



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 226 953

A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86117222.9

(51) Int.Cl.: G 03 C 1/04

(22) Anmelddatag: 10.12.86

G 03 C 1/02

//C08F220/36

(30) Priorität: 21.12.85 DE 3545607

(71) Anmelder: Agfa-Gevaert AG

Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.07.87 Patentblatt 87/27

(72) Erfinder: Helling, Günter, Dr.
In der Hildscheid 16

D-5068 Odenthal-Glöbusch(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

(72) Erfinder: Peters, Manfred, Dr.
Gutenbergstrasse 25
D-5090 Leverkusen(DE)

(54) Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial.

(57) In farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien können Farbbilder mit verbesserter Dmin/Dmax-Relation erhalten werden, wenn den Silberhalogenidemulsionsschichten, denen farbgebende Verbindungen zugeordnet sind, und/oder benachbarten nicht lichtempfindlichen Schichten ein Polymer mit wiederkehrenden Struktureinheiten eines polymerisierten Monomers, das wenigstens eine Urethan- und/oder eine Harnstoffgruppierung enthält, als zusätzliches Bindemittel zugesetzt wird.

EP 0 226 953 A2

0226953
86117222.9

AGFA-GEVAERT

5 Aktiengesellschaft
Patentabteilung

D 5090 Leverkusen 1
Hs/Kü-c

10

Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial

- 15 Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer auf einem Schichtträger aufgetragenen lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionschicht und mindestens einer der Silberhalogenidemulsionschicht zugeordneten nichtdiffundierenden farbgebenden Verbindung, wobei die Silberhalogenidemulsionsschicht oder eine benachbarte Bindemittelschicht ein synthetisches Polymer als zusätzliches Bindemittel enthält.
- 20

Bei farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien ist man stets mit der Aufgabe konfrontiert, aus den vorhandenen farbgebenden Verbindungen Farbbilder mit möglichst hoher Farbdichte zu erzielen. Ein Fortschritt in dieser Beziehung würde es erlauben, die Menge der eingesetzten farbgebenden Verbindung und/oder die Menge des eingesetzten Silberhalogenids zu reduzieren, was wegen der damit verbundenen geringeren Schichtbelastung bzw. der dadurch ermöglichten geringeren Schichtdicke hinsichtlich optischer und mechanischer Eigenschaften (z.B. Schärfe,

35

A-G 5097-EP

- 5 Flexibilität) von Vorteil wäre. Ein weiterer Vorteil wäre
beispielsweise eine kürzere erforderliche Verarbeitungs-
zeit oder eine Verarbeitung unter schonenderen Bedin-
gungen.
- 10 In besonderem Maße gilt dies beispielsweise für wärmeent-
wickelbare farbfotografische (farbfotothermografische)
Aufzeichnungsmaterialien. Es ist bekannt, mittels
geeigneter farbfotografischer Aufzeichnungsmaterialien
farbige Bilder durch Wärmebehandlung herzustellen. Als
15 fargebende 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
20 (Farbabspalter). Die besondere Eignung solcher Farbab-
spalter beruht auf dem Umstand, daß die bildmäßig frei-
gesetzten Farbstoffe auf besondere Bildempfangsschichten
übertragen werden können unter Bildung eines brillanten
Farbbildes, das nicht von störendem Bildsilber oder
25 Silberhalogenid überlagert ist und dementsprechend keiner
Nachbehandlung bedarf. Durch Kombination des Wärmeent-
wicklungsverfahrens mit dem Farbdiffusionsverfahren ergibt
sich somit ein vorteilhaftes Schnellverfahren zur Herstel-
lung farbiger Bilder. Ein hierfür geeignetes Aufzeich-
nungsmedium ist beispielsweise beschrieben in DE-AS-
30 32 15 485.

Nach dieser Veröffentlichung wird ein Aufzeichnungs-
material mit einer Schicht, die in einem hydroben Binde-

mittel eine Kombination aus Silberhalogenid, Silber-
5 benzotriazolat, einem Farbabspalter und Guanidintrichlor-
acetat (Basenspender) enthält, bildmäßig belichtet und
anschließend in Kontakt mit einem Bildempfangsblatt einer
Wärmebehandlung unterworfen, wobei der bilmäßig freige-
setzte Farbstoff auf das Bildempfangsblatt übertragen
10 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 Farbab-
15 spalter zugeordnet enthält, der einen Farbstoff einer
anderen Farbe freisetzt, meist einer Farbe, die komple-
mentär ist zu der Farbe des Lichtes, für die das betref-
fende Silberhalogenid eine überwiegende Empfindlichkeit
aufweist. Solche Zuordnungen können in verschiedenen
20 Schichten übereinander angeordnet sein.

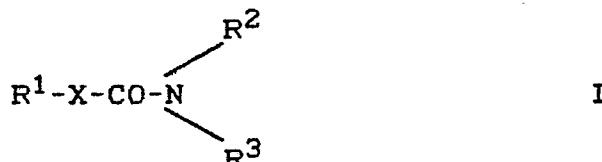
Die mit dem bekannten durch Wärmebehandlung entwickelbaren
farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial erhaltenen Farb-
bilder weisen ziemlich geringe maximale Farbdichten und
25 hohe Schleier auf. Auch lässt das Aufzeichnungsmaterial
hinsichtlich der Empfindlichkeit noch zu wünschen übrig.

Der Anmeldung liegt daher die Aufgabe zugrunde ein farb-
fotografisches Aufzeichnungsmaterial anzugeben, das hin-
30 sichtlich der Dmin/Dmax-Relation und hinsichtlich der
Empfindlichkeit weiter verbessert ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer auf einem Schichtträger aufgetragenen lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und mindestens einer der Silberhalogenidemulsionsschicht zugeordneten nichtdiffundierenden fargebenden Verbindung, das mindestens eine Bindemittelschicht aufweist, die entweder eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht ist oder zu einer solchen Schicht benachbart ist und die ein Homopolymer mit wiederkehrenden Einheiten eines polymerisierten Monomers M enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer M wenigstens eine Urethan- und/oder eine Harnstoffgruppierung enthält und daß das Copolymer außer den wiederkehrenden Einheiten des polymerisierten Monomers M wiederkehrende Einheiten mindestens eines weiteren mit dem Monomer M copolymerisierbaren Monomers C enthält, das in polymerisierter Form unter den fotografischen Verarbeitungsbedingungen nicht zur Farbbildung befähigt ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform entspricht das Monomer M wenigstens einer der folgenden Formeln I bis III

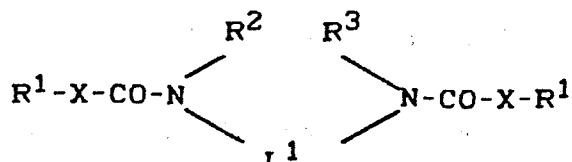
25



30

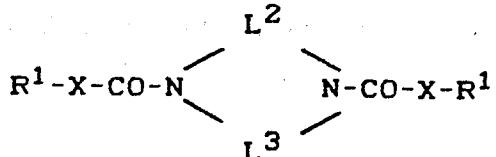
35

5



II

10



III

worin

15

X -O-, -NR⁴- bedeuten und worin

R¹ bis R⁴ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff,
Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen, Cycloalkyl,
Aryl, Aralkyl oder einen heterocyclischen Rest

20

bedeuten, wobei

R² und R³ oder R² und R⁴ und/oder R³ und R⁴
zusammen den Rest zur Bildung einer heterocyclischen Gruppe bedeuten können, und wobei mindestens einer der Reste R¹, R², R³ und R⁴ eine ethylenisch ungesättigte copolymerisierbare Gruppe enthält;

L¹

Alkylen, Arylen, oder Aralkylen mit maximal 18 C-Atomen bedeutet und

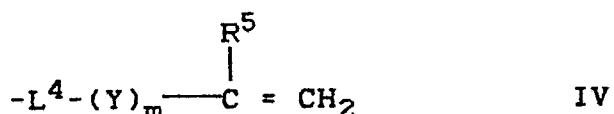
30

35

5 L^2, L^3 gleich oder verschieden sind und Alkylen mit
maximal 10 C-Atomen bedeutet.

10 Die durch R^1 bis R^4 dargestellten Alkyl-, Cycloalkyl-,
Aryl-, Aralkyl und heterocyclischen Reste wie auch die
durch L^1, L^2 und L^3 dargestellten Alkylen, Arylen und
Aralkylenreste können gegebenenfalls weiter substituiert
sein.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Rest R^1 bis
 R^4 , der eine ethylenisch ungesättigte Gruppe enthält,
durch folgende Formel gekennzeichnet



20 worin

25 L^4 ein übliches organisches Bindeglied, insbeson-
dere einen gegebenenfalls substituierten Alky-
len-, Arylen- oder Aralkylenrest mit maximal 18
C-Atomen bedeutet,

30 Y ein zweiwertiges Bindeglied mit mindestens einem
Heteroatom, insbesondere $-O-CO-$, $-CO-O-$,
 $-NR^6-CO-$ oder $-CO-NR^6-$ ist,

35 m 0 oder 1 ist,

R^5 Wasserstoff, Alkyl, insbesondere mit 1 bis 4
C-Atomen oder Halogen, insbesondere Chlor ist
und worin

R⁶ Wasserstoff, Alkyl, insbesondere mit 1 bis 4
5 C-Atomen ist.

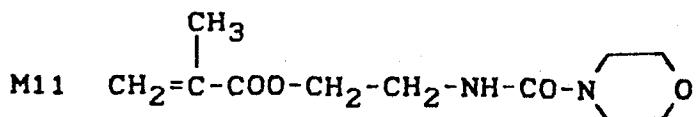
Substituenten für die durch R¹ bis R⁴ dargestellten Alkyl-,
Aralkyl- oder Arylgruppen oder die durch L¹ bis L⁴ darge-
stellten Alkylen-, Aralkyl- oder Phenylengruppen umfassen
10 Aryl (beispielsweise eine Phenylgruppe), Nitro, Hydroxy,
Cyano, Sulfo, Alkoxy (beispielsweise eine Methoxygruppe),
Aryloxy (beispielsweise eine Phenoxygruppe, Acyloxy (bei-
spielsweise eine Acetoxygruppe), Acylamino (beispiels-
weise eine Acetylaminogruppe), Sulfonamido (beispielsweise
15 eine Methansulfonamidogruppe), eine Sulfamoyl (beispiels-
weise eine Methylsulfamoylgruppe), Halogen (beispielsweise
ein Fluoratom, ein Chloratom, ein Bromatom), Carboxy,
Carbamoyl (beispielsweise eine Methylcarbamoylgruppe),
Alkoxycarbonyl (beispielsweise eine Methoxycarbonylgrup-
20 pe) und Sulfonyl (beispielsweise eine Methylsulfonyl-
gruppe). Wenn zwei oder mehrere Substituenten vorhanden
sind, können sie gleich oder verschieden sein.

Das Monomer M ist vorzugsweise frei von Gruppen, die unter
25 den fotografischen Verarbeitungsbedingungen zur Farb-
bildung, insbesondere zur Bildung diffusionsfähiger
Farbstoffe befähigt sind.

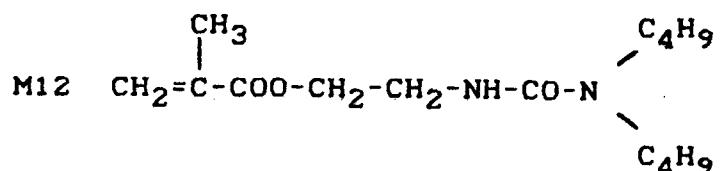
Beispiele für Monomere M sind im folgenden aufgeführt.
30

- 5 M1 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$
- 10 M2 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
- 10 M3 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_7$
- 15 M4 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{C}_4\text{H}_9$
- 20 M5 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$
- 20 M6 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CH}_3 \end{array}$
- 25 M7 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2 \end{array}$
- 25 M8 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NH}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$
- 30 M9 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
- 35 M10 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{(CH}_2)_6-\text{Cl}$

