

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 261 567
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87113515.8

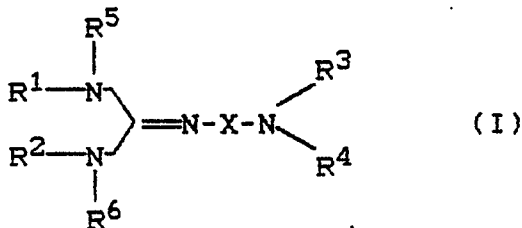
(51) Int. Cl.4: G03C 5/54 , G03C 1/02

(22) Anmeldetag: 16.09.87

(30) Priorität: 26.09.86 DE 3632737

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.03.88 Patentblatt 88/13(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL(71) Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**
Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1(DE)(72) Erfinder: **Schenk, Günther, Dr.**
Rybniker Strasse 6
D-5000 Koeln 80(DE)
Erfinder: **Peters, Manfred, Dr.**
Gutenbergstrasse 25
D-5090 Leverkusen(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 Farbübertragungsdichten erzielt und/oder die Entwicklungszeit abgekürzt werden.



worin bedeuten

X -SO₂- oder -CO-;

R¹ -R⁴ Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aryl;

R⁵, R⁶ Acyl oder einen Rest wie angegeben für R¹ -R⁴;

wobei R¹ zusammen mit R⁵, R² zusammen mit R⁶, R³ zusammen mit R⁴ und/oder R¹ zusammen mit R² jeweils einen mindestens ein Stickstoffatom enthaltenden heterocyclischen Ring bilden können.

EP 0 261 567 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.

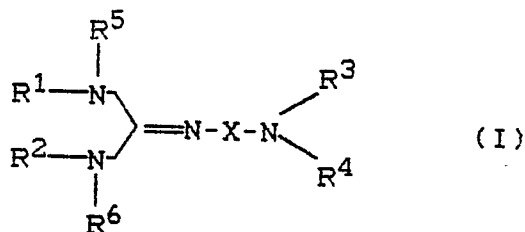
Es ist bekannt, mittels geeigneter farbfotografischer Aufzeichnungsmaterialien farbige Bilder durch Wärmebehandlung herzustellen. Als farbgebende Verbindungen eignen sich hierbei in besonderem Maße solche, die in nicht-diffundierender Form in die Schicht eines fotografischen Aufzeichnungsmaterials eingelagert 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 Spektalempfindlichkeit 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 15027 (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 112 512 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 Farbübertragungsdichten 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, gegebenenfalls 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:



10 worin bedeuten

X -SO₂-oder -CO-;

R¹ -R⁴ Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aryl;

R⁵, R⁶ Acyl oder einen Rest wie angegeben für R¹ -R⁴;

15 wobei R¹ zusammen mit R⁵, R² zusammen mit R⁶, R³ zusammen mit R⁴ und/oder R¹ zusammen mit R² jeweils einen mindestens ein Stickstoffatom enthaltenden heterocyclischen Ring bilden können.

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.

20 R¹ bis R⁶ können gleich oder verschieden sein. Vorzugsweise sind sie jeweils paarweise gleich (R¹, R²; R³, R⁴; R⁵, R⁶).

Eine durch R¹ bis R⁶ 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. Die Alkylgruppen, insbesondere die durch R³ und R⁴ dargestellten, können aber auch einzeln bis zu 18 C-Atomen enthalten. Eine 25 durch R¹ bis R⁶ dargestellte Cycloalkylgruppe ist beispielsweise Cyclohexyl. Eine durch R¹ bis R⁶ dargestellte Aralkylgruppe ist beispielsweise Benzyl. Eine durch R¹ bis R⁶ dargestellte Arylgruppe ist beispielsweise Phenyl, Toly, Methoxyphenyl, N-Methyl-N-acetylamino-phenyl.

Eine durch R⁵ oder R⁶ dargestellte Acylgruppe kann sich von aliphatischen oder aromatischen Carbon- oder Sulfonsäuren oder auch von Carbin- oder Sulfaminsäuren ableiten. Acetyl, Methylsulfonyl, Phenylsulfonyl, p-Methoxyphenylsulfonyl und p-Nitrophenylsulfonyl sind Beispiele hierfür.

30 Heterocyclische Ringe, die durch R¹ und R⁵, R² und R⁶, R³ und R⁴ und/oder R¹ und R² gebildet werden, sind vorzugsweise 5- oder 6-gliedrig und weisen mindestens ein Stickstoffatom und gegebenenfalls weitere Heteroatome auf. Ein durch R¹ zusammen mit R² gebildeter heterocyclischer Ring weist mindestens 2 Stickstoffatome auf. Beispiele für solche heterocyclischen Ringe sind Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin, 35 Imidazolidin und Hexahydropyrimidin.

Die erfindungsgemäßen thermischen Entwicklungs- und Diffusionsförderungsmittel (hierfür soll im folgenden das Acronym TEDM verwendet werden) wirken unter den Bedingungen 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 diffu- 40 sionsfähigen Farbstoffe aus den farbgebenden Verbindungen und Diffusion der Farbstoffe in eine Bildempfangsschicht. Durch geeignete Variation der Substituenten R¹ bis R⁶, insbesondere der Substituenten R¹ und R², 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 Diffu- 45 sionsförderungsmittel (TEDM-) sind im folgenden aufgeführt:

