

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 265 808
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 87115237.7

(51)

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

(22)

Anmeldetag: 17.10.87

(30)

Priorität: 30.10.86 DE 3636971

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.05.88 Patentblatt 88/18

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

(71)

Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**
Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(72)

Erfinder: **Boie, Immo, Dr.**
Stöcken 13a
D-5672 Leichlingen(DE)
Erfinder: **Peters, Manfred, Dr.**
Gutenbergstrasse 25
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Himmelmann, Wolfgang, Dr.**
Im Ziegelfeld 7
D-5090 Leverkusen 3(DE)
Erfinder: **Kaluschke, Thomas**
Metzholz 76A
D-5672 Leichlingen(DE)
Erfinder: **Schenk, Günther, Dr.**
Rybniker Strasse 6
D-5000 Köln 80(DE)
Erfinder: **Wingender, Kaspar**
Rüttersweg 53
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Frank, Karl, Dr.**
Auf dem Forst 22
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(54)

Fotografisches Farbdiffusionsübertragungsverfahren und hierfür geeignetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial.

(57)

Als schleiersenkende Verbindungen für das fotografische Farbdiffusionsübertragungsverfahren, bei dem ein bildmäßig belichtetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, das in mindestens einer auf einem Schichtträger befindlichen Bindemittelschicht lichtempfindliches Silbersalz und einen nicht diffundierenden Farbabspalter enthält, zur Erzeugung eines diffusionsfähigen Farbstoffbildes, bevorzugt durch Wärmeeinwirkung, entwickelt wird, und bei dem das diffusionsfähige Farbstoffbild in eine Bildempfangsschicht übertragen wird, eignen sich in Wasser lösliche, im wesentlichen nicht härtende Aldehyde oder in Wasser lösliche, im wesentlichen nicht härtende Aldehydvorläuferverbindungen.

EP 0 265 808 A2

Fotografisches Farbdiffusionsübertragungsverfahren und hierfür geeignetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial

Die Erfindung betrifft ein fotografisches Farbdiffusionsübertragungsverfahren zur Erzeugung farbiger Diffusionsbilder und insbesondere ein solches Verfahren, bei dem die Entwicklung durch Einwirkung von Wärme bewirkt wird. Zur Erzeugung der Farbstoffbilder werden nicht diffundierende Farbabspalter verwendet. Zur Verringerung des Schleiers wird die Entwicklung in Gegenwart eines Aldehyds durchgeführt, der
 5 entweder als solcher oder in Form einer Vorläuferverbindung in einer der Schichten des farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials enthalten sein kann.

Fotografische Aufzeichnungsmaterialien, einschließlich solcher für die Farbfotografie, enthalten üblicherweise mindestens eine Bindemittelschicht, in der das lichtempfindliche Silberhalogenid und gegebenenfalls die für die Farbbilderzeugung erforderlichen Substanzen dispergiert sind, und solche Schichten
 10 sind meistens gehärtet um sie gegen mechanische Beschädigungen, insbesondere während der Verarbeitung, widerstandsfähig zu machen. Als Härtungsmittel kommt eine Reihe von Verbindungsklassen in Frage, darunter auch Aldehyde, vor allem Dialdehyde. Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf im wesentlichen nicht härtende Aldehyde und deren Vorläuferverbindungen als schleiersenkenden Zusatz in farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien für das Farbdiffusionsübertragungsverfahren.

Wärmeentwickelbare fotografische Aufzeichnungsmaterialien mit Silberhalogenidemulsionen als lichtempfindlichen Zusatz sind bereits beschrieben. Eine Übersicht über den Einsatz von Silberhalogenidemulsionen bei thermografischen Verfahren in hydrophilen und hydrophoben Medien findet sich beispielsweise in Research Disclosure 17029, (Juni 1978). Das Silberhalogenid kann hierbei neben der Bildung des latenten Bildes selbst als metallisches Silber zum Bildaufbau beitragen oder aber auch als Oxidationsmittel
 20 für nachgeschaltete Farbreaktionen dienen. Als mögliche farbgebende Verbindungen können u.a. konventionelle Farbkuppler oder Leukofarbstoffbasen, die bei Oxidation ein Farbstoffbild erzeugen, in Frage kommen.