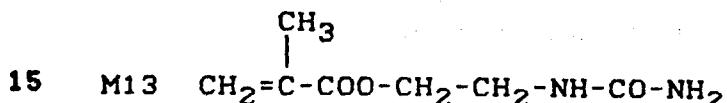
5



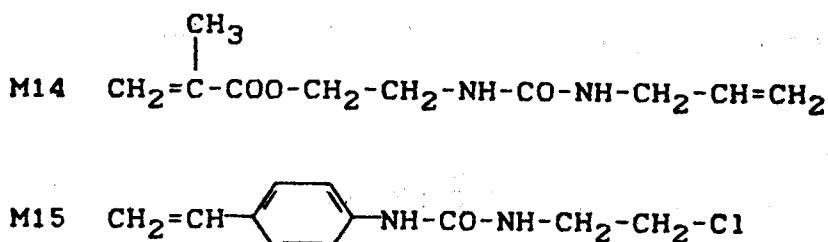
10



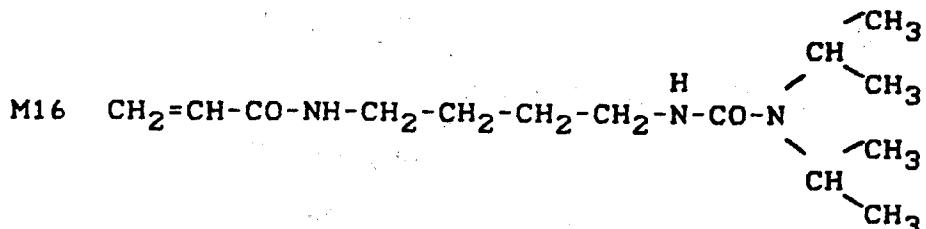
15



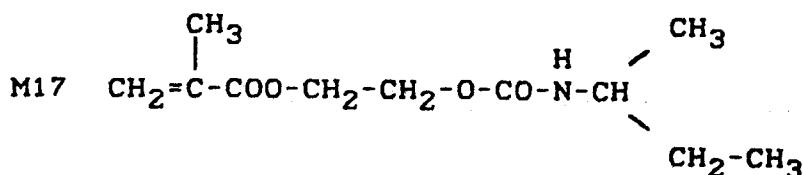
20



25

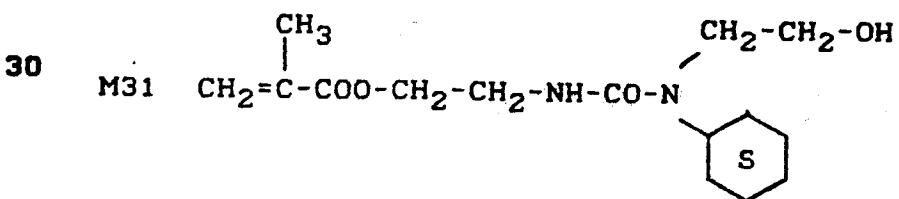
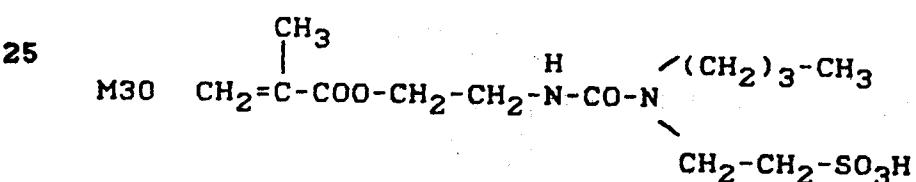
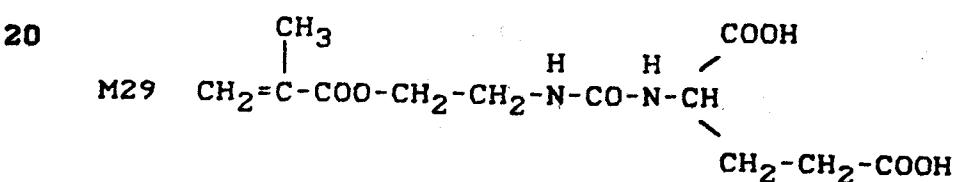
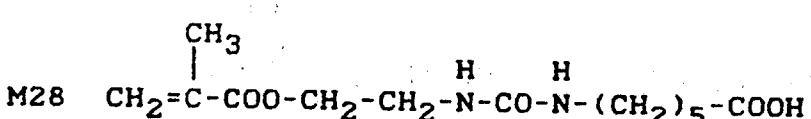
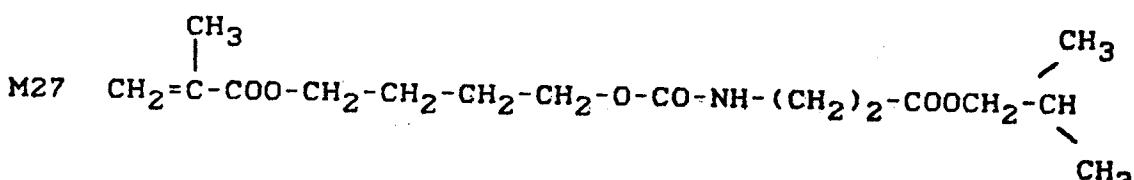
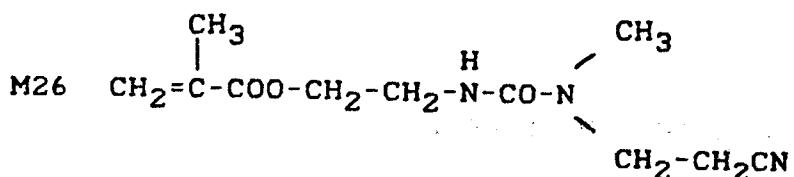
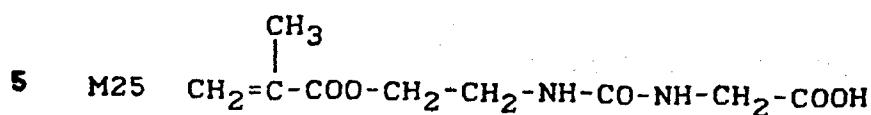


30



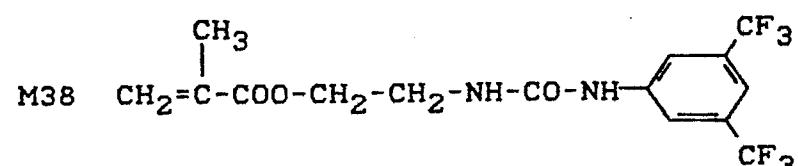
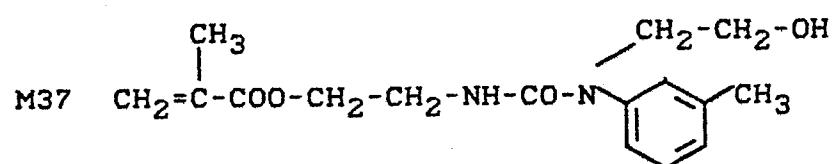
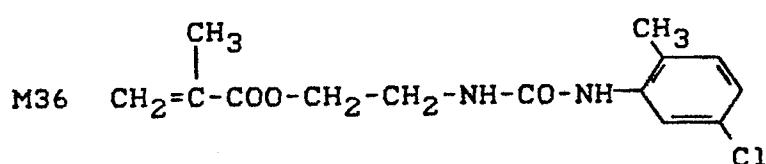
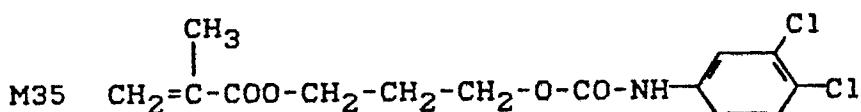
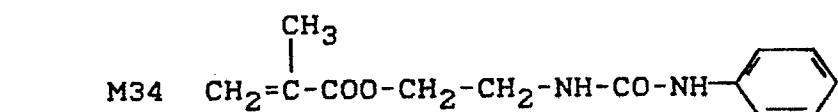
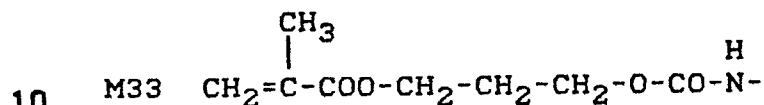
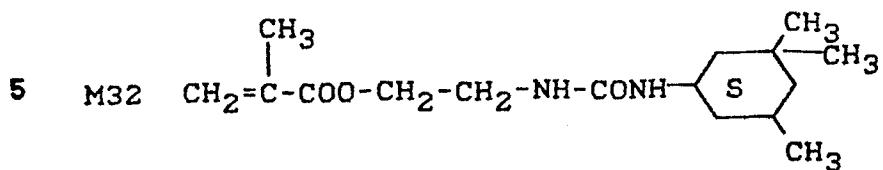
35

- 5 M18 $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{O}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
- 10 M19 $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{O}}-\text{CH}_3$
- 15 M20 $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_8$
- 20 M21 $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$
- 25 M22 $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NH}-\text{(CH}_2)_3-\overset{\text{O}}{\text{O}}-\text{(CH}_2)_3-\text{CH}_3$
- 30 M23 $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{N}}} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$
- 35 M24 $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}-\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} \quad \begin{array}{c} \text{OH} \end{array}$

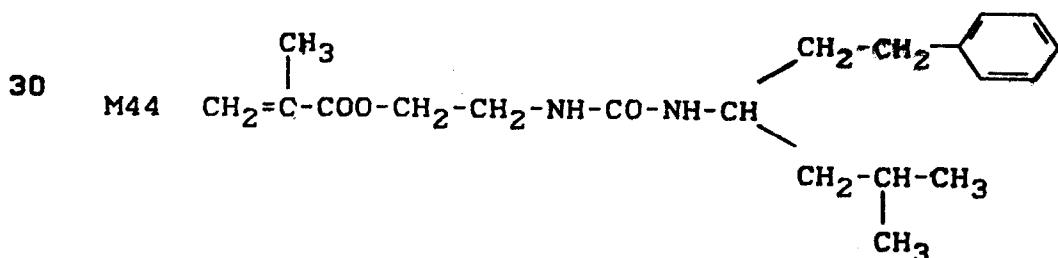
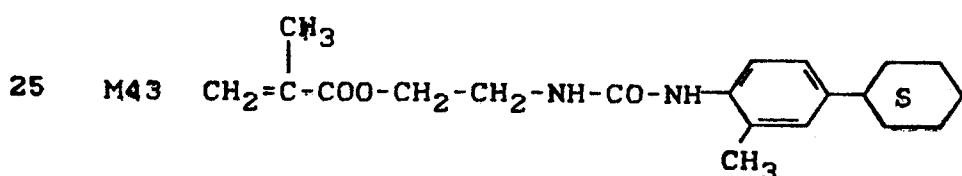
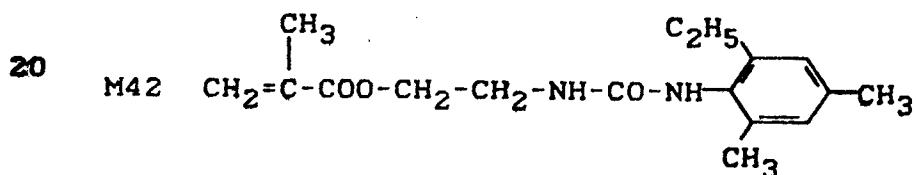
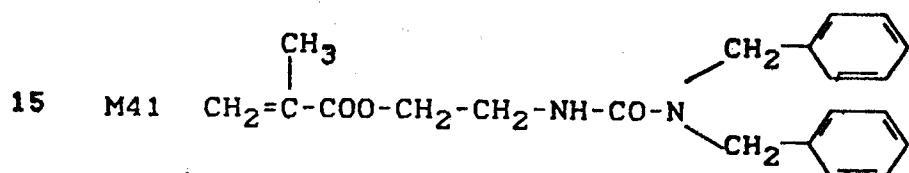
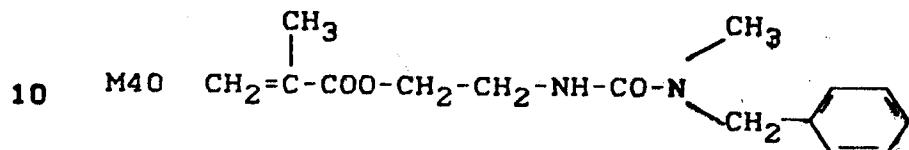
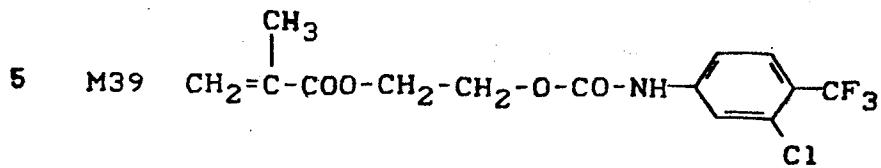


