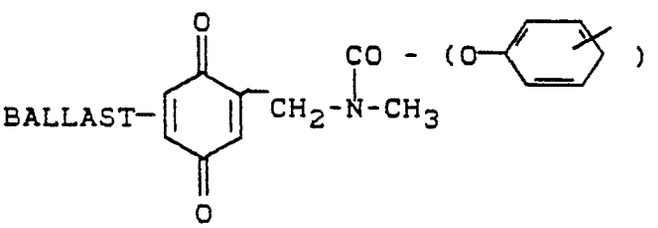

R
(NH-SO2-)
R'
N
H
CO-NH-BALLAST

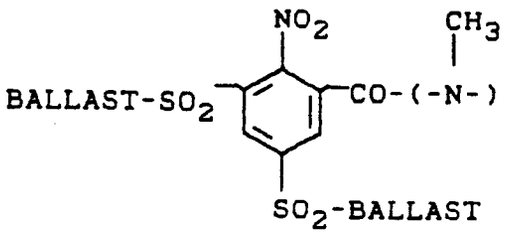

R
(NH-SO2-)
R'
N
H
CO-N-BALLAST
Alkyl

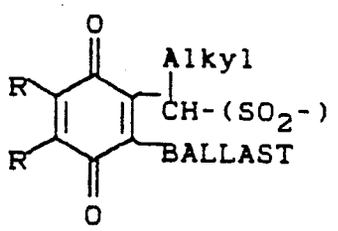

R
(NH-SO2-)
R'
N
H
O-BALLAST

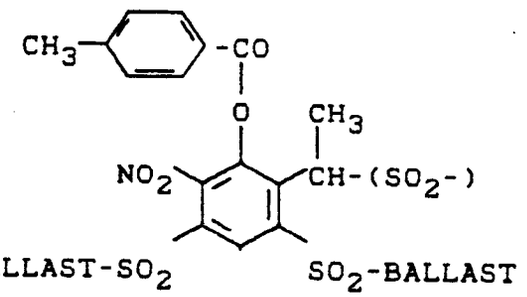

OH
BALLAST
NH
NH-(SO2-)

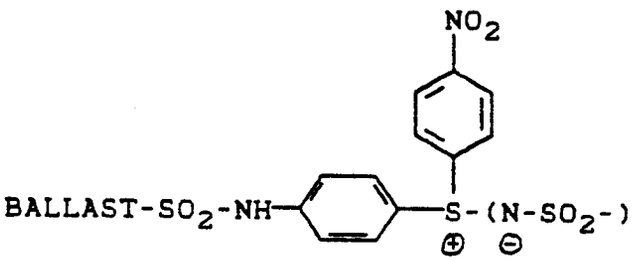

O
CO-(O
)
N
BALLAST
O


O
CO - (O
)
BALLAST
CH2-N-CH3
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 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.

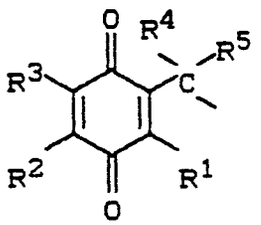
Geeignete Farbabspalter sind beispielsweise beschrieben in:
US-A-3 227 550, US-A-3 443 939, USA-A-3 443 940,
DE-A-19 30 215, DE-A-22 42 762, DE-A-24 02 900,
DE-A-24 06 664, DE-A-25 05 248, DE-A-25 43 902,
DE-A-26 13 005, DE-A-26 45 656, DE-A-28 09 716,
DE-A-28 23 159, BE-A-861 241, EP-A-0 004 399,
EP-A-0 004 400, DE-A-30 08 588, DE-A-30 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 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.

Für die erfindungsgemäßen wärmeentwickelbaren Aufzeichnungsmaterialien besonders geeignete oxidierbare Farbabspalter sind beispielsweise in DE-A-22 42 762, DE-A-25 05 248, DE-A-26 13 005, DE-A-26 45 656 und GB-A-80 12 242 beschrieben.

Wenn der Farbabspalter 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 sogenann ten Elektronendonorverbindung oder einer Elektronendonorvorläuferverbindung, die in diesem Fall neben dem Farbabspalter, dem lichtempfindlichen Silberhalogenid und gegebenenfalls dem in 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' bis R⁴ einen Ballastrest enthält.