Als farbgebende Verbindung eignen sich 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
 25 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
 30 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
 35 übertragen wird. Für die Herstellung mehrfarbiger Bilder müssen mehrere solcher Kombinationen vorhanden sein, wobei das Silberhalogenid in jeder dieser Kombinationen für einen anderen Spektralbereich des Lichtes empfindlich ist und entsprechend seiner Spektralempfindlichkeit einen Farbabspalter zugeordnet enthält, der einen Farbstoff einer anderen Farbe freisetzt, meist einer Farbe, die komplementär ist zu der Farbe des Lichtes, für die das betreffende Silberhalogenid eine überwiegende Empfindlichkeit aufweist.
 40 Solche Zuordnungen können in verschiedenen Schichten übereinander angeordnet sein.

Nicht ohne Probleme ist jedoch der Bildschleier, der vielfach noch zu hoch liegt. Dies wird besonders deutlich bei thermischer Belastung beispielsweise bei verlängerten Prozeßzeiten, die zu einer deutlichen Erhöhung der Schleierwerte führen. Hierdurch wird der Verarbeitungsspielraum für ein derartiges Material stark eingeengt, was naturgemäß ein Problem für die Gleichmäßigkeit der Bildergebnisse darstellt.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein fotografisches Farbdiffusionsübertragungsverfahren anzugeben und ein hierfür geeignetes Aufzeichnungsmaterial zu schaffen, das die Herstellung farbiger Übertragsbilder mit geringerem Schleier ermöglicht. Ein weiteres Ziel der Erfindung besteht darin, ein
 45 wärmeentwickelbares fotografisches Aufzeichnungsmaterial zu schaffen, das eine hohe Schleierstabilität hat, die das Aufzeichnungsmaterial gegenüber Prozessschwankungen weniger anfällig macht. Ein weiteres Ziel besteht darin, ein Aufzeichnungsmaterial mit einer verbesserten D_{min}/D_{max} -Relation zu entwickeln.
 50

Diese Ziele werden erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß die Entwicklung in Gegenwart eines in Wasser löslichen, im wesentlichen nicht härtenden Aldehyds oder einer in Wasser löslichen, im wesentlichen nicht härtenden Aldehydvorläuferverbindung durchgeführt wird.

Gegenstand der Erfindung ist ein fotografisches Farbdiffusionsübertragungsverfahren, bei dem ein bildmäßig belichtetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, das in mindestens einer auf einem Schichtträger befindlichen Bindemittelschicht lichtempfindliches Silbersalz und einen nicht diffundierenden Farbabspalter enthält, zur Erzeugung eines diffusionsfähigen Farbstoffbildes entwickelt wird, und bei dem das diffusionsfähige Farbstoffbild in eine Bildempfangsschicht übertragen wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklung in Gegenwart eines in Wasser löslichen, im wesentlichen nicht härtenden Aldehyds oder einer in Wasser löslichen, im wesentlichen nicht härtenden Aldehydvorläuferverbindung durchgeführt wird.

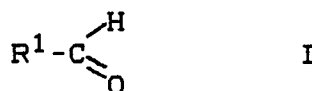
Die Entwicklung wird bevorzugt durch Wärmebehandlung bewirkt, wobei es wiederum besonders bevorzugt ist, wenn die Wärmebehandlung ohne Zuführung einer Verarbeitungsflüssigkeit von außen durchgeführt wird.

Die erfindungsgemäß verwendeten schleiersenkenden Verbindungen sind in Wasser löslich; darunter ist zu verstehen, daß sich von der betreffenden Verbindung in 100 ml Wasser bei 20° C mindestens 0,1 g, vorzugsweise mindestens 5 g lösen.