35

A-G 5097

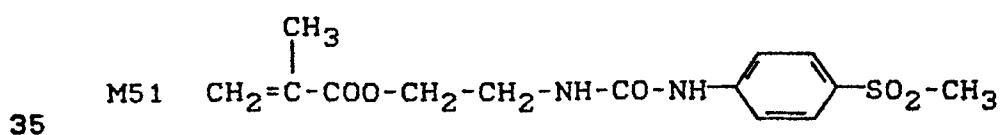
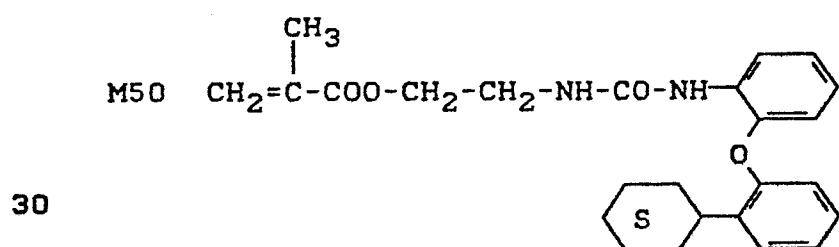
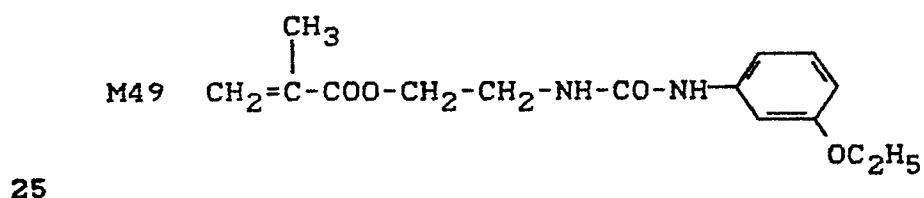
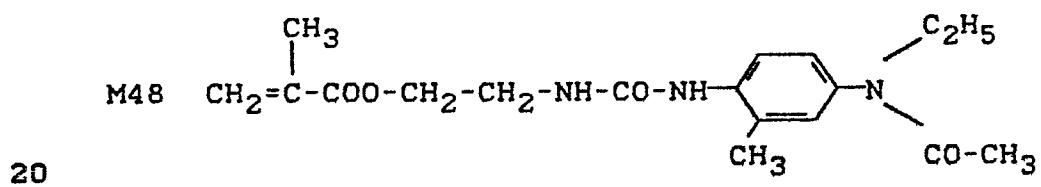
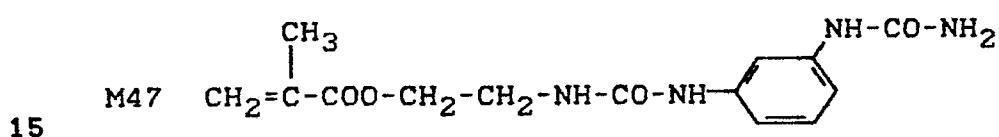
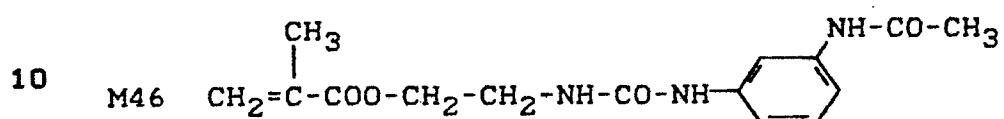
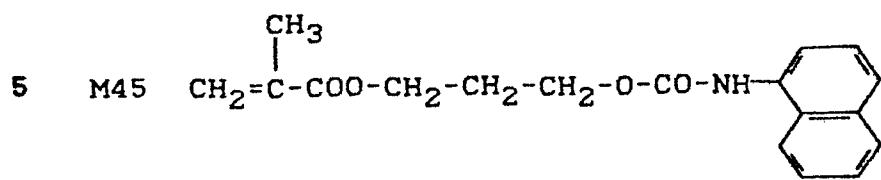


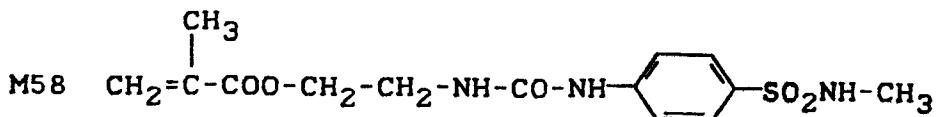
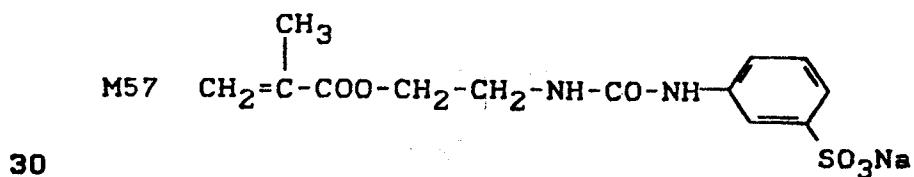
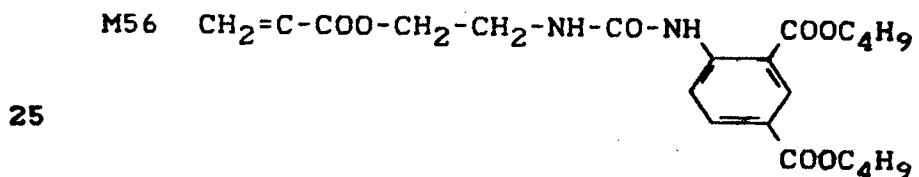
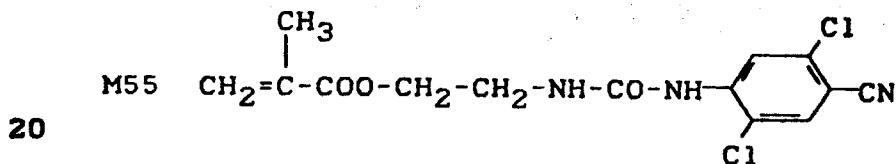
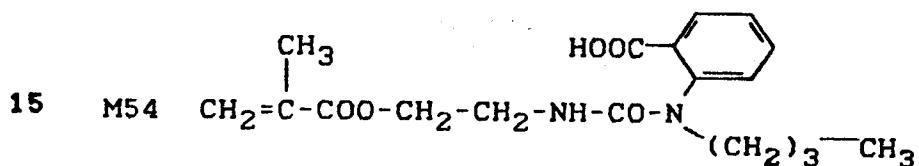
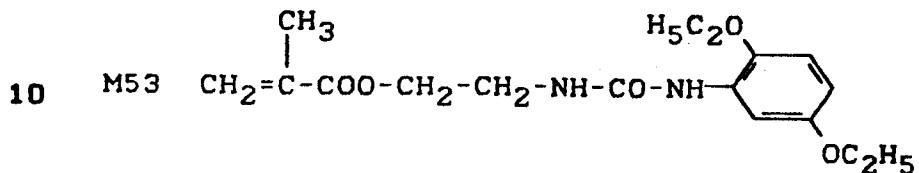
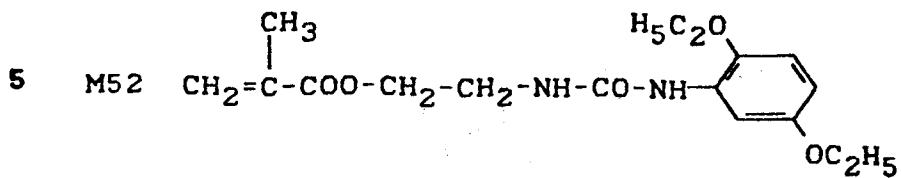
35



35

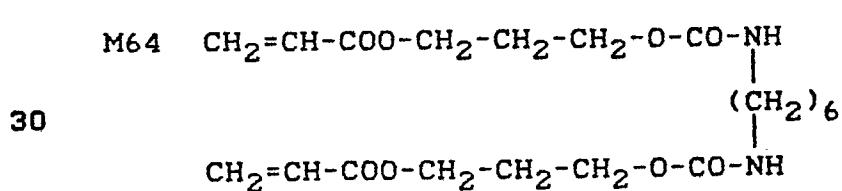
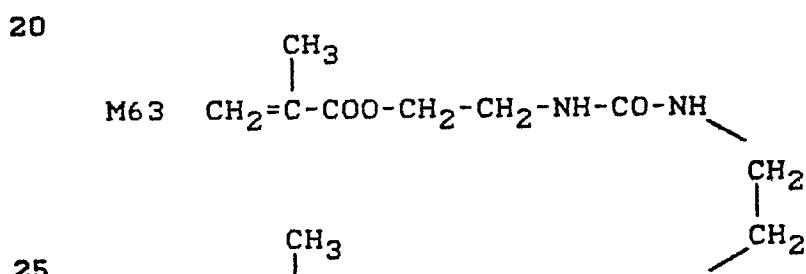
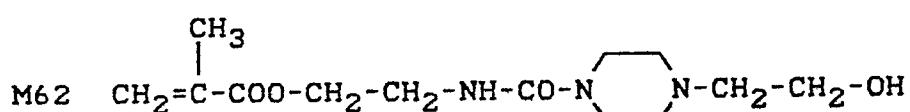
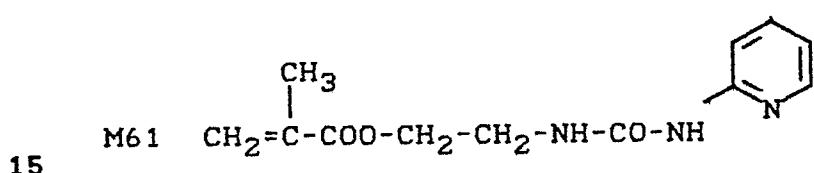
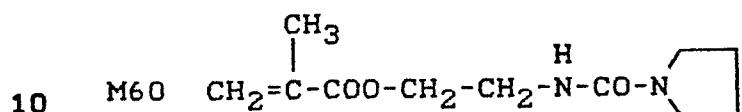
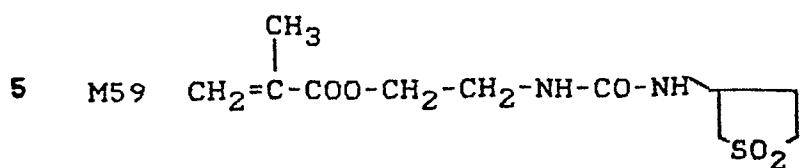
A-G 5097

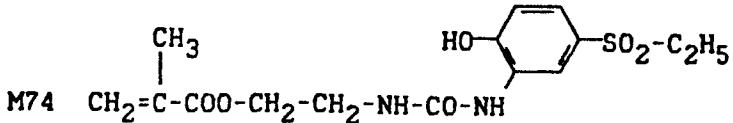
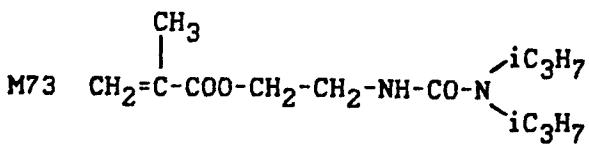
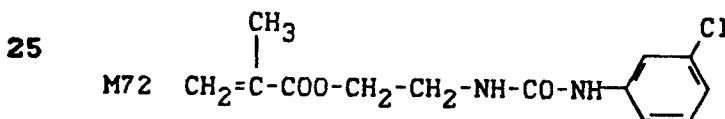
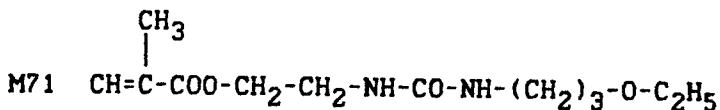
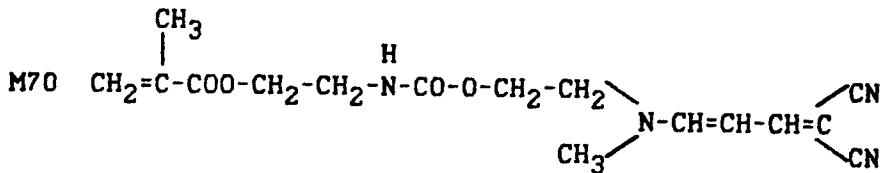
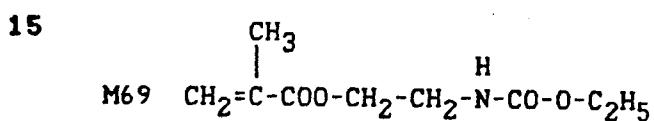
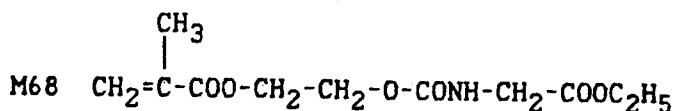
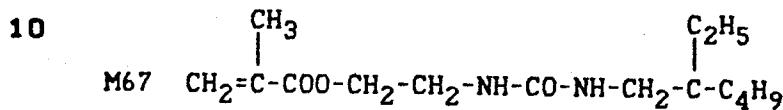
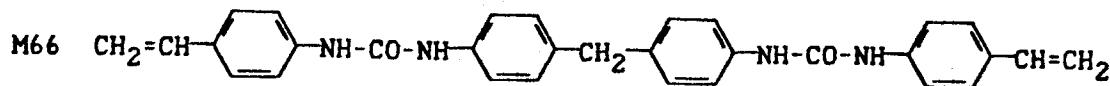
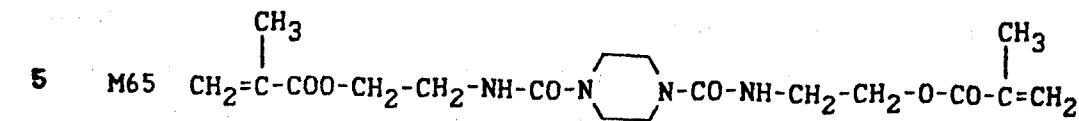




35

A-G 5097





35 Bei den mit "S" gekennzeichneten Ringen handelt es sich um gesättigte Ringe.

Die Herstellung der Monomeren M kann beispielsweise durch
5 Reaktion eines Isocyanatgruppen enthaltenden Monomers mit
einer Amino- bzw. Hydroxylgruppen enthaltenden Verbindung
erfolgen. Eine andere Möglichkeit ist die Umsetzung von
Monomeren, die eine Aminogruppe enthalten, mit einem
Chlorameisensäureester. Weiterhin besteht aber auch die
10 Möglichkeit von einer Verbindung auszugehen, die bereits
eine Harnstoff- oder Urethangruppe enthält, und diese mit
einem reaktiven Monomeren umzusetzen.