Solche reduzierbare Farbstoffabspalter und andere, die ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind beispielsweise beschrieben in DE-A-28 09 716, EP-A-0 004 399, DE-A-30 08 588, DE-A-30 14 669.

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 vorhandenen 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 Farbabspalter 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, 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 einem Bindemittel dispergiert vor. Hierbei kann es sich gleichermaßen um hydrophobe wie hydrophile Bindemittel handeln, letztere sind jedoch bevorzugt und vorzugsweise wird Gelatine verwendet, die aber auch ganz oder teilweise durch andere natürliche oder synthetische Bindemittel ersetzt werden kann. Als geeignete Bindemittel haben sich beispielsweise Polyurethane, gegebenenfalls in Abmischung mit Gelatine, erwiesen wie dies beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung P 35 30 156.2 beschrieben ist.

Die lichtempfindliche Bindemittelschicht enthält für die Erzeugung monochromer Farbbilder zugeordnet zu dem lichtempfindlichen Silberhalogenid und gegebenenfalls dem nicht lichtempfindlichen Silbersalz einen oder auch mehrere Farbabspalter, aus denen Farbstoffe einer bestimmten Farbe freigesetzt werden. Die insgesamt resultierende Farbe kann sich durch Mischung mehrerer Farbstoffe ergeben. Auf diese Weise ist es auch möglich, durch genau abgestimmte Abmischung mehrerer Farbabspalter unterschiedlicher Farbe schwarzweiße Bilder zu erzeugen. Zur Herstellung mehrfarbiger Farbbilder enthält das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete farbfotografische Aufzeichungsmaterial mehrere, d.h. in der Regel drei, Zuordnungen von Farbabspalter und jeweils unterschiedlich spektral sensibilisiertem Silberhalogenid, wobei bevorzugt jeweils der Absorptionsbereich des aus dem Farbabspalter freigeetzen Farbstoffes mit dem Bereich der spektralen Empfindlichkeit des zugeordneten Silberhalogenids im wesentlichen übereinstimmt. Die verschiedenen Zuordnungen aus Farbabspalter und zugeordneten Silberhalogenid können in verschiedenen Bindemittelschichten des farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials untergebracht sein, wobei sich bevorzugt zwischen diesen verschiedenen Bindemittelschichten Trennschichten aus einem wasserdurchlässigen Bindemittel, z.B. Gelatin, befinden, die im wesentlichen die Funktion haben, die ver-

schiedenen Zuordnungen voneinander zu trennen und auf diese Weise einer Farbverfälschung entgegenzuwirken. In einem solchen Fall enthält das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwen dete farbfotografische Aufzeichnungsmaterial beispielsweise eine lichtempfindliche Bindemittelschicht, in der das darin enthaltene Silberhalogenid durch spektrale Sensibilisierung überwiegend rotempfindlich ist, eine weitere lichtempfindliche Bindemittelschicht, in der das darin enthaltene Silberhalogenid durch spektrale Sensibilisierung überwiegend grünempfindlich ist, und eine dritte lichtempfindliche Bindemittelschicht, in der das darin enthaltene Silberhalogenid aufgrund der Eigenempfindlichkeit oder durch spektrale Sensibilisierung überwiegend blauempfindlich ist. Die in den drei lichtempfindlichen Schichten gegenebenenfalls enthaltenen Elektronendonorverbindungen können gleich oder verschieden sein.

Jede der genannten Zuordnungen aus lichtempfindlichem Silberhalogenid, im wesentlichen nicht lichtempfindlichem Silbersalz (sofern vorhanden) und Farbabspalter kann auch in Form eines sogenannten komplexen Coazervates eingesetzt werden.

Unter einem komplexen Coazervat wird eine Dispersionsform verstanden, bei der eine Mischung der wesentlichen Bestandteile in eine gemeinsame Umhüllung aus einem gehärteten Bindmittel 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 Coazervatteilchen 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.