Die erfindungsgemäß verwendeten schleiersenkenden Verbindungen sind im wesentlichen nicht härtend. Darunter wird verstanden, daß der Härtungszustand der Schichten des farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials durch die Anwesenheit der erfindungsgemäß verwendeten schleiersenkenden Verbindungen nicht wesentlich verändert wird.

Viele Aldehyde, insbesondere Dialdehyde üben eine vernetzende Wirkung auf die üblicherweise als Bindemittel verwendete Gelatine aus und werden daher häufig als Härtungsmittel verwendet. Auf solche vernetzend wirkenden Aldehyde und Aldehydderivate bezieht sich die Erfindung nicht, obwohl es nicht ausgeschlossen erscheint, daß auch sie als schleiersenkende Verbindungen verwendet werden können. Wenn jedoch als schleiersenkende Verbindung eine Aldehydvorläuferverbindung verwendet wird, aus der bei der Entwicklung ein Aldehyd mit härtender Wirkung freigesetzt wird, dann ist dies, solange die Aldehydvorläuferverbindung selbst keine härtende Wirkung hat, im Sinne der Erfindung unschädlich, wenn und soweit im Zeitpunkt der Freisetzung des Aldehyds bei der Entwicklung der endgültige Härtungszustand in der Regel bereits erreicht ist bzw. nicht mehr wesentlich verändert wird.

Der erfindungsgemäß verwendete, im wesentlichen nicht härtende Aldehyd oder der bei Entwicklung aus der im wesentlichen nicht härtenden Aldehydvorläuferverbindung freigesetzte Aldehyd kann beispielsweise durch folgende Formel I dargestellt werden



worin bedeuten:

R¹ H, Alkyl, Aralkyl oder -(NH)_n-R²;

R² Aryl oder eine heterocyclische Gruppe;

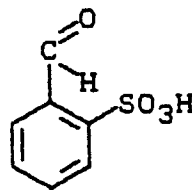
n 0 oder 1,

wobei die durch R¹ dargestellten Reste gegebenenfalls z.B. durch -COOH, -SO₃H oder -OH derart substituiert sind, daß der betreffende Aldehyd oder die betreffende Aldehydvorläuferverbindung in Wasser löslich ist. Darüber hinaus können die Reste R¹ weitere Substituenten enthalten wie Halogenatome oder Alkyl-, Aryl-, Amino-, Sulfonamido-, Carbonamido-, Carbamoyl- oder Sulfamoylgruppen. Der Rest R¹ enthält aber wenigstens immer dann, wenn der Aldehyd nicht in Form einer Aldehydvorläuferverbindung mit blockierter Aldehydgruppe vorliegt, keine weitere Aldehydgruppe oder eine andere reaktive Gruppe, die mit Aminogruppen der Gelatine zu reagieren vermag.

In der Aldehydvorläuferverbindung liegt die Aldehydgruppe in blockierter Form vor, z.B. als Acetal, Schiff'sche Base oder Hydrogensulfitadditionsprodukt.

Beispiele geeigneter schleiersenkender Verbindungen sind im folgenden angegeben:

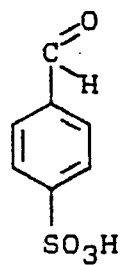
AV-1



5

10

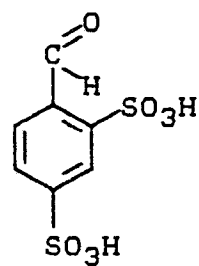
AV-2



15

20

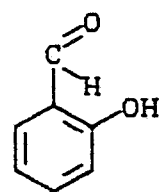
AV-3



25

30

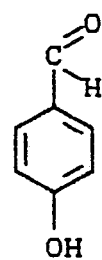
AV-4



35

40

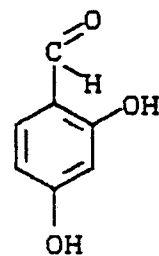
AV-5



45

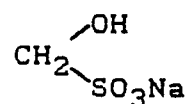
50

AV-6

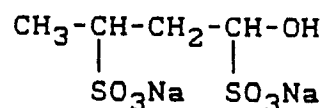


55

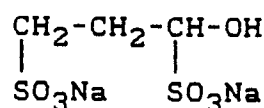
AV-7



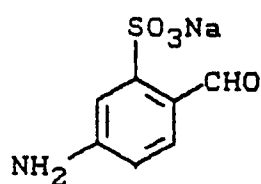
AV-8



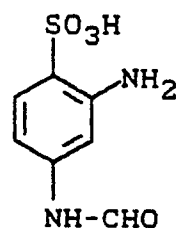
AV-9



AV-10



AV-11



Die erfindungsgemäß verwendeten Aldehyde bzw. Aldehydvorläuferverbindungen sind bekannte Verbindungen. Ihre Herstellung ist in der einschlägigen Literatur beschrieben.

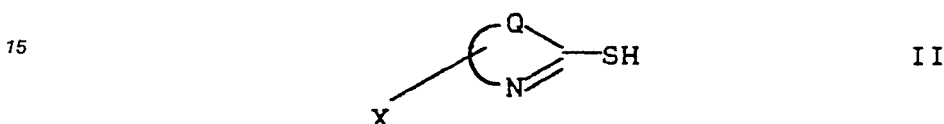
Die Einbringung der Aldehyde bzw. Aldehydvorläuferverbindungen in den Schichtaufbau kann in eine oder mehrere Schichten erfolgen. Vorzugsweise werden sie in eine zur Silberhalogenidschicht benachbarte Schicht eingesetzt. Der Auftrag der schleiermindernden Aldehydzusätze kann von 0,05 bis 10,0 g/m² betragen.

Ein wesentlicher Bestandteil des erfindungsgemäß verwendeten farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials ist Silberhalogenid, das aus Silberchlorid, Silberbromid, Silberiodid oder deren Gemischen bestehen und eine Teilchengröße zwischen 0,02 und 2,0 µm, vorzugsweise zwischen 0,1 und 1,0 µm aufweisen kann. Die Silberhalogenidkörner können einen regulären Kristallaufbau, beispielsweise in Würfel- oder Oktaederform aufweisen. Sie können aber auch einen irregulären Kristallaufbau haben oder in Plättchenform ausgebildet sein. Bei Mischkristallen können die Silberhalogenide gleichmäßig über den gesamten Kristallquerschnitt verteilt sein. Die Silberhalogenidzusammensetzung kann aber auch in verschiedenen Bereichen unterschiedlich sein. So können auch Silberhalogenidemulsionen mit geschichtetem Kornaufbau verwendet werden, bei denen mindestens zwei Schichten mit einer unterschiedlichen Silberhalogenidzusammensetzung vorliegen. In der Regel werden negativ arbeitende Silberhalogenidemulsionen verwendet; es können aber in weiteren Ausführungsformen auch direkt positiv arbeitende Silberhalogenidemulsionen eingesetzt werden, wie sie beispielsweise in DE-A-23 32 802, DE-A-23 08 239 und DE-A-22 11 728 beschrieben werden. Die lichtempfindliche Emulsion kann als unsensibilisiertes Silberhalogenid vorliegen oder aber auch durch geeignete Zusätze chemisch und/oder spektral sensibilisiert sein, wobei der spektrale Sensibilisator vor, während und nach der chemischen Reifung zugesetzt werden kann.

Die Menge des lichtempfindlichen Silberhalogenids kann in der jeweiligen Schicht zwischen 0,01 und 3,0 g pro m² betragen, wobei sich die tatsächliche Menge des eingesetzten Silberhalogenids jeweils nach den Erfordernissen der eingesetzten Reaktionspartner und den gewünschten Effekten richtet.