5

10

15

20

25

30

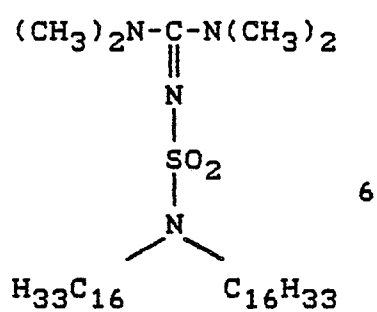
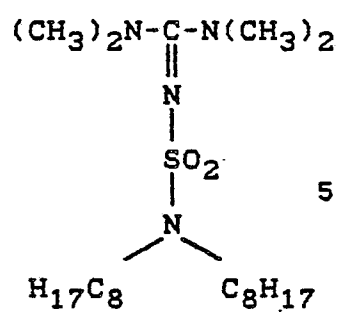
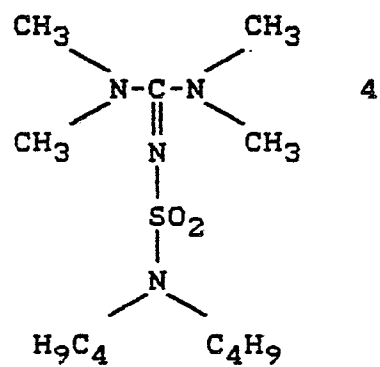
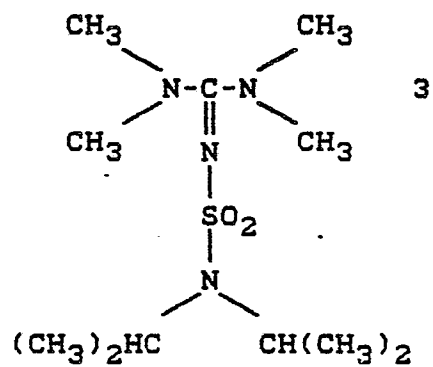
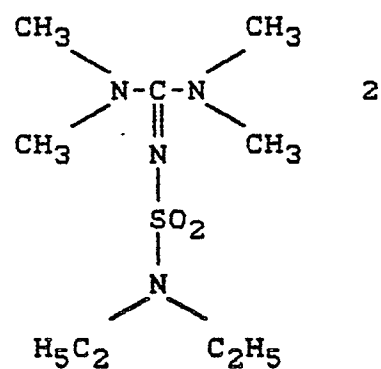
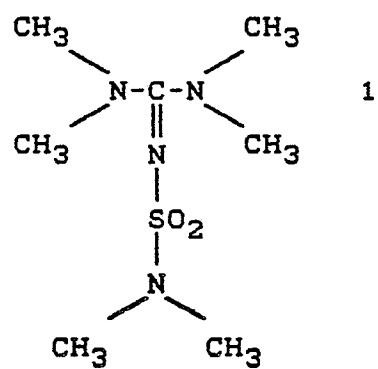
35