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

Die Verwendung von Paketemulsionen ermöglicht die Zusammenfassung mehrerer Emulsionsanteile unterschiedlicher spektraler Empfindlichkeit einschließlich der betreffenden Farbabspalter in einer einzigen Bindemittelschicht, ohne daß die spektrale Zuordnung verloren geht und hierdurch eine Farbverfälschung auftritt. Diese 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 Coazervatteilchen (Paket) befindet wie das Silberhalogenid. Die Verwendung von Paketemulsionen ermöglicht somit die Unterbringung je einer blauempfindlichen, einer grünempfindlichen und einer rotempfindlichen 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.

Über die bereits genannten Bestandteile hinaus kann das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete 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 Hilfstoffe 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 Reaktionen hauptsächlich in einem Übertrag von Elektronen bestehen, werden die Hilfsentwickler auch als Elektro-

nenübertragungsmittel (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 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. Durch Zurverfügungsstellung 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 Übertragung auf das Bildempfangsblatt 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 wesentliche Hilfsstoffe sind gemäß vorliegender Erfindung die zuvor beschriebenen TEDM. Diese Verbindungen brauchen aber nicht notwendigerweise in der gleichen Schicht vorzuliegen, die auch das lichtempfindliche Silberhalogenid und den Farbspalter enthält. Es reicht vielmehr aus, wenn irgendeine Bindemittelschicht, die während der Wärmebehandlung mit den lichtempfindlichen Schichten in Kontakt steht, die genannten TEDM in der erforderlichen Menge enthält. Beim Erwärmen bildet das TEDM jedenfalls in den Schichten, die in die Entwicklungs-und Farbdiffusionsvorgänge einbezogen sind, ein geeignetes für die Entwicklungs-und Farbdiffusionsvorgänge förderliches solubilisierendes Medium. Das erfindungsgmäße TEDM kann somit in einer lichtempfindlichen Schicht, die Silberhalogenid und eine farbgebende Verbindung enthält, oder in einer nicht lichtempfindlichen Bindemittelschicht oder auch in mehreren der genannten Schichten enthalten sein. Es kann auch in einer Bildempfangsschicht enthalten sein, die sich auf dem gleichen Schichtträger befindet wie die lichtempfindlichen Schichten und mit jenen zusammen Bestandteil eines integralen Aufzeichnungsmaterials bildet. Desweiteren kann das TEDM auch in einer Bildempfangsschicht eines separaten Bildempfangsmaterials enthalten sein, sofern nur während der Wärmebehandlung ein Kontakt mit den lichtempfindlichen Schichten des wärmeentwickelbaren fotografischen Aufzeichnungsmaterials hergestellt wird.

Schließlich kann das erfindungsgemäße TEDM auch in dispergierter Form in einem Hilfsblatt enthalten sein, das mit dem lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterial in Kontakt gebracht und mit ihm zusammen einer Wärmebehandlung unterworfen wird. Ein entsprechendes Verfahren ist beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung P 35 23 361.3 beschrieben.

Das erfindungsgemäße TEDM kann auch, ohne daß dies den Rahmen der Erfindung sprengt, in Kombination mit einem oder mehreren der sogenannten thermischen Lösungsmittel des Standes der Technik verwendet werden, wie sie beispielsweise in DE-A-33 39 810, EP-A-0 119 615 und EP-A-0 122 512 beschrieben sind.

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 Silberhalogenidentwicklung 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 Farb abspaltern 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 beschreiben 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 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 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 Bildempfangsschicht 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

34,0 g $AgNO_3$, gelöst in 400 ml 45°C warmem Wasser, wurden innerhalb von 2 min zu einer 45°C warmen Lösung von 4,0 g Gelatine in 2000 ml Wasser, die 26,0 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 40 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 10 ml 1 %iger wäßriger Phenollösung versetzt und durch Zugabe von Wasser auf ein Endgewicht von 870 g gebracht.

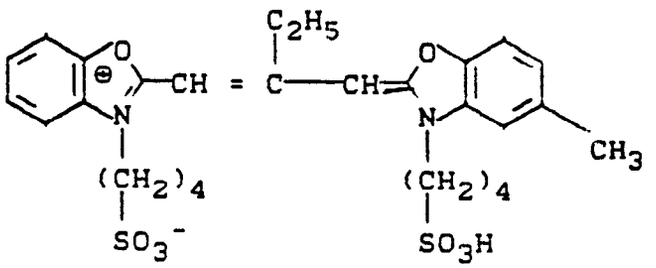
Emulsion 2

102,0 g $AgNO_3$ gelöst in 600 ml Wasser wurden innerhalb von 10 min zu einer 50°C warmen Lösung von 120,0 g Gelatine, 271,1 g KBr und 4,98 g KI in 6000 ml H_2O zudosiert. Anschließend wurde 20 min bei 50°C nachgerührt und dann auf 35°C gekühlt, 120 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 3510 g.