In durch Wärmebehandlung entwickelbaren fotografischen Aufzeichnungsmaterialien können bekanntlich vielfach zusätzlich zu dem lichtempfindlichen Silberhalogenid weitere im wesentlichen nicht lichtempfindliche oder jedenfalls sehr viel weniger lichtempfindliche Silbersalze verwendet werden. Von Vorteil sind Zusätze von organischen Silbersalzen, die etwa gleich bzw. schwerer löslich sind als das lichtempfindliche Silberhalogenid. Geeignet sind beispielsweise Silbersalze von organischen cyclischen Iminoverbindungen. In bevorzugten Beispielen gehören hierzu Silbersalze von Benzotriazol und dessen Derivaten, wie zum Beispiel von alkyl-, hydroxy-, sulfo- oder halogen-substituierten Benzotriazolen. Die organische Silbersalzverbindung, die zugesetzt wird, kann in molarem Überschuß bzw. Unterschluß oder äquimolar zur Silberhalogenidverbindung zugesetzt werden. Sie ist dem jeweiligen Erfordernissen im Schichtaufbau anzupassen.

Außer den erfindungsgemäßen schleiersenkenden Verbindungen können zusätzlich weitere Antischleiermittel und Stabilisatoren verwendet werden. Von Vorteil sind beispielsweise schleiersenkende Verbindungen, die der folgenden Formel II entsprechen.

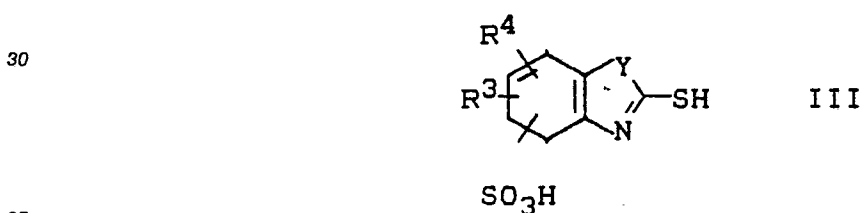


20 worin

Q den erforderlichen Rest zur Vervollständigung einer heterocyclischen Gruppe mit mindestens einem 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring und

X eine Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe oder einen eine Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe enthaltenden Rest bedeuten, wobei die Carbonsäure- bzw. Sulfonsäuregruppe auch in anionischer Form vorliegen kann, z.B. als Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalz, wie auch Salz von organischen Basen wie Tri- oder Tetraalkylammoniumsalz.

Besonders vorteilhafte schleiersenkende Verbindungen sind solche der allgemeinen Formel III



35 worin

Y -O-, -S-, -Se- oder -NR⁵;

R³, R⁴ gleich oder verschieden, Wasserstoff, Alkyl, bevorzugt mit bis zu 6 C-Atomen wie Methyl, Ethyl, Alkenyl wie Allyl, Cycloalkyl wie Cyclohexyl, Aryl wie Phenyl, Aralkyl wie Benzyl, Halogen wie Cl oder Br, oder R¹ und R² zusammen einen ankondensierten Benzolring;

R Wasserstoff, Alkyl bevorzugt mit bis zu 6 C-Atomen wie Methyl, Ethyl, Alkenyl wie Allyl, Cycloalkyl wie Cyclohexyl, Aralkyl wie Benzyl, Aryl wie Phenyl, wobei die genannten Reste weiter substituiert sein können, z.B. durch Hydroxy, Alkoxy oder Halogen, bedeuten.

Die genannten heterocyclischen Mercaptoazolcarbonsäuren bzw. -sulfonsäuren sind bekannte Verbindungen, ihre Herstellung ist in der einschlägigen Literatur beschrieben; ihre Anwendung ist beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung P 36 18 118.8 beschrieben.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil des erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials ist eine nicht diffundierende farbgebende Verbindung. Diese kann als Folge einer bei der Entwicklung stattfindenden Redoxreaktion einen diffusionsfähigen Farbstoff freisetzen. Sie wird im folgenden als Farbabspalter bezeichnet.