Im folgenden Schema sind einige Synthesereaktionen skizziert für einige der angegebenen Monomere:

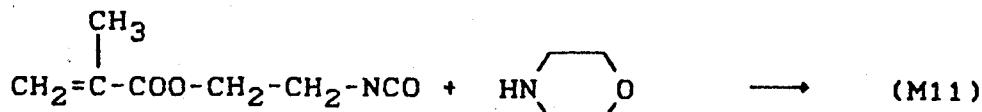
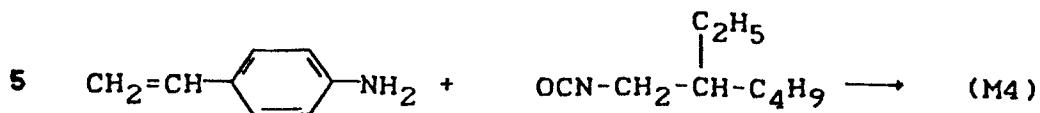
20

25

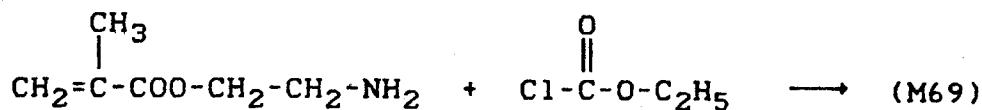
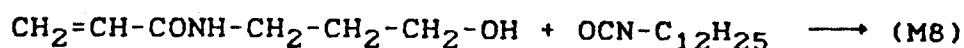
30

35

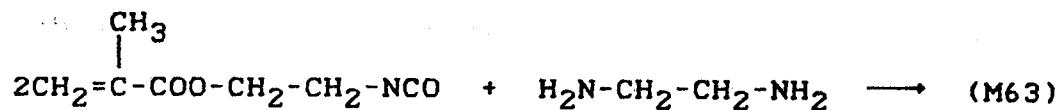
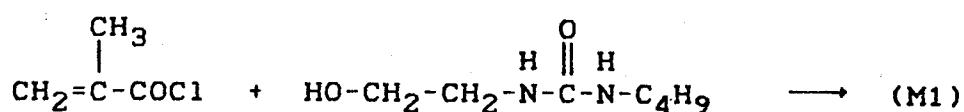
A-G 5097



10



15



20

Die Synthese von M1 und M70 als Beispiele für ein Harnstoff bzw. ein Urethanmonomer ist im folgenden beschrieben.

25

Monomer M1

7,3 g n-Butylamin werden in 20 ml i-Octan gelöst und auf 0°C gekühlt. 14,1 g Isocyanatoethylmethacrylat werden bei 30 0-5°C langsam zugetropft. Anschließend wird mit 20 ml i-Octan verdünnt und 15 Minuten weitergerührt. Das ausgefallende Produkt wird abgesaugt und mit i-Octan gewaschen und getrocknet.

35

Ausbeute 80 %

Schmelzpunkt 59°C

A-G 5097

Monomer M70

5

36 g 3-(N-Methyl-N-2-hydroxethyl)-aminoallylidenmalonitril werden mit 31 g Isocyanato-ethyl-methacrylat in 250 ml Essigester unter Zsatz von 1 g 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan und 0,5 g Jonol (2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol) 3

- 10 Stunden bei 25-30°C gerührt und danach über Nacht stehen gelassen. Die Lösung wird im Vakuum eingeengt, der gelbliche Rückstand in 70 ml Methanol unter Zusatz von 0,5 g Jonol bei 30°C gelöst und danach auf 0°C abgekühlt. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet. Es werden 34 g eines gelblichen Produktes vom Schmelzpunkt 73-74°C erhalten.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren enthalten neben den wiederkehrenden Einheiten aus dem Monomer M wiederkehrende Einheiten mindestens eines weiteren copolymerisierten Monomers C. Beispiele für derartige Comonomere C umfassen Ester und Amide, von Acrylsäure und deren Derivaten z.B. von Acrylsäure, α -Chloracrylsäure, Methacrylsäure), (beispielsweise Acrylamid, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, 25 Ethylmethacrylat, n-Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, n-Hexylacrylat, Octylmethacrylat, Laurylmethacrylat und Methylenbisacrylamid), Vinylester (beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinyl-laurat), Acrylnitril, Methacrylnitril, aromatische Vinylverbindungen Styrol, Vinyltoluol, Divinylbenzol, Vinyl-acetophenon, Styrolsulfonsäure), Itaconsäure, Zitraconsäure,

- Crotonsäure, Vinylidenchlorid, ein Vinylalkylether
5 (beispielsweise Vinylethylether), Ester von Maleinsäure,
N-Vinyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-, 2-Vinyl- und 4-Vinyl-
pyridin.
- Die Molekulargewichte der erfindungsgemäßen Polymere
10 sind vorzugsweise größer als 5000, insbesondere größer als
20 000. Die obere Grenze ist unkritisch und kann, insbe-
sondere wenn als zusätzliches Comonomer C bi-oder
polyfunktionelle Monomere verwendet werden, Werte von über
10 Millionen erreichen.
- 15 Es ist besonders bevorzugt, von diesen Comonomeren C einen
Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure und/oder eine
aromatische Vinylverbindung zu verwenden.
- 20 Zwei oder mehrere der vorstehend beschriebenen Comonomere
C können miteinander verwendet werden. Beispielsweise ist
es möglich, eine Kombination von n-Butylacrylat und
Divinylbenzol, Styrol und Methylmethacrylat, Methylacrylat
und Methacrylsäure zu verwenden.
- 25 Das ethylenisch ungesättigte Comonomer C kann ausgewählt
werden derart, daß es sich günstig auf die physikalischen
Eigenschaften und/oder chemischen Eigenschaften des herzu-
stellenden Copolymers, beispielsweise die Löslichkeit,
30 Verträglichkeit mit einem Bindemittel wie Gelatine oder
anderen fotografischen Zusätzen wie farbgebenden Verbin-
dungen, Ultravioletstrahlen absorbierenden Mitteln,
- 35

Antioxidantien und dergleichen, sowie auf die Flexibilität
5 und die thermische Stabilität der Schichtzusammensetzungen
bzw. der farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien
auswirkt.

Beispiele für erfindungsgemäße Polymere sind im folgenden
10 abgegeben:

15

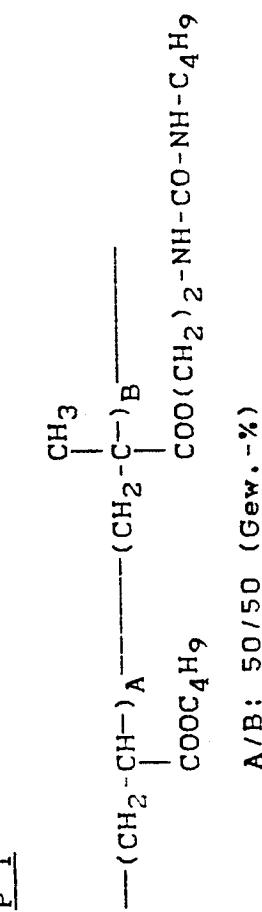
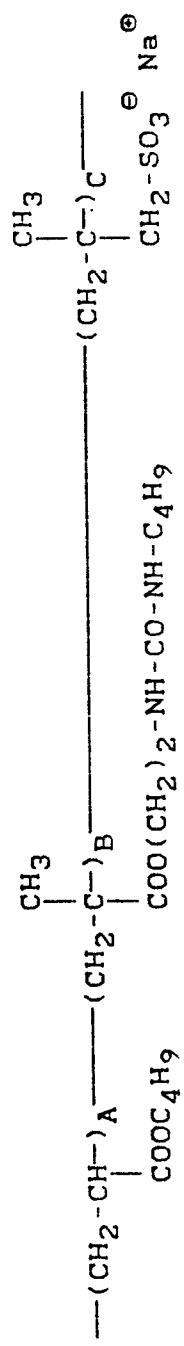
20

25

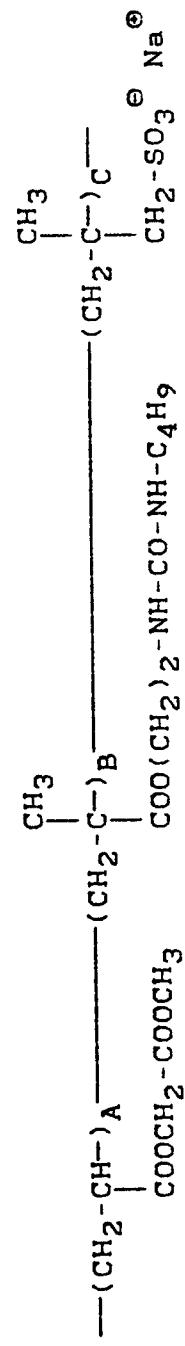
30

35

A-G 5097

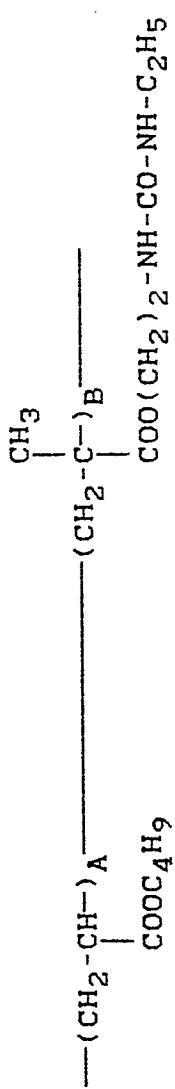
P_1P_2

A/B/C: 49/49/2 (Gew.-%)

P_3

A/B/C: 49/49/2 (Gew.-%)

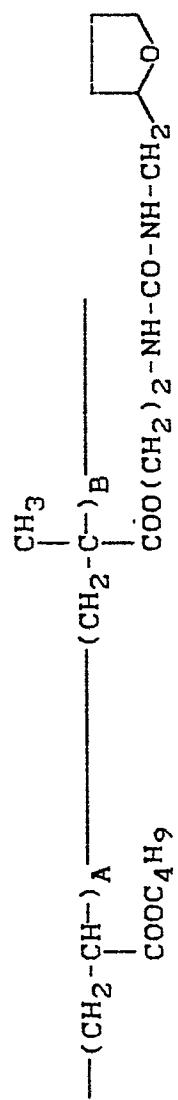
P 4



A/B: 50/50 (Gew.-%)

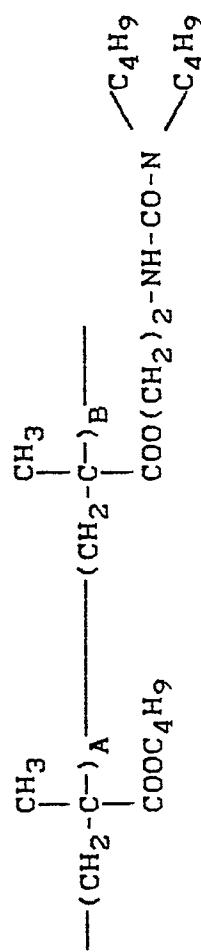
A-G 5097

57



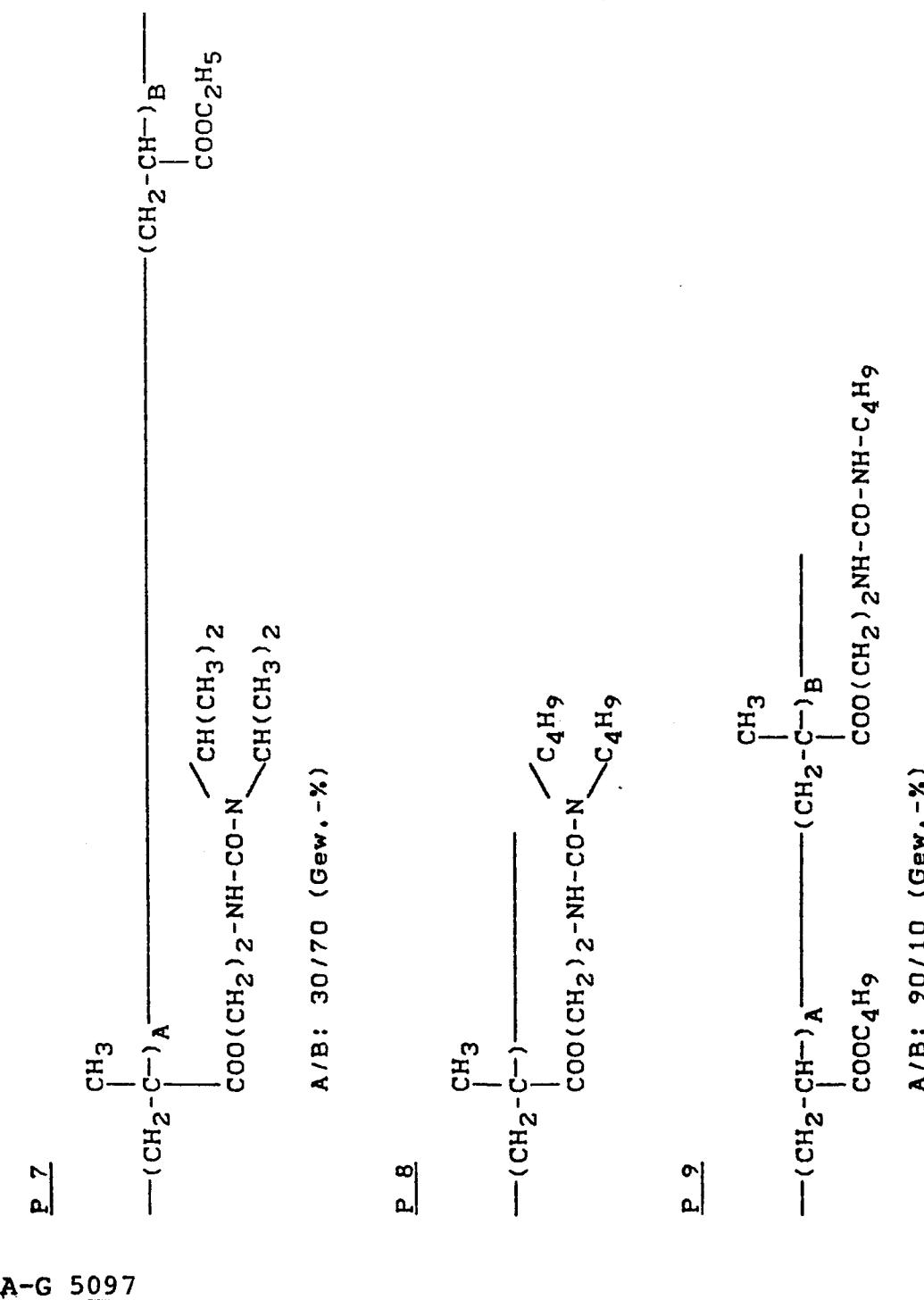
A/B: 60/40 (Gew.-%)

P 6



A/B: 65/35 (Gew.-%)

- 25 -



5 P 10

wie P 9, jedoch mit A/B: 70/30 (Gew.-%).