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

Es wurde folgender Spektralsensibilisator verwendet.

Grünsensibilisator:



Beispiel 2

Herstellung der Dispergate

Dispergat 1 (Farbabspalter M-1)

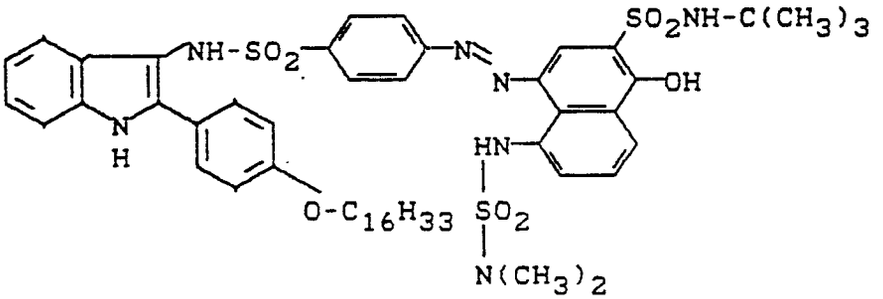
50,0 g Farbabspalter M-1 wurde in 25 g Diethyllaurylamid und 150 ml Ethylacetat gelöst und in Gegenwart vonn 2,6 g Natriumdodecylbenzolsulfonat in 330 g 10 %iger wäßriger Gelatinelösung fein dispergiert; anschließend wurde das Hilfslösungsmittel in einer Unterdruckapparatur mit entspanntem Wasserdampf entfernt: Ausbeute: 834 g Dispergat 1.

Dispergat 2 (Hilfsentwicklervorläuferverbindung)

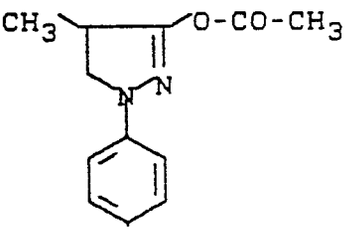
62 g Hilfsentwicklervorläuferverbindung wurden in 120 g Diethyllaurylamid und 150 ml Ethylacetat gelöst und in Gegenwart von 3,5 g Natriumdodecylbenzolsulfonat in 612 g 10 %iger wäßriger Gelatinelösung dispergiert; anschließend wurde wie bei Dispergat 1 das Hilfslösungsmittel entfernt. Ausbeute: 997 g Dispergat 2.

Es wurden folgende Verbindungen verwendet:

Farbabspalter M-1



Hilfsentwicklervorläuferverbindung



Beispiel 3

Bildempfangsteil A

Der Bildempfangsteil eines fotografischen Aufzeichnungsmaterials für das Farbdiffusionsübertragungsverfahren wurde dadurch hergestellt, daß auf barytiertes Papier als Schichtträger folgende Schichten nacheinander aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich dabei jeweils auf 1 m².

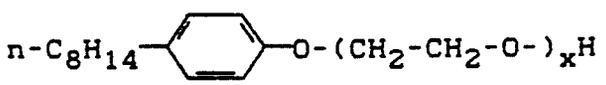
1. Eine Beizschicht mit 2 g Polyurethanbeize aus 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und N-Ethyldiethanolamin, quaterniert mit Epichlorhydrin gemäß DE-A-26 31 521, Beispiel 1, und 2 g Gelatine.
2. Eine Schicht aus 0,6 g Gelatine und 0,6 g Natriumalginat, der ein Härtungsmittel zugesetzt war.