40

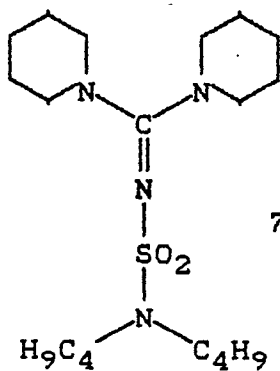
45

50

55

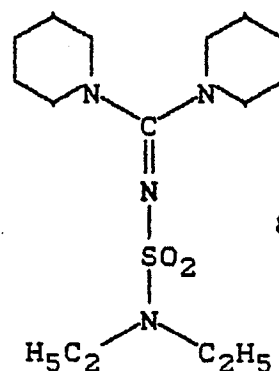


5



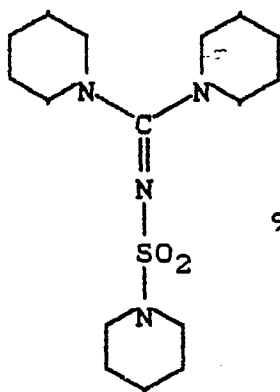
7

10



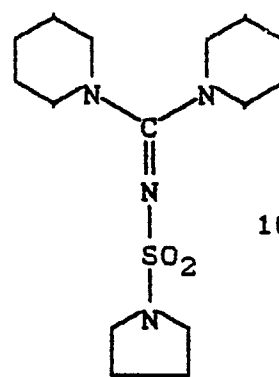
8

15



9

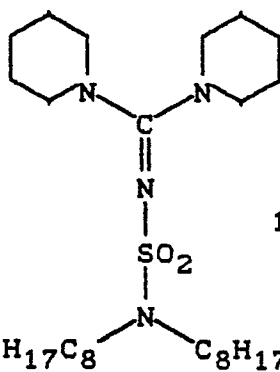
20



10

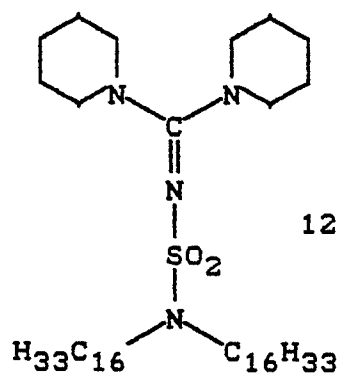
25

30



11

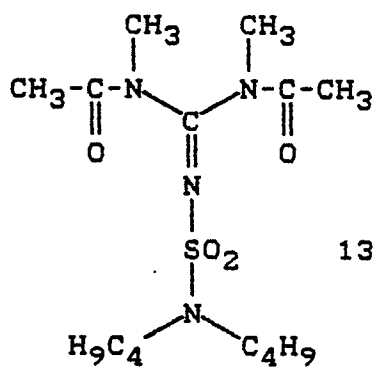
35



12

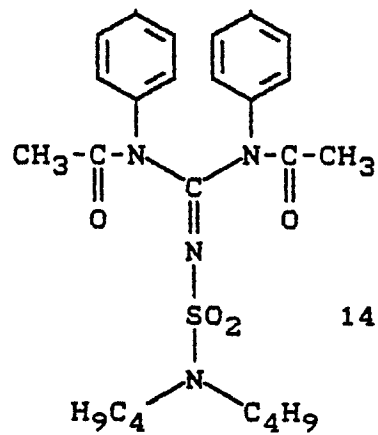
40

45



13

50



14

55

5

10

15

20

25

30

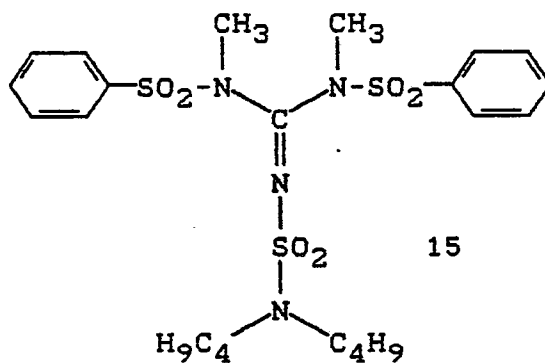
35

40

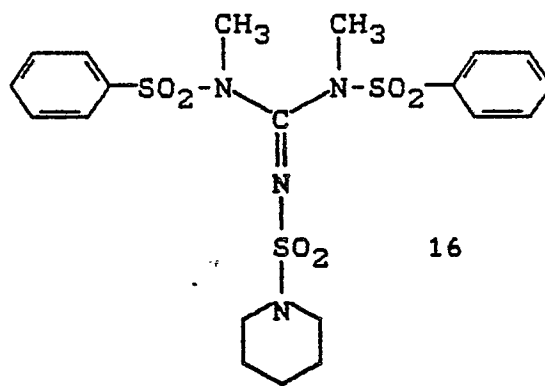
45

50

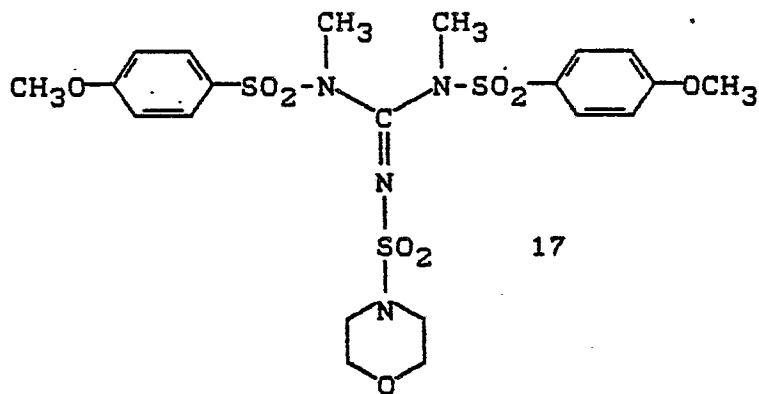
55



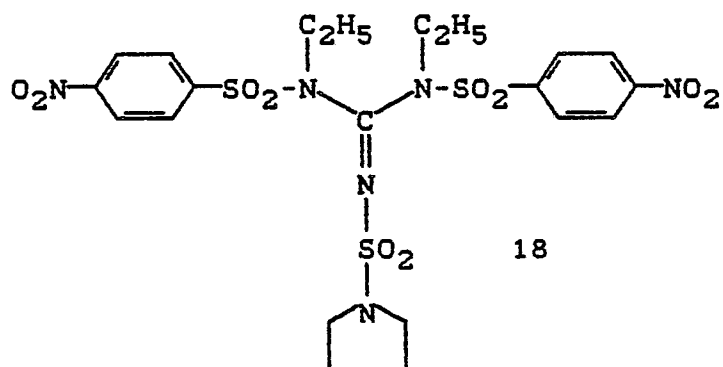
15



16



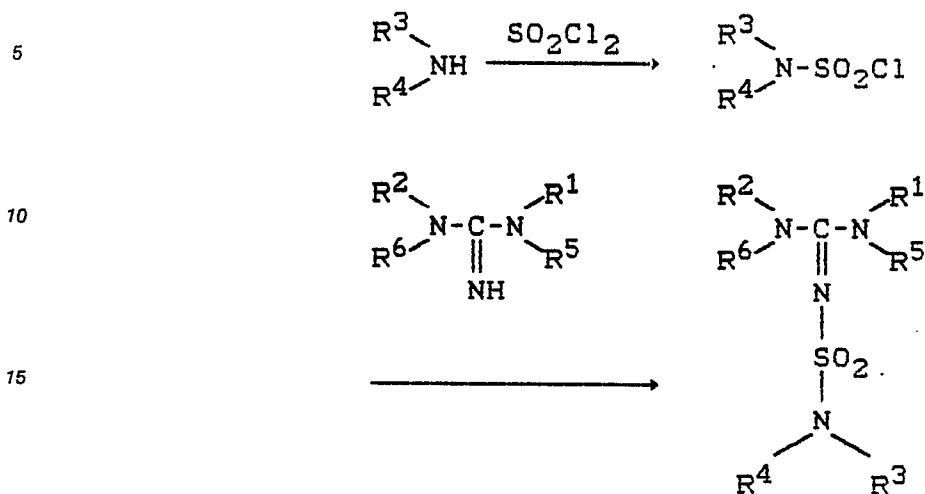
17



18

Die Zugänglichkeit der Guanidylsulfamide bzw. ihrer Vorstufen ist bekannt.

Erfindungsgemäße Verbindungen der Formel I werden am besten nach folgendem Reaktionsschema hergestellt:



Beispielhaft seien hier die Synthese der Verbindungen TEDM-4 und TEDM-1 beschrieben.