P 11

10

wie P 9, jedoch mit A/B: 30/70 (Gew.-%).

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Polymere als Polymerdispersion bzw. als
15 Polymerlatex eingesetzt.

Eine solche Polymerdispersion kann beispielsweise hergestellt werden nach einem Emulsionspolymerisationsverfahren oder durch Polymerisation in einem organischen Lösungsmittel und anschließendes Dispergieren des erhaltenen Latex oder der Lösung in Latexform in einer wäßrigen Lösung von Gelatine.
20

Die Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Monomeren wird im allgemeinen initiiert durch freie Radikale, die gebildet werden durch thermische Zersetzung eines chemischen Initiators, durch Einwirkung eines Reduktionsmittels auf eine oxidierende Verbindung (Redox-Initiator) oder durch physikalische Einwirkung, wie Bestrahlung mit
30 Ultravioletstrahlen oder anderen hochenergetischen Strahlungen, hohen Frequenzen, usw.

Beispiele für chemische Initiatoren umfassen ein Persulfat (beispielsweise Ammoniumpersulfat oder Kaliumpersulfat usw.), ein Peroxid (beispielsweise Wasserstoffperoxid,
35

5 Benzoylperoxid oder tert. Butylperoatoat usw.) und eine
Azonitrilverbindung (beispielsweise 4,4'-Azobis-4-cyano-
valeriansäure und Azobisisobutyronitril, usw.).

10 Beispiele für konventionelle Redox- Initiatoren umfassen
Wasserstoffperoxid-Eisen(II)-salz, Kaliumpersulfat, Natri-
ummetabisulfit und Cer IV-Salz-Alkohol, usw.

15 Beispiele für die Initiatoren und deren Funktionen werden
beschrieben von F.A. Bovey, in Emulsion Polymerisation,
Interscience Publishers Inc., New York, 1955, Seiten 59
bis 93.

20 Als Emulgator, der bei der Emulsionspolymerisation ver-
wendet werden kann, wird eine Verbindung mit oberflächen-
aktiver Wirkung verwendet. Bevorzugte Beispiele dafür
umfassen Seifen, Sulfonate, Sulfate, kationische Verbin-
dungen, amphotere Verbindungen und hochmolekulare Schutz-
kolloide. Spezielle Beispiele für die Emulgatoren und
deren Funktionen werden beschrieben in Belgische Chemische
Industrie, Bd. 28, Seiten 16 bis 20, 1963.

25 Ein bei der Herstellung des Polymers oder beim Disper-
gieren des Polymers in einer wäßrigen Gelatinelösung
gegebenenfalls verwendetes organische Lösungsmittel kann
vor dem Vergießen aus der Gießlösung entfernt werden.

30

35

Als Lösungsmittel kommen beispielsweise solche in Frage,
5 die ein gewisses Ausmaß an Wasserlöslichkeit aufweisen,
so daß sie leicht durch Waschen mit Wasser in einem
Gelatinenudelzustand entfernt werden können, und solche,
die durch Sprühtrocknen, Vakuum- oder Dampfspülen entfernt
werden können.

10 Beispiele solcher Lösungsmittel umfassen Ester (beispielsweise Ethylacetat), Ether, Ketone, halogenierte Kohlenwas-
serstoffe (beispielsweise Methylenchlorid, Trichlorethy-
len), Alkohole (beispielsweise Methanol, Ethanol, Butanol)
15 und Kombinationen davon.

Als lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionen für die
erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmate-
rialien eignen sich Emulsionen von Silberchlorid, Silber-
20 bromid oder Gemischen davon, evtl. mit einem Gehalt an
Silberiodid bis zu 40 mol-% in einem der üblicherweise
verwendeten hydrophilen Bindmittel. Als Bindemittel für
die fotografischen Schichten wird vorzugsweise Gelatine
verwendet. Diese kann jedoch ganz oder teilweise durch
25 andere natürliche oder synthetische Bindemittel ersetzt
werden.

Bei Ausbildung des erfindungsgemäßen Aufzeichnungs-
materials für das Wärmeentwicklungsverfahren kann dem
30 lichtempfindlichen Silberhalogenid ein im wesentlichen
nicht lichtempfindliches Silbersalz beigemischt sein. In
diesem Fall kann beispielsweise die Menge des licht-
empfindlichen Silberhalogenids in der jeweiligen Schicht

- zwischen 0,01 und 5,0 g pro m², vorzugsweise zwischen 0,1
5 und 1,0 g, betragen, wobei sich die Menge des eingesetzten Silberhalogenids wegen seiner katalytischen Funktion (als belichtetes Silberhalogenid) in manchen Ausführungsformen im unteren Teil des angegebenen Bereiches bewegen kann.
- 10 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
20 Carbonsäuren sind Silberbehenat, Silberstearat, Silberoleat, Silberlaurat, Silbercaprat, Silbermyristat, Silberpalmitat, Silbermaleat, Silberfumarat, Silbertartrat, Silberfuroat, Silberlinolat, Silberadipat, Silbersebacat, Silbersuccinat, Silberacetat oder Silberbutyrat.
25 Die diesen Silbersalzen zugrunde liegenden Carbonsäuren können beispielsweise durch Halogenatome, Hydroxylgruppen oder Thioethergruppen substituiert sein.

Zu Beispielen für Silbersalze aromatischer Carbonsäuren
30 und anderer carboxylgruppenhaltiger Verbindungen gehören Silberbenzoat, Silber-3,5-dihydroxybenzoat, Silber-o-methylbenzoat, Silber-m-methylbenzoat, Silber-p-methyl-

benzoat, Silber-2,4-dichlorbenzoat, Silberacetamido-
5 benzoat, Silbergallat, Silbertannat, Silberphthalat,
Silberterephthalat, Silbersalicylat, Silberphenylacetat,
Silberpyromellitat, Silbersalze von 3-Carboxymethyl-
4-methyl-4-thiazolin-2-thion oder ähnlichen hetero-
cyclischen Verbindungen. Geeignet sind ferner Silber-
10 salze von organischen Mercaptanen, z.B. die Silbersalze
von 3-Mercapto-4-phenyl-1,2,4-triazol, 2-Mercaptobenz-
imidazol, 2- Mercaptobenzothiazol, 2-Mercaptobenzoxazol,
2-Mercaptooxadiazol, Mercaptotriazin, Thioglykolsäure,
ferner die Silbersalze von Dithiocarbonsäuren, wie z.B.
15 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
20 Derivaten, z.B. Silbersalze von alkyl- und/oder halogen-
substituierten Benzotriazolen, wie z.B. die Silbersalze
von Methylbenzotriazol, 5-Chlorbenzotriazol, sowie auch
die Silbersalze von 1,2,4-Triazol, 1-H-Tetrazol, Carba-
zol, Saccharin und Silbersalze von Imidazol, Benzimidida-
25 zol und deren Derivaten.

Die Auftragsmenge an im wesentlichen nicht lichtempfind-
lichem Silbersalz gemäß der vorliegenden Erfindung liegt
in der jeweiligen Schicht zwischen 0,01 und 5 g pro m².
30 Das im wesentlichen nicht lichtempfindliche Silbersalz
und das lichtempfindliche Silberhalogenid können neben-
einander 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 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.
- Die Emulsionen können in der üblichen Weise chemisch und/oder spektral sensibilisiert sein und die Emulsionsschichten wie auch andere nicht-lichtempfindliche Schichten können in der üblichen Weise mit bekannten Härtungsmitteln gehärtet sein.
- Üblicherweise enthalten farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien mindestens je eine Silberhalogenidemulsionschicht für die Aufzeichnung von Licht jedes der drei Spektralbereiche Rot, Grün und Blau. Zu diesem Zweck sind die lichtempfindlichen Schichten in bekannter Weise durch geeignete Sensibilisierungsfarbstoffe spektral sensibilisiert. Blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten müssen nicht notwendigerweise einen Spektralsensibilisator enthalten, da für die Aufzeichnung von blauem Licht in

35

vielen Fällen die Eigenempfindlichkeit des Silberhalogenids ausreicht.

Jede der genannten lichtempfindlichen Schichten kann aus einer einzigen Schicht bestehen oder in bekannter Weise, z.B. bei der sogenannten Doppelschichtanordnung, auch zwei oder auch mehr Silberhalogenidemulsionsteilschichten umfassen (DE-C-1 121 470). Üblicherweise sind rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten dem Schichtträger näher angeordnet als grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten und diese wiederum näher als blauempfindliche, wobei sich im allgemeinen zwischen grünempfindlichen Schichten und blauempfindlichen Schichten eine nicht lichtempfindliche gelbe Filterschicht befindet. Es sind aber auch andere Anordnungen denkbar. Zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit ist in der Regel eine nicht lichtempfindliche Zwischenschicht angeordnet, die Mittel zur Unterbindung der Fehldiffusion von Entwickleroxidationsprodukten enthalten kann. Falls mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten gleicher Spektralempfindlichkeit vorhanden sind, können diese einander unmittelbar benachbart sein oder so angeordnet sein, daß sich zwischen ihnen eine lichtempfindliche Schicht mit anderer Spektralempfindlichkeit befindet (DE-A-1 958 709, DE-A-2 530 645, DE-A-2 622 922).

Farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien zur Herstellung mehrfarbiger Bilder enthalten üblicherweise in räumlicher und spektraler Zuordnung zu den Silberhalogenidemulsionschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit farbgebende Verbindungen, z.B. Farbkuppler oder Farbabspalter,

zur Erzeugung der unterschiedlichen Teilfarbenbilder Cyan,
5 Purpur und Gelb.

- Unter räumlicher Zuordnung ist dabei zu verstehen, daß die farbgebende Verbindung sich in einer solchen räumlichen Beziehung zu der Silberhalogenidemulsionsschicht befindet,
10 daß eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ist, die eine bildgemäße Übereinstimmung zwischen dem bei der Entwicklung gebildeten Silberbild und dem aus der farbgebenden Verbindung erzeugten Farbbild zuläßt. Dies wird in der Regel dadurch erreicht, daß farbgebende Verbindung in der Silberhalogenidemulsionsschicht selbst enthalten ist oder in einer hierzu benachbarten gegebenenfalls nichtlichtempfindlichen Bindemittel-
15 schicht.
- 20 Unter spektraler Zuordnung ist zu verstehen, daß die Spektralempfindlichkeit jeder der lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten und die Farbe des aus der jeweils räumlich zugeordneten farbgebenden Verbindung erzeugten Teilfarbenbildes in einer bestimmten Beziehung
25 zueinander stehen, wobei jeder der Spektralempfindlichkeiten (Rot, Grün, Blau) eine andere Farbe betreffenden Teilfarbenbildes (im allgemeinen z.B. die Farben Cyan, Purpur bzw. Gelb in dieser Reihenfolge) zugeordnet ist.
30 Jeder der unterschiedlich spektral sensibilisierten Silberhalogenidemulsionsschichten kann ein oder können auch mehrere farbgebende Verbindungen zugeordnet sein. Wenn mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten gleicher
35

Spektralempfindlichkeit vorhanden sind, kann jede von
5 ihnen eine farbgebende Verbindung enthalten, wobei
letztere nicht notwendigerweise identisch zu sein
brauchen. Sie sollen lediglich bei der Farbentwicklung
wenigstens annähernd die gleiche Farbe ergeben, normaler-
weise eine Farbe, die komplementär ist zu der Farbe des
10 Lichtes, für das die betreffenden Silberhalogenidemul-
sionsschichten überwiegend empfindlich sind.

Rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist
folglich bei bevorzugten Ausführungsformen mindestens eine
15 nichtdiffundierende farbgebende Verbindung zur Erzeugung
des blaugrünen Teilverfarbenbildes zugeordnet. Grün-
empfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten ist
mindestens eine nichtdiffundierende farbgebende Verbindung
zur Erzeugung des purpurroten Teilverfarbenbildes zugeordnet.
20 Blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten
schließlich ist mindestens eine nichtdiffundierende
farbgebende Verbindung zur Erzeugung des gelben Tei-
farbenbildes zugordnet.

25 Bei den farbgebenden Verbindungen kann es sich um übliche
Farbkuppler handeln, aus denen nach einem üblichen
chromogenen Entwicklungserfahren die Bildfarbstoffe ge-
bildet werden. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der
Erfahrung werden jedoch sogenannte Farbabspalter als
30 farbgebende Verbindungen verwendet, aus denen bei der
Verarbeitung unter alkalischen Bedingungen diffusions-
fähige Farbstoffe bildmäßig freigesetzt werden, die auf
eine geeignete Empfangsschicht zur Bildung eines
farbigen Übertragungsbildes übertragen werden können. Hier-
35 bei sind wiederum solche Ausführungsformen der Erfahrung

ganz besonders bevorzugt, bei denen die bilderzeugende
5 Verarbeitung, meist nach der bildmäßigen Beschichtung,
durch Wärmebehandlung durchgeführt wird.

- Bei den in dieser Ausführungsform der Erfindung ver-
wendeten Farbabspaltern kann es sich um eine Vielfalt von
10 Verbindungstypen handeln, die sich sämtlich durch ein in
seiner Bindungsfestigkeit redoxabhängiges Bindeglied
auszeichnen, welches einen Farbstoffrest mit einem einen
Ballastrest enthaltenden Trägerrest verknüpft.
- 15 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.
- 20 Als besonders vorteilhaft erweisen sich hierbei redox-
aktive Farbabspalter der Formel

BALLAST - REDOX - FARBSTOFF,

25 worin bedeuten

- BALLAST einen Ballastrest
- REDOX eine redoxaktive Gruppe, d.h. eine Gruppe
30 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 Eliminie-
rungsreaktion, einer nukleophilen Ver-

5 drängungsreaktion, einer Hydrolyse oder einer sonstigen Spaltungsreaktion unterliegt mit der Folge, daß der Rest FARBSTOFF abgespalten wird, und

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

15 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
20 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:

25 -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 Gesamt molekül groß genug ist, als Ballastreste auch kürzerkettige Reste zu verwenden.

35

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

10

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

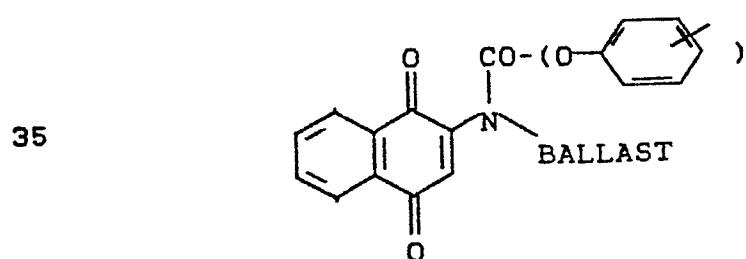
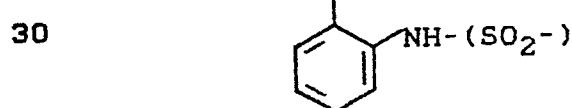
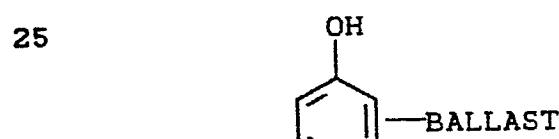
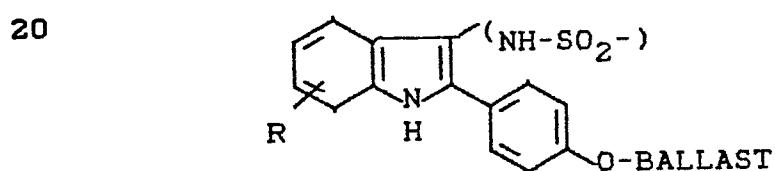
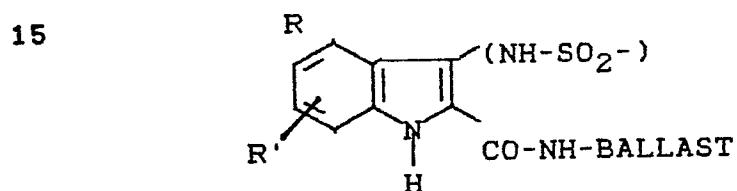
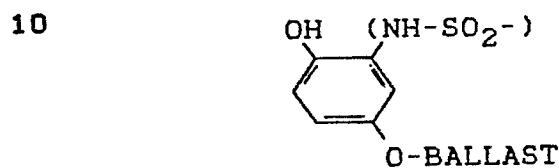
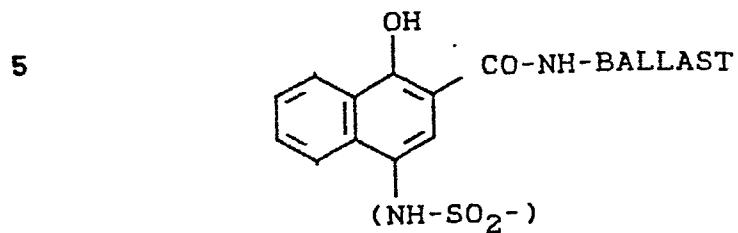
15

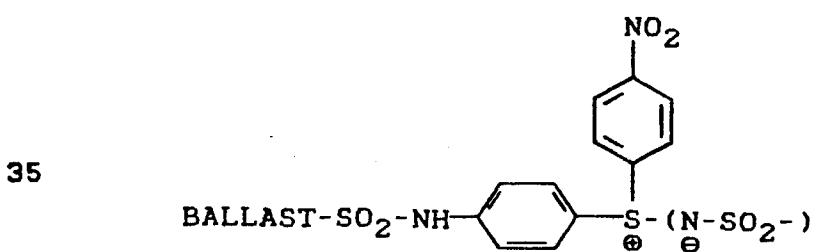
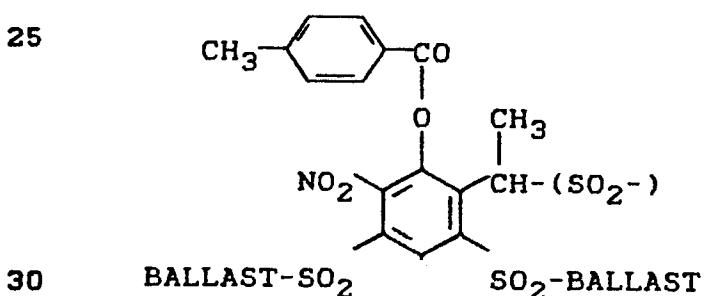
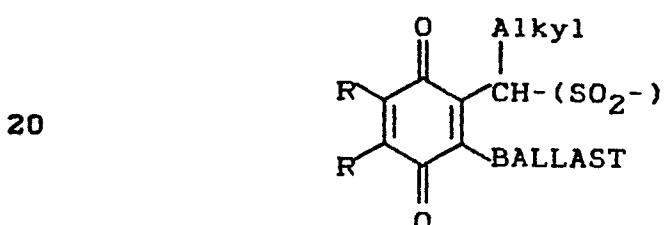
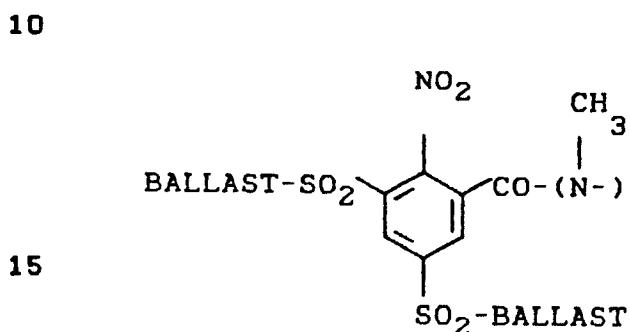
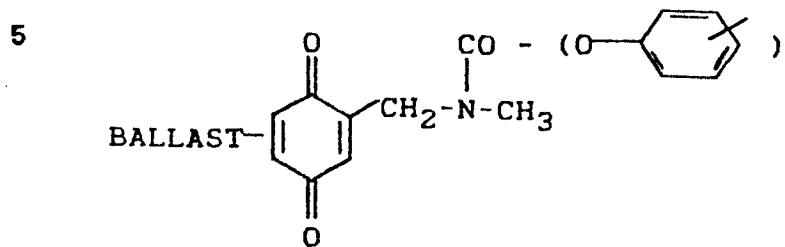
20

25

30

35





- 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-, Beiz- und Stabilitätsverhalten 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,

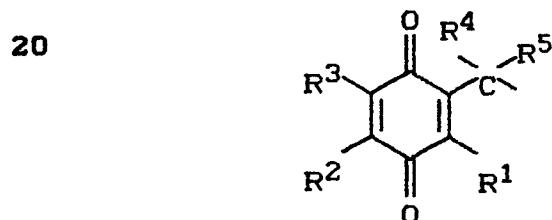
- sind zu erwähnen: Azofarbstoffe, Azomethinfarbstoffe,
5 Anthrachinonfarbstoffe, Phthalocyaninfarbstoffe,
indigoide Farbstoffe, Triphenylmethanfarbstoffe,
einschließlich solcher Farbstoffe, die mit Metallionen
komplexiert oder komplexierbar sind.
- 10 Unter den Resten von Farbstoffvorläufern sind die Reste
solcher Verbindungen zu verstehen, die im Laufe der fo-
tografischen Verarbeitung, insbesondere unter den Be-
dingungen der Wärmeentwicklung, sei es durch Oxidation,
sei es durch Kupplung, durch Komplexbildung oder durch
15 Freilegung einer auxochromen Gruppe in einem chromopho-
ren System, beispielsweise durch Verseifung, in Farb-
stoffe übergeführt werden. Farbstoffvorläufer in diesem
Sinn können sein Leukofarbstoffe, Kuppler oder auch
Farbstoffe, die im Laufe der Verarbeitung in andere
20 Farbstoffe umgewandelt werden. Sofern nicht eine Unter-
scheidung zwischen Farbstoffresten und den Resten von
Farbstoffvorläufern von wesentlicher Bedeutung ist,
sollen letztere im folgenden auch unter der Bezeichnung
Farbstoffreste verstanden werden.
- 25 Geeignete Farbabspalter sind beispielsweise beschrieben
in:
- US-A- 3 227 550, US-A- 3 443 939, USA-A- 3 443 940,
30 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,
35 GB-A- 80 12 242.

- Die Farbabspalter können in manchen Ausführungsformen
5 des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials als oxi-
dierbare 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
10 Verwendung üblicher negativ arbeitender Silberhalogenid-
emulsionen von der Vorlage eine negative oder positive
Ablichtung. Man kann daher nach Wunsch durch Auswahl
geeigneter Farbabspaltersysteme positive oder negative
Bilder herstellen.
- 15 Für die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien beson-
ders geeignete oxidierbare Farbabspalter sind beispiels-
weise in DE-A- 26 45 656 beschrieben.
- 20 Wenn der Farbspalter oxidierbar ist, dann stellt er
selbst ein Reduktionsmittel dar, das unmittelbar oder
mittelbar unter Mitwirkung von Elektronenübertragungs-
mitteln (elektron transfer agent, ETA) durch das bild-
mäßig belichtete Silberhalogenid bzw. durch das im we-
sentlichen nicht lichtempfindliche Silbersalz unter der
25 katalytischen Einwirkung des bildmäßig belichteten Sil-
berhalogenids oxidiert wird. Hierbei entsteht eine bild-
mäßige Differenzierung hinsichtlich der Fähigkeit, den
diffusionsfähigen Farbstoff freizusetzen. Wenn anderer-
seits der Farbabspalter reduzierbar ist, dann verwendet
30 man ihn zweckmäßig in Kombination mit einem in begrenz-
ter Menge vorliegenden Reduktionsmittel, einer sogenann-
ten Elektronendonatorverbindung oder einer Elektronendo-
norvorläuferverbindung, die in diesem Fall neben dem
- 35

5 Farbabspalter, dem lichtempfindlichen Silberhalogenid

10 und gegebenenfalls dem im wesentlichen nicht licht-
empfindlichen Silbersalz in der gleichen Bindemittel-
schicht enthalten ist. Auch im Fall der Verwendung von
reduzierbaren Farbabspaltern in Kombination mit Elek-
tronendonorverbindungen kann sich die Mitwirkung von Elek-
tronenübertragungsmitteln als günstig erweisen.