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

5 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

10 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
 15 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-, -NHSO₂-, -NR-, wobei R Wasserstoff oder Alkyl bedeutet, -O- oder -S-. Zusätzlich kann der Ballastrest auch wasserlöslichmachende Gruppen enthalten, wie z.B. Sulfogruppen oder Carboxylgruppen,
 20 pen, 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-
 25 209.

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:

30

35

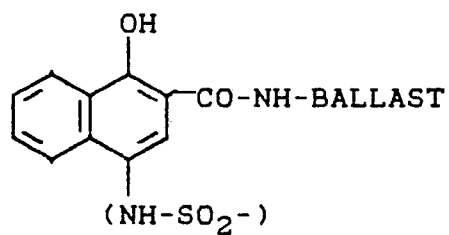
40

45

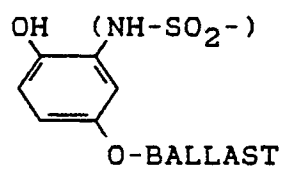
50

55

5

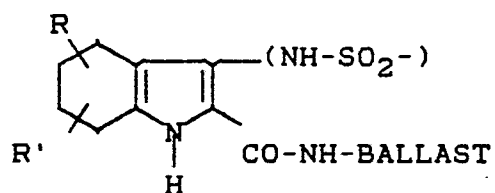


10

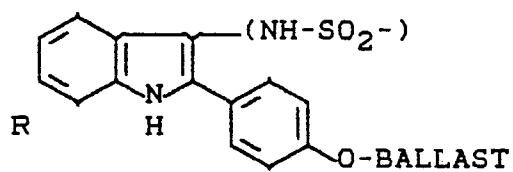


15

20

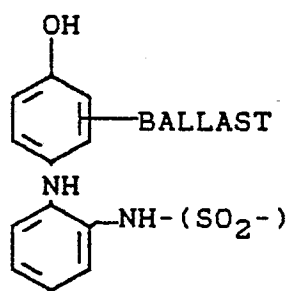


25



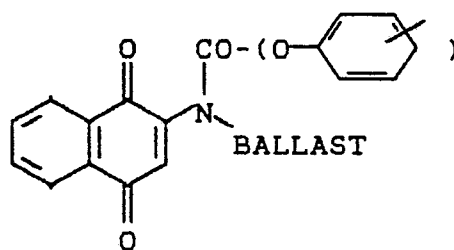
30

35



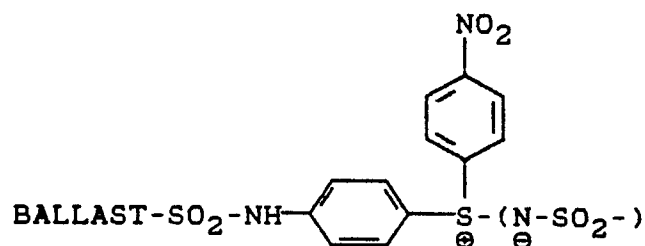
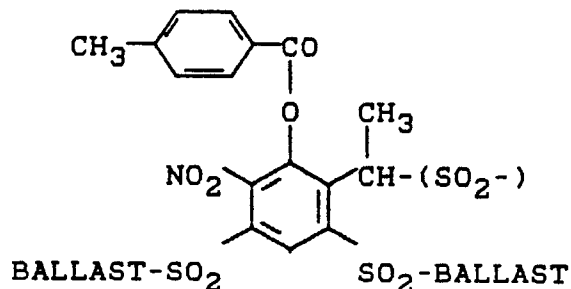
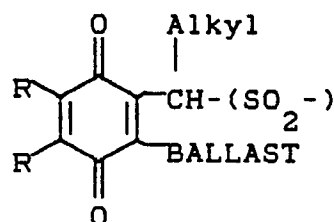
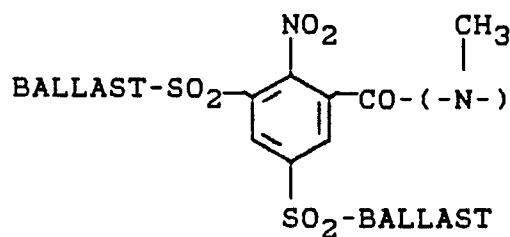
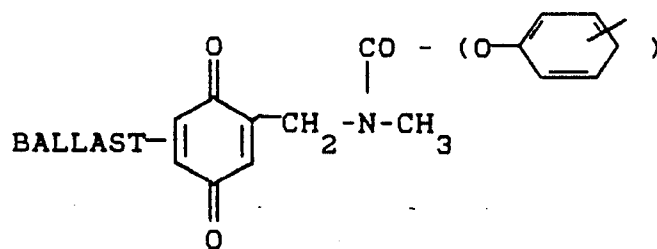
40