TEDM-4

1) N,N-Di-n-Butyl-Sulfamidsäurechlorid (Verbindung A)

Zu 135 g (1,0 mol) Sulfurylchlorid wurden unter Eiskühlung und kräftigem Rühren langsam 129 g (1,0 mol) Di-n-Butylamin innerhalb 5 h zugetropft. Dann wurde noch 5 h bei 90°C nachgerührt, nach Abkühlen unter Rühren mit Ether versetzt und vom angefallenen Niederschlag abgenutscht. Die Etherphase wurde einmal mit Wasser, einmal mit konzentrierter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und nochmals mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das erhaltene Öl wurde im Vakuum destilliert und lieferte 60 g Verbindung A (K_{p1mm} 110-112°C).

2) 64,6 g (0,56 mol) Tetramethylguanidin wurden in 500 ml trockenem Methylenchlorid gelöst. Hierzu wurden innerhalb 3 h bei Raumtemperatur 50 g (0,23 mol) Verbindung A, gelöst in 120 ml trockenem Methylenchlorid, zugetropft. Dann wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt, mehrmals mit Wasser (bis neutral) gewaschen, mit 10 g Bleicherde geklärt, mit Natriumsulfat getrocknet, abgesaugt und die Mutterlauge eingeeengt. Es wurden 55 g praktisch DC-reine Verbindung TEDM-4 als Öl erhalten.

TEDM-1

11,5 g (0,1 mol) Tetramethylguanidin wurden in 100 ml Methylenchlorid gelöst und unter Kühlung wurden bei Raumtemperatur 14,4 g (0,1 mol) Dimethylsulfamidsäurechlorid, gelöst in 50 ml Methylenchlorid zugetropft. Dann wurde 1 h nachgerührt und eingeeengt. Als Rückstand blieb ein gelber Brei, der mit 50 ml Petrolether verrührt und abgesaugt, festes HCl-Salz mit einem Schmelzpunkt von 205°C liefert. Dieses wurde in Wasser gelöst, mit Natriumhydrogencarbonatlösung auf pH = 7 gestellt, mit Methylenchlorid extrahiert; die Methylenchloridphase wurde getrocknet und eingeeengt. 6 g weiße Festsubstanz mit einem Schmelzpunkt von 97°C.

TEDM-3

6,9 g (0,06 mol) Tetramethylguanidin wurden in 50 ml Methylenchlorid gelöst. Bei Raumtemperatur wurde eine Lösung von 6,4 g (0,03 mol) N,N-Diisopropylsulfamidsäurechlorid in 25 ml Methylenchlorid zugetropft und 1 h nachgerührt. Dann wird mit Wasser neutral gewaschen. Die Methylenchloridphase wurde getrocknet (Na_2SO_4) und eingeeengt.

Ausbeute: 9,0 g

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 m^2 betragen, wobei sich die tatsächliche Menge des eingesetzten Silberhalogenids wegen seiner katalytischen Funktion (als belichtetes Silberhalogenid) in manchen Ausführungsformen hauptsächlich im unteren Teil des angegebenen Bereiches bewegt.

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

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

Zu Beispielen für Silbersalze aromatischer Carbonsäuren und anderer carboxylgruppenhaltiger Verbindungen gehören Silberbenzoat, Silber-3,5-dihydroxybenzoat, Silber-o-methylbenzoat, Silber-m-methylbenzoat, Silber-p-methylbenzoat, Silber-2,4-dichlorbenzoat, Silberacetamidobenzoat, Silbergallat, Silbertannat, Silberphthalat, Silberterephthalat, Silbersalicylat, Silberphenylacetat, Silberpyromellitat, Silbersalze von 3-Carboxymethyl-4-methyl-4-thiazolin-2-thion oder ähnlichen heterocyclischen Verbindungen. Geeignet sind ferner Silbersalze von organischen Mercaptanen, z.B. die Silbersalze von 3-Mercapto-4-phenyl-1,2,4-triazol, 2-Mercaptobenzimidazol, 2-Mercaptobenzothiazol, 2-Mercaptobenzoxazol, 2-Mercaptooxadiazol, Mercapto-triazin, 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. Daß 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 im allgemeinen 8 bis 20 C-Atomen und gegebenenfalls auch carbocyclische oder heterocyclische gegebenenfalls aromatische Gruppen enthalten. Mit dem übrigen Molekülteil sind diese Reste entweder direkt oder indirekt, z.B. über eine der folgenden Gruppen verbunden: -NHCO-, -NH₂SO₂-, -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:

5

10

15

20

25

30

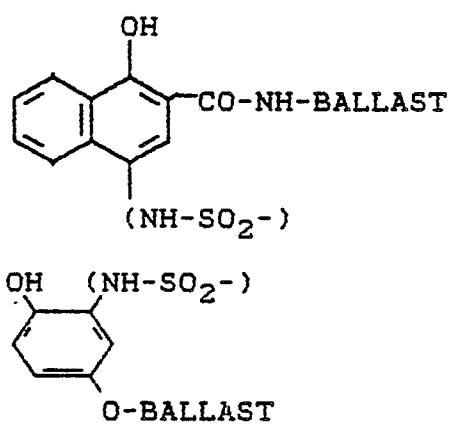
35

40

45

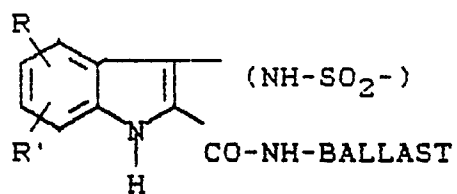
50

55

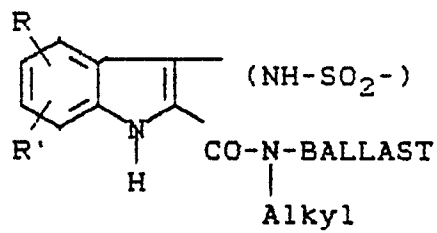


5

10

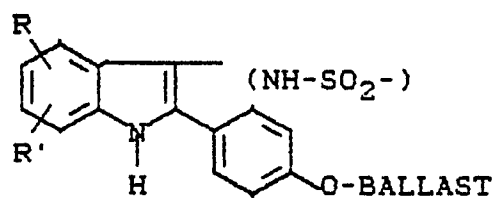


15

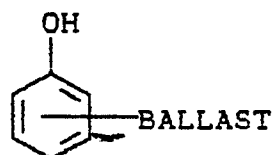


20

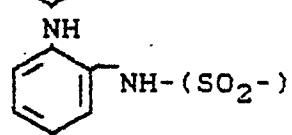
25



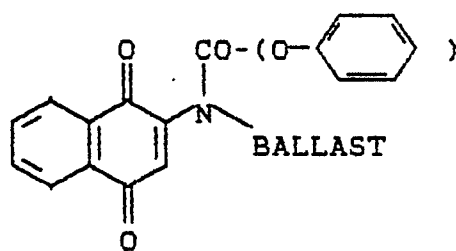
30



35

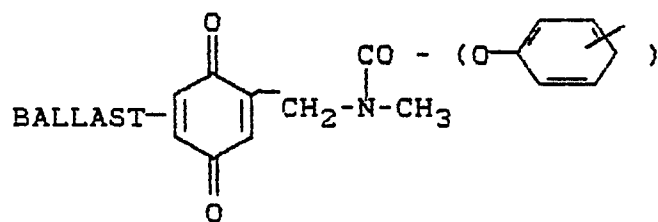


40

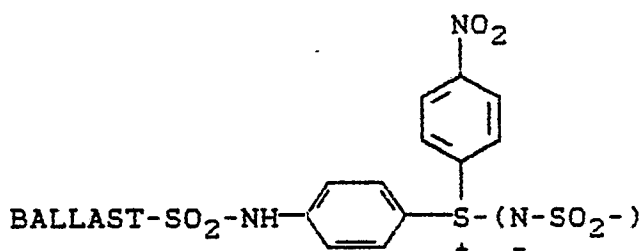
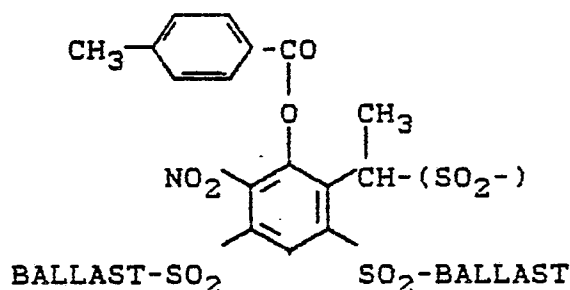
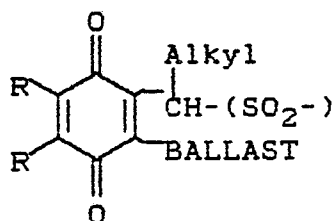
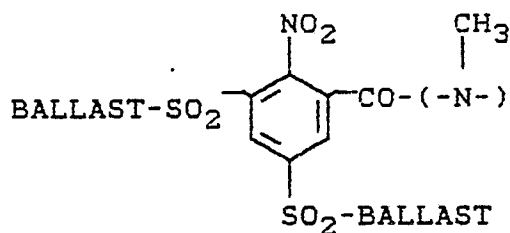


45

50



55



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 Alkyl- oder Arylgruppen.

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.

5 Geeignete Farbabspalter sind beispielsweise beschrieben in:

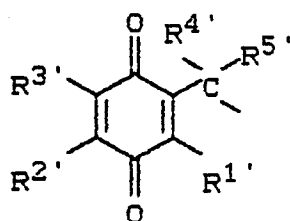
US-A-3 227 550, US-A-3 443 939, USA-A-3 443 940, DE-A-19 30 215, DE-A-22 42 762, DE-A-24 02 900, DE-A-24 06 664, DE-A-25 05 248, DE-A-25 43 902, DE-A-26 13 005, DE-A-26 45 656, DE-A-28 09 716, DE-A-28 23 159, BE-A-861 241, EP-A-0 004 399, EP-A-0 004 400, DE-A-30 08 588, DE-A-30 14 669, GB-A-80 12 242.

10 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
15 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
20 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
25 einem in begrenzter Menge vorliegenden Reduktionsmittel, einer sogenannten Elektronendonoverbindung oder einer Elektronendonovorläuferverbindung, 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 Elektronendonoverbindungen kann sich die Mitwirkung von Elektronenübertragungsmitteln
30 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 mit einem Trägerrest der folgenden Formel enthält:



"Carquin"

worin bedeuten

R^{1'} Alkyl oder Aryl;

45 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;

50 R^{5'} Alkyl oder vorzugsweise Wasserstoff;

und wobei mindestens einer der Reste R^{1'} bis R^{4'} 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-O 004 399, DE-A-30 08 588, DE-A-30 14 669.

55 Die in Kombination mit einem reduzierbaren Farbabspalter verwendete Elektronendonoverbindung 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 Elektronendonoverbindung gewissermaßen miteinander in

Konkurrenz treten, ersteres dem letzteren aber jedenfalls in Gegenwart von belichtetem Silberhalogenid hierbei überlegen ist, wird das vorhandene Silberhalogenid nach Maßgabe einer vorausgegangenen bildmäßigen Belichtung bestimmend für die Bildbereiche, innerhalb derer der Farbabspalter durch die Elektronendonoverbindung in seine reduzierte Form überführt wird.