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



"Carquin"

25

worin bedeuten

R¹ Alkyl oder Aryl;

30 R² Alkyl, Aryl oder eine Gruppierung, die zusammen mit
R³ einen ankondensierten Ring vervollständigt;

R³ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Hydroxyl, Halogen wie
Chlor oder Brom, Amino, Alkylamino, Dialkylamino

35

5 einschließlich cyclischer Aminogruppen (wie Piperidino, Morpholino), Acylamino, Alkylthio, Alkoxy, Aroxy, Sulfo, oder eine Gruppierung, die zusammen mit R² einen ankondensierten Ring vervollständigt;

10 R⁴ Alkyl;

R⁵ Alkyl oder vorzugsweise Wasserstoff,

und wobei mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴ einen Ballastrest enthält.

15 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, erstes dem letzteren aber jedenfalls in Gegenwart von belichtetem 20 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.

25 30 Die in begrenzter Menge vorliegende Elektronendonorverbindung wird unter den Bedingungen der Entwicklung, z.B. beim Erwärmen des bildmäßig belichteten farb-

35

- fotografischen Aufzeichnungsmaterials, nach Maßgabe des
5 Ausmaßes der Belichtung unter der katalytischen Wirkung
der durch Belichtung in dem Silberhalogenid erzeugten
Latentbildkeime durch das im wesentlichen nicht
10 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
15 oder nur wenig diffundierende Derivate des Hydrochinons,
des Benzisoxazolons, des p-Aminophenols oder der Ascor-
binsäure (z.B. Ascorbylpalmitat) beschrieben worden
(DE-A-28 09 716).
- 20 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 Elektronendonorverbin-
25 dungen auch unter den Bedingungen der Wärmeentwicklung
den an sie gerichteten Anforderungen genügen und daher
auch als Elektronendonorverbindungen im Rahmen der vor-
liegenden Erfindung geeignet sind. Besonders geeignet
sind solche Elektronendonorverbindungen, die erst unter
30 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
5 unwirksam sind. Unter den Bedingungen der Wärmeent-
wicklung werden dann die zunächst unwirksamen
Elektronendonorverbindungen in ihre wirksame Form
überführt, indem beispielsweise bestimmte Schutzgruppen
hydrolytisch abgespalten werden. Im vorliegenden Fall
10 werden auch die erwähnten Elektronendonorvorläuferver-
bindungen als Elektronendonorverbindung verstanden.

Erfindungsgemäß ist das beschriebene Polymer mit den
wiederkehrenden Einheiten des Harnstoff- bzw. Urethan-
15 gruppen enthaltenden Monomers M in mindestens einer
Bindemittelschicht, die eine lichtempfindliche Schicht
oder eine nichtlichtempfindliche Schicht sein kann, ent-
halten, wobei das Bindemittel in dieser Schicht vorzugs-
weise ein hydrophiles Bindemittel, beispielsweise Gelatine
20 ist. Bevorzugt wird das erfundungsgemäße Polymer in einer
Schicht angewendet, die eine farbgebende Verbindung ent-
hält. Durch Anwendung des erfundungsgemäßen Polymers kann
die Farbdichte des aus den farbgebenden Verbindungen er-
zeugten Farbbildes deutlich gesteigert werden. Die Menge,
25 in der das erfundungsgemäße Polymer zur Anwendung gelangt,
ist in der Regel so bemessen, daß das Bindemittel zu 10
bis 90 Gew.-% aus dem erfundungsgemäßen Polymer und zu 90
bis 10 Gew.-% aus dem hydrophilen Schichtbindemittel be-
steht. Vorzugsweise ist das erfundungsgemäße Polymer in
30 der Schicht zu 30 bis 80 Gew.-% enthalten. Die optimale
Menge kann durch routinemäßige Reihenversuche leicht er-
mittelt werden. Ein Verdickungsmittel, z.B. Polystyrol-
sulfonsäure kann weiter vorhanden sein, beispielsweise in
einer Menge bis zu 5 Gew.-%.

- Über die bereits genannten wesentlichen Bestandteile
5 hinaus kann das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial
der vorliegenden Erfindung weitere Bestandteile und
Hilfsstoffe enthalten, die beispielsweise im Falle des
Wärmeentwicklungsverfahrens für die Durchführung der
Wärmebehandlung und des hierbei erfolgenden Farübertrages
10 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.
15 Diese Hilfsentwickler haben im allgemeinen entwickelnde
Eigenschaften für belichtetes Silberhalogenid; im vor-
liegenden Fall wirken sie sich in erster Linie förder-
lich auf die zwischen dem belichteten Silbersalz (= Sil-
bersalz in Gegenwart von belichtetem Silberhalogenid)
20 und dem Reduktionsmittel ablaufenden Reaktionen aus, wo-
bei das Reduktionsmittel im Falle der Verwendung oxi-
dierbarer Farbabspalter mit letzteren identisch ist,
bzw. im Fall der Verwendung reduzierbarer Farbabspalter
seinerseits mit dem Farbabspalter reagiert. Da diese
25 Reaktion hauptsächlich in einem Übertrag von Elektronen
bestehen, werden die Hilfsentwickler auch als Elektronen-
übertragungsmittel (electron transfer agent; ETA) be-
zeichnet.
- 30 Beispiele für geeignete Hilfsentwickler sind etwa Hydro-
chinon, Brenzkatechin, Pyrogallol, Hydroxylamin, Ascor-
binsäure, 1-Phenyl-3-pyrazolidon und deren Derivate. Da
die Hilfsentwickler gleichsam eine katalytische Funktion
ausüben, ist es nicht erforderlich, daß sie in stöchio-
35 metrischen Mengen anwesend sind. Im allgemeinen reicht

es aus, wenn sie in Mengen bis zu maximal 1/2 mol pro
5 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 Öl-
bildnern gewonnen wurden, erfolgen.

10 Weitere Hilfsstoffe sind beispielsweise basische Stoffe
oder Verbindungen, die unter dem Einfluß der Wärmebe-
handlung basische Stoffe zur Verfügung zu stellen ver-
mögen. Hier sind beispielsweise zu erwähnen Natrium-
15 hydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Natriumcar-
bonat, Natriumacetat und organische Basen, insbesondere
Amine wie Alkylamine, Pyrrolidin, Piperidin, Amidin,
Guanidin und deren Salze, insbesondere Salze mit durch
Wärme zersätzlichen aliphatischen Carbonsäuren wie z.B.
20 Tri-chloracetate. Durch Zurverfügungsstellung der ba-
sischen Stoffe wird bei der Wärmebehandlung in der licht-
empfindlichen Schicht und den angrenzenden Schichten ein
geeignetes alkalisches Medium geschaffen, um die Freiset-
zung der diffusionsfähigen Farbstoffe aus den Farbabspal-
25 tern und ihre Diffusion in die Bildempfangsschicht zu
gewährleisten.

Weitere Hilfsstoffe sind beispielsweise Verbindungen,
die unter der Einwirkung von Wärme Wasser freizusetzen
30 vermögen. Hierfür kommen insbesondere Kristallwasser
enthaltende anorganische Salze in Frage, z.B.
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, sowie auch Verbindungen
vom Typ des Natriumbenztriazolats, die als Komplex mit
verschiedenen Mengen Wasser (bis 24 mol H_2O) kristalli-
35 sieren und die in US-A-4 418 139 beschrieben sind.

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

Weitere Hilfsstoffe sind beispielsweise die sogenannten thermischen Lösungsmittel bzw. Entwicklungs- und
10 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
15 Diffusionsvorgänge schneller ablaufen können. Bevorzugte Beispiele hierfür umfassen Polyglykole, wie beispielsweise beschrieben in US-A-3 347 675, z.B. Polyethylen-glykol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1500 bis 20 000, Derivate von Polyethylenoxid, wie beispielsweise dessen Ölsäureester, Bienenwachs, Mono-stearin, Verbindungen mit einer hohen dielektrischen Konstante, die eine $-SO_2-$ oder $-CO-$ Gruppe aufweisen, wie z.B. Acetamid, Lactame, Succinamid, Ethylcarbamat, Harnstoff, Methylsulfonamid, ferner polare Substanzen, wie
20 beschrieben in US-A-3 667 959, das Lacton von 4-Hydroxybuttersäure, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid und 1,10-Decandiol, Methylanisat, Biphenylsüberat usw., auch Wasser, Ethylenglykol, Glycerin und andere gut
25 solubisierende Lösungsmittel.
30 Die Entwicklung des bildmäßig belichteten erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials umfaßt beispielsweise im Falle des Wärmeentwicklungsverfahrens die Teilschritte Silberhalogenidentwicklung, Erzeugung
35 einer bildmäßigen Verteilung diffusionsfähiger Farbstoffe

und Diffusionsübertragung dieser bildmäßigen Verteilung
5 in die Bildempfangsschicht. Sie wird dadurch eingeleitet,
daß man das belichtete Aufzeichnungsmaterial einer Wärme-
behandlung 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
10 250°C, gebracht wird. Hierdurch werden in dem Auf-
zeichnungsmaterial geeignete Bedingungen für die Ent-
wicklungsorgänge einschließlich der Farbstoffdiffusion
geschaffen, ohne daß es der Zufuhr eines flüssigen
Mediums, z.B. in Form eines Entwicklerbades bedarf. Bei
15 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
20 während der Entwicklungszeit in Kontakt befindet.

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

25 Darüber hinaus kann die Farbbilderzeugung mit dem er-
findungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial
auch in einem Zweischritt-Entwicklungsprozeß erfolgen,
wobei in einem ersten Schritt bei Temperaturen zwischen
30 80 und 250°C die Silberhalogenidentwicklung und Farb-
stofffreisetzung stattfindet, worauf in einem zweiten
Schritt die Farbbildübertragung aus dem lichtempfindlichen
Teil auf einen damit in Kontakt gebrachten Bildempfangs-
teil erfolgt, z.B. durch Erhitzen auf eine Temperatur

35

- zwischen 50 und 150°C, vorzugsweise auf 70 bis 90°C, wobei
- 5 in diesem Fall vor dem Laminieren von lichtempfindlichem Teil und Bildempfangsteil noch Diffusionshilfsmittel (Lösungsmittel), wie z.B. Wasser, extern angetragen werden können.
- 10 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 und einem Beizmittel
- 15 für die Festlegung der aus den nichtdiffundierenden Farbabspaltern freigesetzten diffusionsfähigen Farbstoffe. Als Beizmittel für anionische Farbstoffe dienen vorzugsweise langkettige quaternäre Ammonium- oder Phosphoniumverbindungen, z.B. solche, wie sie beschrieben sind in US-
- 20 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

25 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,

30 Polyvinylpyrrolidon, ganz oder partiell hydrolysierten

Celluloseestern. Selbstverständlich können auch manche
5 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
10 beispielsweise Guanylhydrazone derivate von Alkylvinylketon-polymerisaten, wie beispielsweise beschrieben in der US-A-2 882 156, oder Guanylhydrazone derivate 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
20 Element verbleibt, befindet sich zwischen ihnen in der Regel eine alkalidurchlässige pigmenthaltige lichtreflektierende Bildmittelschicht, die der optischen Trennung zwischen Negativ und Positiv und als ästhetisch ansprechender Bildhintergrund für das übertragende positive
25 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 Farbüber-
30 tragsbild 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

5

- Ein lichtempfindliches Element eines fotothermografischen Aufzeichnungsmaterials für das Diffusionsübertragungsverfahren wurde durch Auftragen der nachstehend beschriebenen Schichten auf einen transparenten Schichtträger aus Polyethylenterephthalat mit einer Dicke von 175 µm hergestellt. Die Mengenangaben beziehen sich auf 1 m²; für Silberhalogenid wird die entsprechende Menge Silber (Ag) angegeben.
- 10
- 15 1. Eine grünempfindliche Schicht mit einer grünsensibilisierten Silberhalogenidemulsion (0,32 g Ag; 4 mol-% AgCl; 88,7 mol-% AgBr; 7,3 mol-% AgI; mittlerer Korndurchmesser 0,3 µm) und Silberbenztriazolat (0,32 g Ag), 0,3 g der fargebenden Verbindung A emulgiert mit 0,15 g Diethyllauramid, 20 1,5 g Gelatine und 1 g des erfindungsgemäßen Polymers P 1.
- 25 2. Eine Schicht, enthaltend 1,5 g Guanidintrichloracetat (Basenspender) 0,24 g 4-Methyl-4-hydroxy-methylphenidon (Hilfsentwickler), 0,06 g Natriumsulfit (Oxidationsschutz), 0,03 g der Verbindung B (Netzmittel) und 1,5 g Gelatine.