Beispiel 4

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

Probe 1 (erfindungsgemäß)

91,2 g Emulsion 1 werden bei 40° C aufgeschmolzen und mit 8,0 ml 4 %iger wäßriger Lösung von Triton® 100 X versetzt.



x = 9 bis 10
Triton X 100
Hersteller: Rohm + Haas Company, Philadelphia

Dann wurden 34,4 g Dispergat 1 (Farbabspalter M-1) sowie 13,4 g Dispergat 2 - (Hilfsentwicklervorläuferverbindung) und 32,2 g 20 %iger Gelatine, sowie 64,0 g Emulsion 2, grünsensibilisiert der Reihe nach zugefügt und nacheinander aufgeschmolzen. 6,4 g Guanidintrichloracetat, gelöst in 60 ml Wasser sowie 3,2 g der Verbindung 15, gelöst in 7,2 g Wasser wurden abschließend zugesetzt. Die Lösung wurde mit einer Naßschichtdicke von 50 µm auf einen Schichtträger aus Polyethylenterephthalat aufgetragen und mit einer ein Härtungsmittel enthalteenden 1%igen wäßrigen Gelatinelösung (Naßschichtdicke 60 µm) überschichtet und getrocknet.

Probe 2 (erfindungsgemäß)

Herstellung wie Probe 1 jedoch unter Verwendung von 3,2 g der Verbindung 1

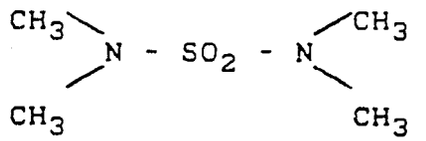
Probe 3Vergleich (nicht erfindungsgemäß)

Herstellung wie Probe 1 jedoch unter Ersatz von Verbindung 1 durch 3,2 g Wasser.

Probe 4 Vergleich (nicht erfindungsgemäß)

Herstellung wie Probe 1, jedoch unter Ersatz von Verbindung 1 durch 3,2 g der Vergleichsverbindung V

V



V: = "thermal solvent" aus DE-A-33 39 810
(Typ Sulfamid, dipolar aprotisch)

Beispiel 5

Die nach Beispiel 4 hergestellten Proben wurden 5 s mit einer Wofraumlampe durch ein transparentes Gelbfilter mit einer Dichte von 1,25 mit 1000 Lux belichtet. Anschließend wurden die Proben zur Entwicklung trocken auf 110°C erhitzt (die Entwicklungszeit ist aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich). Dann wurden die Proben 10 s in Wasser gequollen und mit dem Bildempfangsblatt (aus Beispiel 3), das in Wasser 30 -60 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 ersichtlich.

Tabelle 1

	Entwicklungs-zeit	Farbdichte Dmin	Dmax
Probe 1	30	0,20	1,27
" 1	40	0,21	1,45
" 1	50	0,23	1,67
" 1	60	0,25	1,85
" 2	50	0,22	1,64
" 3	50	0,10	0,27
" 3	60	0,11	0,30
" 3	240	0,41	1,51
" 3	480	1,59	1,73
" 4	50	0,19	0,89
" 4	50	0,23	1,23

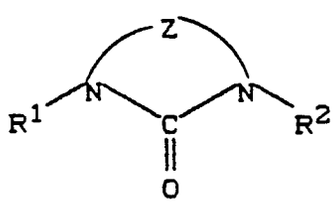
Tabelle 1 zeigt sehr deutlich die starke Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Entwicklungsbeschleunigende Substanzen.

Der Vergleich der Proben 1 und 2 mit Probe 4 zeigt eine deutlich verbesserte Dmin/Dmax-Relation und damit eine deutlich höhere fotografische Aktivität in Bezug auf Dmax-Entwicklung (das entspricht einer deutlichen Erhöhung der relativen fotografischen Empfindlichkeit), ohne daß Dmin über Gebühr ansteigt.

Damit sind die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen vom dipolar aprotischen Typ den thermischen Lösungsmitteln des Standes der Technik durch verbesserte fotografischen Eigenschaften deutlich überlegen.