- 5 Die in begrenzter Menge vorliegende Elektronendonoverbindung 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
10 Reaktion mit dem Farbabspalter zur Verfügung. Hierbei entsteht gleichsam eine bildmäßige Verteilung an nicht verbrauchter Elektronendonoverbindung.

Als Elektronendonoverbindung 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).

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

- 20 Besonders geeignet sind solche Elektronendonoverbindungen, die erst unter den Bedingungen der Wärmeentwicklung in der Schicht aus entsprechenden Elektronendonovorläuferverbindungen gebildet werden, d.h. Elektronendonoverbindungen, die in dem Aufzeichnungsmaterial vor der Entwicklung nur in einer verkäpten Form vorliegen, in der sie praktisch unwirksam sind. Unter den Bedingungen der Wärmeentwicklung werden dann die zunächst unwirksamen Elektronendonoverbindungen in ihre wirksame
25 Form überführt, indem beispielsweise bestimmte Schutzgruppen hydrolytisch abgespalten werden. Im vorliegenden Fall werden auch die erwähnten Elektronendonovorläuferverbindungen als Elektronendonoverbindung verstanden.

- Die genannten wesentlichen Bestandteile des bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Aufzeichnungsmaterials, nämlich das lichtempfindliche Silberhalogenid, das gegebenenfalls vorhandene im
30 wesentlichen nicht lichtempfindliche reduzierbare Silbersalz und der Farbabspalter, gegebenenfalls in Kombination mit einer Elektronendonoverbindung 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
35 beispielsweise Polyurethane, gegebenenfalls in Abmischung mit Gelatine, erwiesen wie dies beispielsweise in DE-A-35 30 156 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.
40 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 Aufzeichnungsmaterial mehrere, d.h. in der Regel drei, Zuordnungen von Farbabspalter und jeweils unterschiedlich spektral sensibilisiertem
45 Silberhalogenid, wobei bevorzugt jeweils der Absorptionsbereich des aus dem Farbabspalter freigesetzten 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
50 wasserdurchlässigen Bindemittel, z.B. Gelatine, befinden, die im wesentlichen die Funktion haben, die verschiedenen Zuordnungen voneinander zu trennen und auf diese Weise einer Farbverfälschung entgegenzuwirken. In einem solchen Fall enthält das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete farbfotografische Aufzeichnungsmaterial beispielsweise eine lichtempfindliche Bindemittelschicht, in der das darin enthaltene Silberhalogenid durch spektrale Sensibilisierung überwiegend rot empfindlich ist, eine weitere
55 lichtempfindliche Bindemittelschicht, in der das darin enthaltene Silberhalogenid durch spektrale Sensibili-

sierung 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 gegebenenfalls enthaltenen Elektronendonoverbindungen können gleich oder verschieden sein.

- 5 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 Bindemittel eingeschlossen ist. Solche Dispersionen werden auch als Paketemulsion bezeichnet. Sie werden durch komplexe Coazervation erhalten.

Unter der Bezeichnung "komplexe Coazervation" versteht man das Auftreten zweier Phasen bei der Vermischung je einer wäßrigen Lösung eines polykationischen Kolloids und eines polyanionischen Kolloids, wobei eine konzentrierte Kolloidphase (im folgenden als komplexes Coazervat bezeichnet) und eine verdünnte Kolloidphase (im folgenden als Gleichgewichtslösung bezeichnet) aufgrund einer elektrischen Wechselwirkung gebildet werden. Das komplexe Coazervat wird aus der Gleichgewichtslösung in der Form von Tröpfchen abgeschieden und erscheint als weiße Trübung. Wenn die komplexe Coazervation in Anwesenheit eines Feststoffes wie Silberhalogenid oder feiner Öltröpfchen durchgeführt wird, nimmt man allgemein an, daß das komplexe Coazervat den Feststoff oder die Tröpfchen im Innern von Kolloidteilchen einschließt. Als Ergebnis hiervon wird eine Dispersion von 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. Dies ist deswegen möglich, weil das Ausmaß der Belichtung eines bestimmten Silberhalogenidteilchens nahezu ausschließlich bestimmend wird für das Ausmaß der Farbstofffreisetzung aus demjenigen Farbabspalter, der sich in dem gleichen Coazervatteilchen (Paket) befindet wie das Silberhalogenid. Die Verwendung von Paketemulsionen ermöglicht somit die Unterbringung je einer blauempfindlichen, einer grünempfindlichen und einer rottempfindlichen Silberhalogenidemulsion mit gegebenenfalls zusätzlich vorhandenem im wesentlichen nicht lichtempfindlichen Silbersalz und jeweils spektral zugeordneten Farbabspaltern in der gleichen Bindemittelschicht, ohne daß eine schwerwiegende Farbverfälschung befürchtet werden muß.

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 Hilfsstoffe sind beispielsweise Hilfsentwickler. Diese Hilfsentwickler haben im allgemeinen entwickelnde Eigenschaften für belichtetes Silberhalogenid; im vorliegenden Fall wirken sie sich in erster Linie förderlich auf die zwischen dem belichteten Silbersalz (= Silbersalz in Gegenwart von belichtetem Silberhalogenid) und dem Reduktionsmittel ablaufenden Reaktionen aus, wobei das Reduktionsmittel im Falle der Verwendung oxidierbarer Farbabspalter mit letzteren identisch ist, bzw. im Fall der Verwendung reduzierbarer Farbabspalter seinerseits mit dem Farbabspalter reagiert. Da diese Reaktionen hauptsächlich in einem Übertrag von Elektronen bestehen, werden die Hilfsentwickler auch als Elektronenübertragungsmittel (electron transfer agent; ETA) bezeichnet. Beispiele für geeignete Hilfsentwickler sind etwa Hydrochinon, Brenzkatechin, Pyrogallol, Hydroxylamin, Ascorbinsäure, 1-Phenyl-3-pyrazolidon 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.