30

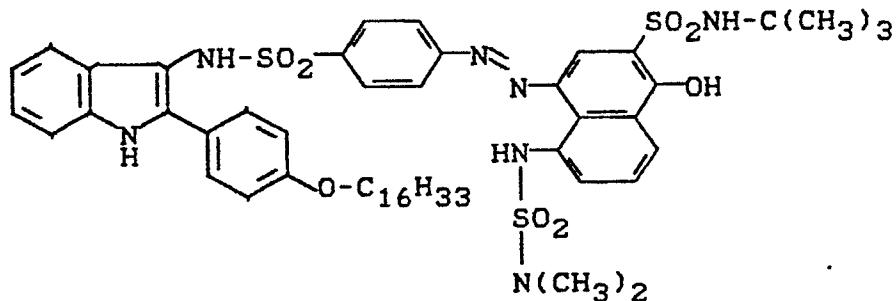
35

3. Eine Schutzschicht aus 0,5 g Gelatine. (Mit dieser
 5 Schutzschicht wird gleichzeitig Härtungsmittel auf-
 getragen).

Das so hergestellte lichtempfindliche Element wird als
 Probe 1 bezeichnet. Weitere Proben 2 bis 4 wurden in
 10 analoger Weise hergestellt, wobei anstelle des erfin-
 dungsgemäßen Polymers P1 die erfindungsgemäßen Polymeren
 P2, P3 bis P4 (jeweils 1 g) zugesetzt wurden. Eine weitere
 Probe 5 erhielt keinen Zusatz und eine weitere Probe 6
 15 erhielt 1 g Gelatine als Zusatz anstelle eines erfin-
 dungsgemäßen Polymers. Die erfindungsgemäßen Polymere bzw.
 Vergleichssubstanzen (sofern vorhanden) wurden jeweils der
 Gießlösung als wässrige Dispersion zugesetzt.

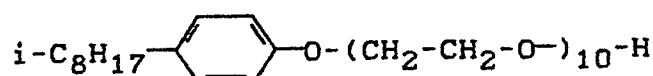
20 farbgebende Verbindung A

25



Verbindung B

30



35

Ein Bildempfangsteil 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 m².

10 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, 0,035 g der Verbindung B und 2 g Gelatine.

15 2. Eine Schutzschicht aus 0,8 g Gelatine. (Mit dieser Schutzschicht wurde gleichzeitig Härtungsmittel aufgetragen).

20

25

30

35

Verarbeitung

5

Jeweils eine Probe des lichtempfindlichen Elementes (Proben 1 bis 6) wurde durch einen Stufenkeil belichtet. Die Entwicklung erfolgte in zwei Schritten; im ersten wurde das lichtempfindliche Element 60 s bei 120°C erhitzt. Dies erfolgte mit Hilfe einer Heizplatte, wobei die Probe schichtseitig auf die Heizplatte gelegt und mit einer weiteren Platte abgedeckt wurde. Im zweiten Schritt wurde die Probe mit dem Bildempfangselement schichtseitig in Kontakt gebracht, wobei das Bildempfangselement vorher mit Wasser getränkt wurde. Der so gebildete Set wurde bei gleicher Verfahrensweise wie im ersten Schritt 2 min bei 70°C behandelt. Während dieser Zeit erfolgte der Farbübergang aus dem lichtempfindlichen Element in das Bildempfangselement. Anschließend wurden beide Schichtelemente voneinander getrennt. Auf dem Bildempfangselement wurde ein purpurfarbenes Negativbild von der Belichtungsvorlage erhalten.

Die Entwicklungsergebnisse mit den erfundungsgemäßen Verbindungen P1, P2, P3 und P4 sowie von den Vergleichsgüssen ohne Zusatz bzw. mit Gelatinezusatz sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

30

35

A-G 5097

Tabelle 1

5

	Probe	Zusatz (1g)	D min / D max
10	1	P1	0,19 2,02
	2	P2	0,15 1,58
	3	P3	0,18 1,92
	4	P4	0,16 1,83
15	5	ohne Zusatz	0,26 1,23
	6	Gelatine	0,21 0,89

20

Bei Zusatz der erfindungsgemäßen Verbindungen wird die Dmin/Dmax Relation deutlich verbessert. Im Vergleich zu Probe 5 (ohne Zusatz) und vor allem Probe 6 (mit Gelatine) wird sowohl die Minimaldichte reduziert als auch die Maximaldichte signifikant erhöht.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, daß der Schicht 1 statt der Verbindung P1 jeweils 1 g einer der erfindungsgemäßen Verbindungen P5, P6, P7 und P8 zugesetzt wurden. Auf diese Weise wurden die Proben 7 bis 10 erhalten. Die Einbringung in die Gießlösung erfolgte ebenfalls in wäßriger Dispersion.

35

5 In einer weiteren Probe 11 wurde statt einer der erfin-
dungsgemäßen Verbindungen als Vergleichssubstanz das
Polymer P-X zugesetzt.

10 Belichtung und Entwicklung erfolgten wie in Beispiel 1
beschrieben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammen-
gestellt.

Tabelle 2

15 Probe Zusatz (1g) D min / D max

20	7	P5	0,17	1,92
	8	P6	0,19	1,58
	9	P7	0,21	2,16
	10	P8	0,18	2,04
	11	P-X	0,19	1,11

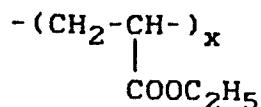
25

Tabelle 2 zeigt, daß gegenüber der Vergleichssubstanz P-X
bei den erfindungsgemäßen Verbindungen P5, P6, P7 und P8
vor allem ein deutlicher Dichteanstieg zu beobachten ist.

30

35

Vergleichspolymer P-X

5

Polyethylacrylat

10Beispiel 3

15 Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, daß in Schicht 1 anstelle der Verbindung P1 4 g der erfundungsgemäßen Verbindung P7 eingesetzt wurden (Probe 12). In zwei weiteren Proben wurden jeweils 4 g der Vergleichssubstanzen P-X (Probe 13) und P-Y (Probe 14) zugesetzt.

20 Bei gleicher Verarbeitung wie in Beispiel 1 beschrieben wurden folgende Ergebnisse erhalten.

25**30****35**

Tabelle 3

5

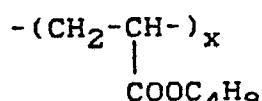
	Probe	Zusatz (4g)	D min / D max
10			
12	P7		0,15 1,74
13	P-X		0,19 1,38
14	P-Y		0,20 1,39

15

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, zeigt die erfindungsgemäße Verbindung P7 auch bei erhöhten Aufträgen gegenüber den Vergleichssubstanzen P-X und P-Y eine deutlich verbesserte 20 Dmin/Dmax-Relation.

Vergleichspolymer P-Y

25



Polybutylacrylat

30

Beispiel 4

Ein lichtempfindliches Element eines farbfotothermografischen Aufzeichnungsmaterials für das Diffusionsübertragungsverfahren wurde durch Auftragen der nachstehend 35 beschriebenen Schichten auf einem transparenten Schicht

A-G 5097

- träger aus Polyethylenterphthalat mit einer Dicke
5 von 175 µm hergestellt. Die Mengenangaben beziehen sich
auf 1 m²; für Silberhalogenid wird die entsprechende Menge
Silber (Ag) angegeben.
1. Eine grünempfindliche Schicht mit einer grünsensi-
10 bilisierten Silberhalogenidemulsion (0,67 g Ag;
95 mol-% AgBr; 5 mol-% AgI; mittlerer Korndurchmesser
0,14 µm) und Silberbenztriazolat (0,32 g Ag), 0,32 g
der farbgebenden Verbindung A emulgiert mit 0,16 g
15 Diethylauramid, 0,16 g acetyliertem 4-Methylphenidon
(Hilfsentwickler), 1,1 g Gelatine, 0,1 g der
Verbindung B und 4 g des erfindungsgemäßen Polymers
P9.
2. Eine Schicht, enthaltend 1,0 g Guanidintrichloracetat
20 (Basenspender) und 0,5 g Gelatine.
3. Eine Schutzschicht aus 0,5 g Gelatine. (Mit dieser
Schutzschicht wurde gleichzeitig Härtungsmittel
aufgetragen).
- 25 Auf diese Weise wurde Probe 15 erhalten, Weitere Proben
wurden in analoger Weise hergestellt, jedoch mit jeweils
4 g der erfindungsgemäßen Polymere P10 (Probe 16) bzw. P11
(Probe 17). Eine weitere Probe 18 (ohne Zusatz) diente als
30 Vergleich.

Die Verarbeitung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben.
Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

5

Probe	Zusatz (4g)	D min / D max
-------	-------------	---------------

10

15	P9	0,18 1,27
16	P10	0,15 1,33
17	P11	0,16 1,37
18	ohne Zusatz	0,21 0,92

15

Die erfindungsgemäßen Polymere führen auch bei weit-
gehender Variation der Comonomerverhältnisse zu einer ver-
beserten Dmin/Dmax-Relation.

25

30

35

Patentansprüche

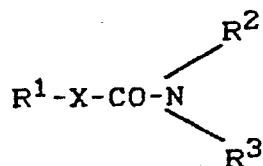
5

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenid-emulsionsschicht und mindestens einer zugeordneten nichtdiffundierenden farbgebenden Verbindung, das mindestens eine Bindemittelschicht aufweist, die entweder eine lichtempfindliche Silberhalogenid-emulsionsschicht ist oder zu einer solchen Schicht benachbart ist und die ein hydrophiles Schichtbindemittel und ein Homo- oder Copolymer mit wiederkehrenden Einheiten eines polymerisierten Monomers M enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer M wenigstens eine copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe und eine Ufethan- und/oder eine Harnstoffgruppierung enthält und daß das Copolymer außer den wiederkehrenden Einheiten des polymerisierten Monomers M wiederkehrende Einheiten mindestens eines weiteren mit dem Monomer M copolymerisierbaren Monomers C enthält, das in polymerisierter Form unter fotografischen Verarbeitungsbedingungen nicht zur Farbbildung befähigt ist.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Homo- oder Copolymer wiederkehrende Einheiten eines polymerisierten Monomers einer der Formeln I, II und III enthält

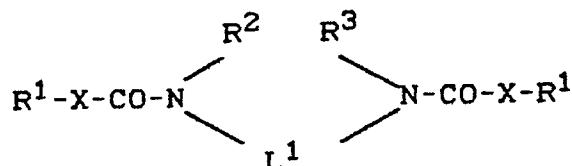
35

5



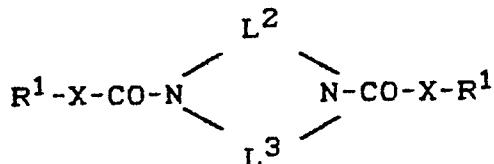
I

10



II

15



III

worin

20

X -O-, -NR⁴- bedeuten;

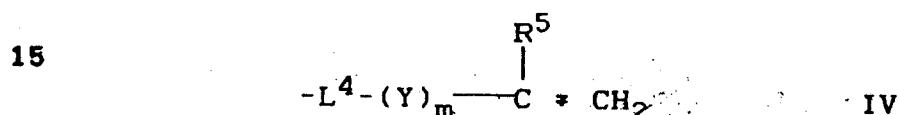
R¹ bis R⁴ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen, Cycloalkyl, Aryl, Aralkyl oder einen heterocyclischen Rest bedeuten, wobei R² und R³ oder R² und R⁴ und/oder R³ und R⁴ zusammen den Rest zur Bildung einer heterocyclischen Gruppe bedeuten können, und wobei mindestens einer der Reste R¹, R², R³ und R⁴ eine ethylenisch ungesättigte copolymerisierbare Gruppe enthält;

35

5 L¹ Alkylen, Arylen, oder Aralkylen mit maximal 18 C-Atomen bedeutet; und

L², L³ gleich oder verschieden sind und Alkylen mit maximal 10 C-Atomen bedeuten.

10 3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Reste R¹ bis R⁴ ein Rest der folgenden Formel ist



worin

20 L⁴ einen gegebenenfalls substituierten Alkylen-, Arylen- oder Aralkylenrest mit maximal 18 C-Atomen bedeutet;

25 Y ein zweiwertiges mindestens ein Heteroatom enthaltendes Bindeglied bedeutet;

m 0 oder 1 ist; und

30 R⁵ Wasserstoff, Alkyl, mit 1 bis 4 C-Atomen oder Halogen bedeutet.

35 4. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel der genannten Bindemittelschicht zu 10 bis 90 Gew.-% aus

- dem in den Ansprüchen 1 bis 3 beschriebenen Homo-
oder Copolymer, zu 90 bis 10 Gew.-% aus einem hydro-
philen Schichtbindemittel und gegebenenfalls zu 0 bis
5 Gew.-% aus einem Verdickungsmittel besteht.
5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 4, dadurch ge-
kennzeichnet, daß das hydrophile Schichtbindemittel
aus Gelatine besteht.
6. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis
5, dadurch gekennzeichnet, daß es als farbgebende
15 Verbindung eine nichtdiffundierende Verbindung
enthält, die als Folge der Entwicklung unter al-
kalischen Verarbeitungsbedingungen einen diffusions-
fähigen Farbstoff freizusetzen vermag.
- 20 7. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 6, dadurch
gekennzeichnet, daß es mindestens ein Reduktions-
mittel enthält, das unter alkalischen Verarbei-
tungsbedingungen belichtetes Silberhalogenid zu
reduzieren vermag.
- 25 8. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 7, dadurch
gekennzeichnet, daß es ein organisches im
wesentlichen nicht lichtempfindliches Silbersalz
enthält, das unter alkalischen Verarbeitungsbe-
dingungen in Gegenwart von belichtetem Silber-
30 halogenid das Reduktionsmittel zu oxidieren vermag.
9. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis
8, dadurch gekennzeichnet, daß es ein durch Wärme-
35 behandlung entwickelbares Aufzeichnungsmaterial ist.