Ansprüche

1. Wärmeentwicklungsverfahren zur Herstellung farbiger Bilder, bei dem ein bildmäßig belichtetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer auf einem Schichtträger angeordneten Bindemittelschicht, die lichtempfindliches Silberhalogenid, gegebenenfalls in Kombination mit einem im wesentlichen nicht lichtempfindlichen Silbersalz, und mindestens eines nicht diffundierende farbgebende Verbindung enthält, die als Folge der Entwicklung einen diffusionsfähigen Farbstoff freizusetzen vermag, durch Wärmebehandlung in Gegenwart eines thermischen Entwicklungs-und Diffusionsförderungsmittels entwickelt wird, wobei der aus der nicht diffundierenden farbegebenden Verbindung bildmäßig freigesetzte Farbstoff in eine durch diffusionsfähige Farbstoffe anfärbbare Bildempfangsschicht übertragen wird, dadurch gekennzeichnet, daß das thermische Entwicklungs-und Diffusionsförderungsmittel der folgenden Formel I entspricht:



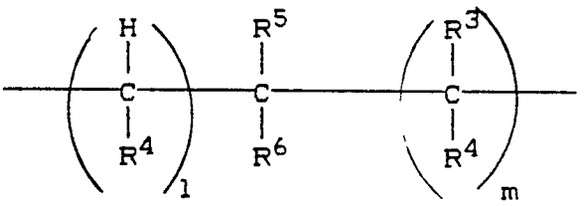
(I)

worin bedeuten:
R^1, R^2 Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl oder Acyl; und
Z einen Rest zur Vervollständigung eines gesättigten heterocyclischen Ringes mit 5 bis 11 Ringgliedern.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet; daß in der allgemeinen Formel Z eine Alkylengruppe mit mindestens 2 C-Atomen bedeutet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel Z eine gegebenenfalls verzweigte Alkylengruppe bedeutet, die mit der Harnstoffgruppierung einen 5-bis 7-gliedrigen Ring bildet.

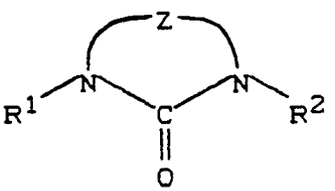
4. Verfahren anch Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Z für eine Alkylengruppe der Struktur



steht, worin bedeuten
R^3, R^4, R^5, R^6 (unabhängig voneinander) Wasserstoff oder Alkyl mit bis zu 6 C-Atomen;
l und m 0, 1 oder 2, wobei jedoch l und m nicht gleichzeitig 0 sein können.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das thermische Entwicklungs-und Diffusionsförderungsmittel in dem farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial und/oder in einem separaten Bildempfangsmaterial, das sich während der Wärmebehandlung mit dem farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial im Kontakt befindet, enthalten ist.

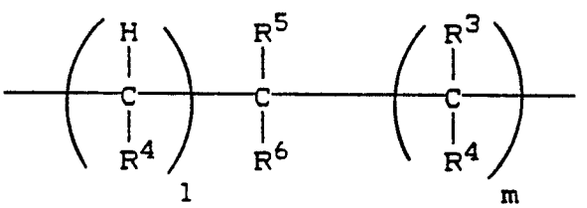
6. Durch Wärmebehandlung entwickelbares farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer auf einem Schichtträger angeordneten Bindemittelschicht, die lichtempfindliches Silberhalogenid, gegebenenfalls in Kombination mit einem im wesentlichen nicht lichtempfindliches Silbersalz, mindestens eine nichtdiffundierende farbgebende Verbindung, die als Folge der Entwicklung durch Wärmebehandlung einen diffusionsfähigen Farbstoff freizusetzen vermag, und mindestens ein thermisches Entwicklungs-und Diffusionsförderungsmittel enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das thermishce Entwicklungs-und Diffusionsförderungsmittel der folgenden Formel I entspricht:



(I)

worin bedeuten:
R^1, R^2 Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl oder Acyl; und
Z eine Alkylengruppe mit mindestens 2 C-Atomen.

7. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als thermisches Entwicklungs-und Diffusionsförderungsmittel eine Verbindung der in Anspruch 6 angegebene Formel enthält, in der Z für eine Alkylengruppe der Struktur



steht, worin bedeuten
R^3, R^4, R^5 und R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl mit bis zu 6 C-Atomen;
l und m 0, 1 oder 2, wobei jedoch l und m nicht gleichzeitig 0 sein können.

8. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es in mindestens einer seiner Schichten N,N'-Dimethyl-ethylenharnstoff oder N,N'-Dimethylpropylenharnstoff enthält.