5 Weitere Hilfsstoffe sind beispielsweise basische Stoffe oder Verbindungen, die unter dem Einfluß der Wärmebehandlung basische Stoffe zur Verfügung zu stellen vermögen. Hier sind beispielsweise zu erwähnen Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumacetat und organische Basen, insbesondere Amine wie Alkylamine, Pyrrolidin, Piperidin, Amidin, Guanidin und deren Salze, insbesondere Salze mit aliphatischen Carbonsäuren. Durch Zurverfügungstellung der basischen Stoffe wird
10 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. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, sowie auch Verbindungen vom Typ des Natriumbenztriazolats, die als Komplex mit verschiedenen Mengen Wasser (bis 24 mol H_2O) 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.

20 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 Bindermittelschicht, die während der Wärmebehandlung mit den lichtempfindlichen Schichten in Kontakt steht, die genannten TEDM in der erforderlichen Menge enthält. Beim Erwärmen bildet das TEDM
25 jedenfalls in den Schichten, die in die Entwicklungs- und Farbdiffusionsvorgänge einbezogen sind, ein geeignetes für die Entwicklungs- und Farbdiffusionsvorgänge förderliches solubilisierendes Medium. Das erfindungsgemäße TEDM kann somit in einer lichtempfindlichen Schicht, die Silberhalogenid und eine farbgebende Verbindung enthält, oder in einer nicht lichtempfindlichen Bindermittelschicht oder auch in mehreren der genannten Schichten enthalten sein. Es kann auch in einer Bildempfangsschicht enthalten
30 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.

35 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 DE-A-35 23 361 beschrieben.

Das erfindungsgemäße TEDM kann auch, ohne daß dies den Rahmen der Erfindung sprengt, in
40 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
45 Wärmebehandlung unterzieht, bei der die lichtempfindliche Bindermittelschicht für eine Zeit von etwa 0,5 bis 300 s auf eine erhöhte Temperatur, z.B. im Bereich von 80 bis 250°C, gebracht wird. Hierdurch werden in dem Aufzeichnungsmaterial geeignete Bedingungen für die Entwicklungsvorgänge einschließlich der Farbstoffdiffusion geschaffen, ohne daß es der Zufuhr eines flüssigen Mediums, z.B. in Form eines Entwicklerbades bedarf. Bei der Entwicklung werden aus den Farbabspaltern bildmäßig diffusionsfähige Farbstoffe freigesetzt und auf eine Bildempfangsschicht übertragen, die entweder integraler Bestandteil des erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials ist oder sich mit jenem zumindest während der Entwicklungszeit in Kontakt befindet. Hierbei finden in einem Einschnitt-Entwicklungsprozeß bildmäßige
50 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 abspaltem 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 Guanyldiazonderivate von Alkylvinylketonpolymerisaten, wie beispielsweise beschrieben in der US-A-2 882 156, oder Guanyldiazonderivate von Acylstyrolpolymerisaten, wie beispielsweise beschrieben in DE-A-20 09 498. Im allgemeinen wird man jedoch den zuletzt genannten beizenden Bindemitteln andere Bindemittel, z.B. Gelatine, zusetzen.

Sofern die Bildempfangsschicht auch nach vollendeter Entwicklung in Schichtkontakt mit dem lichtempfindlichen Element verbleibt, befindet sich zwischen ihnen in der Regel eine alkalidurchlässige pigmenthaltige lichtreflektierende Bindemittelschicht, die der optischen Trennung zwischen Negativ und Positiv und als ästhetisch ansprechender Bildhintergrund für das 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 welchem letzterem Fall die Belichtung zweckmäßigerweise durch den transparenten Schichtträger vorgenommen wird.

Beispiel 1

Ein lichtempfindliches Element eines thermisch entwickelbaren fotografischen Aufzeichnungsmaterials gemäß der Erfindung wurde dadurch hergestellt, daß auf einen transparenten Träger aus Polyethylterephthalat von 175 µm Dicke folgende Schichten nacheinander aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich dabei jeweils auf 1m².

Schicht 1

Eine Schicht mit einer grünsensibilisierten Silberhalogenidemulsion aus 0,5 g Silbernitrat mit einem Anteil von 4 mol-% Chlorid, 88,7 mol-% Bromid und 7,3 mol-% Iodid und einem Korndurchmesser von 0,3 µm, Silberbenzotriazol aus 0,5 g Silbernitrat, 0,3 g Farbabspalter A, emulgiert in 0,15 g Diethylauramid, und 1,5 g Gelatine.

Schicht 2

Eine Schicht bestehend aus 1 g Guanidiniumtrichloracetat, 0,03 g des Netzmittels B, 0,24 g 4-Methyl-4-hydroxy-methylphenidon, 0,06 g Natriumsulfit; 1,5 g Gelatine und 0,25 g bzw. 0,5 g bzw. 1,0 g der erfindungsgemäßen Verbindung TEDM-1.

Schicht 3

Eine Härtungsschicht bestehend aus 0,5 g Gelatine und 0,15 g Härtungsmittel CAS Reg.-Nr. 65 411-60-1.

Das so hergestellte lichtempfindliche Element wird als Material 1 bezeichnet. Weitere Materialien 2 und 3 wurden hergestellt, die sich von Material 1 dadurch unterschieden, daß die erfindungsgemäße Verbindung TEDM-1 in Schicht 2 in veränderten Mengen verwendet wurde und zwar

Material 2 - 0,5 g

Material 3 - 1,0 g

Ein weiteres Material 4 wurde als Vergleichsmaterial hergestellt, das die angegebenen Schichten aufwies, jedoch in Schicht 2 kein TEDM enthielt.

20

Herstellung eines Bildempfangselements

Ein Bildempfangselement wurde dadurch hergestellt, daß auf einen Schichtträger aus mit Polyethylen kaschiertem Papier folgende Schichten aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich auch hier jeweils auf 1 m².

Schicht 1

Eine Beizschicht bestehend aus 2 g Polyurethanbeize aus 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und N-Ethyldiethanolamin, quaterniert mit Epichlorhydrin (gemäß DE-A-26 31 521, Herstellungsbeispiel 1), 0,035 g Netzmittel B und 2 g Gelatine.

35 Schicht 2

Eine Härtungsschicht bestehend aus 0,8 g Gelatine und 0,5 g des bereits erwähnten Härtungsmittels.

40 Verarbeitung

Nach der Belichtung des lichtempfindlichen Elements (Materialien 1-4) durch einen Stufenkeil erfolgte die Verarbeitung in zwei Schritten. Im ersten Prozeßschritt wurde das lichtempfindliche Element 60 s bei 115°C behandelt. Dies erfolgte mit Hilfe einer Heizplatte, wobei das Material mit einer weiteren Platte abgedeckt wurde. Im zweiten Prozeßschritt wurde das Bildempfangselement nach Eintauchen in Wasser auf das bereits wärmebehandelte, lichtempfindliche Element auflaminiert, und der so gebildete Set wurde dann unter Andruck analog dem ersten Prozeßschritt für 2 min bei 70°C behandelt. Während dieser Zeit erfolgte der Farbübertrag aus dem lichtempfindlichen Element in das Bildempfangselement. Danach wurden beide Schichtelemente voneinander getrennt. Das Bildempfangselement zeigte ein purpurfarbenes Negativbild von der Belichtungsvorlage.

Die Entwicklungsergebnisse der Materialien 1-4 sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Aufgetragen sind die hinter Grünfilter gemessenen Minimal- und Maximalfarbdichten.

55

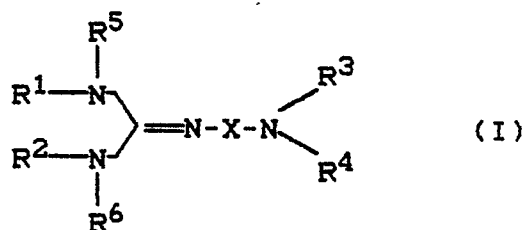
Tabelle 1

Material	TEDM-1 g/m ²	Farbübertrag	
		D min	D max
1	0,25	0,13	0,65
2	0,50	0,15	1,20
3	1,00	0,33	2,33
4	-	0,15	0,50

Wie Tabelle 1 zeigt, ist bei Zusatz der erfindungsgemäßen Verbindung TEDM-1 im Vergleich zum Schichtaufbau ohne Zusatz ein deutlicher Dichteanstieg zu beobachten, ohne daß sich im gleichen Verhältnis die Minimaldichten erhöhen.

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 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:



worin bedeuten

X -SO₂- oder -CO-;

R¹ -R⁴ Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aryl;

R⁵, R⁶ Acyl oder einen Rest wie angegeben für R¹ -R⁴;

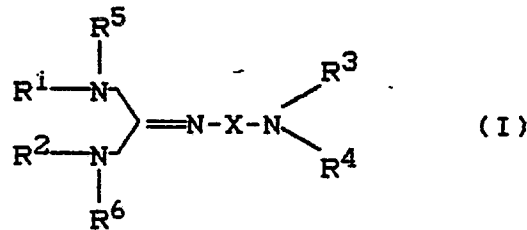
wobei R¹ zusammen mit R⁵, R² zusammen mit R⁶, R³ zusammen mit R⁴ und/oder R¹ zusammen mit R² jeweils einen mindestens ein Stickstoffatom enthaltenden heterocyclischen Ring bilden können.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I die Substituenten R¹ und R², R³ und R⁴, R⁵ und R⁶ jeweils paarweise gleich sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I die Substituenten R¹ bis R⁶ für Alkyl mit bis zu 4 C-Atomen stehen, und l und m jeweils 0,1 oder 2 stehen, wobei jedoch l und m nicht gleichzeitig 0 sein können.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-3, 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.

5. Durch Wärmebehandlung entwickelbares farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer auf einem Schichtträger angeordneten Bindemittelschicht, die lichtempfindliches Silberhalogenid, gegebenenfalls in Kombination mit einem im wesentlichen nicht lichtempfindlichen 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 thermische Entwicklungs- und Diffusionsförderungsmittel der folgenden Formel I entspricht:



worin bedeuten

X -SO₂- oder -CO-;

- 20 R¹ -R⁴ Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder Aryl;

R⁵, R⁶ Acyl oder einen Rest wie angegeben für R¹ -R⁴;

wobei R¹ zusammen mit R⁵, R² zusammen mit R⁶, R³ zusammen mit R⁴ und/oder R¹ zusammen mit R² jeweils einen mindestens ein Stickstoffatom enthaltenden heterocyclischen Ring bilden können.

6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I die Substituenten R¹ und R², R³ und R⁴, R⁵ und R⁶ jeweils paarweise gleich sind.

7. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I die Substituenten R¹ bis R⁶ für Alkyl mit bis zu 4 C-Atomen stehen.