45



50

55



50 Die in Klammern eingeschlossenen Gruppen sind funktionelle Gruppen des Farbstoffrestes und werden zusammen mit diesem vom zurückbleibenden Teil des Trägerrestes abgetrennt. Bei der funktionellen Gruppe kann es sich um einen Substituenten handeln, der einen unmittelbaren Einfluß auf die Absorptions- und gegebenenfalls Komplexbildungseigenschaften des freigesetzten Farbstoffes ausüben kann. Die funktionelle Gruppe kann andererseits aber auch von dem Chromophor des Farbstoffes durch ein Zwischenglied oder Verknüpfungsglied getrennt sein. Die funktionelle Gruppe kann schließlich auch gegebenenfalls zusammen mit dem Zwischenglied von Bedeutung sein für das Diffusions- und Beizverhalten des freigesetzten Farbstoffes. Geeignete Zwischenglieder sind beispielsweise Alkylen- oder Arylgruppen.

55

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 erfindungsgemäß verwendeten Farbabspaltern bereits vorgebildet sein oder erst aus der Abspaltung des Farbstoffrestes von dem mit Ballastgruppen behafteten Trägerrest resultieren. An Farbstoffen, die für das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignet sind, sind zu erwähnen: Azofarbstoffe, Azomethinfarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, Phthalocyaninfarbstoffe, indigoide Farbstoffe, Triphenylmethanfarbstoffe, einschließlich solcher Farbstoffe, die mit Metallen komplexiert oder komplexierbar sind.

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

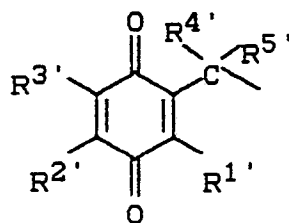
Geeignete Farbabspalter sind beispielsweise beschrieben in: US-A-3 227 550, US-A-3 443 939, USA-A-3 443 940, DE-A-19 30 215, DE-A-22 42 762, DE-A-24 02 900, DE-A-24 06 664, DE-A-25 05 248, DE-A-25 43 902, DE-A-26 13 005, DE-A-26 45 656, DE-A-28 09 716, DE-A-28 23 159, BE-A-861 241, EP-A-0 004 399, EP-A-0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

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

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

Wenn der Farbspalter oxidierbar ist, dann stellt er selbst ein Reduktionsmittel dar, das unmittelbar oder mittelbar unter Mitwirkung von Elektronenübertragungsmitteln (elektron transfer agent, ETA) durch das bildmäßig belichtete Silberhalogenid oder das damit im Verbund vorliegende organische Silbersalz oxidiert wird. Hierbei entsteht eine bildmäßige Differenzierung hinsichtlich der Fähigkeit, den diffusionsfähigen Farbstoff freizusetzen. Wenn andererseits der Farbabspalter reduzierbar ist, dann verwendet man ihn zweckmäßig in Kombination mit einem in begrenzter Menge vorliegenden Reduktionsmittel, einer sogenannten Elektronendonoreverbindung oder einer Elektronendonorvorläuferverbindung, die in diesem Fall neben dem Farbabspalter und dem lichtempfindlichen Silberhalogenid in der gleichen Bindemittelschicht enthalten ist. Auch im Fall der Verwendung von reduzierbaren Farbabspaltern in Kombination mit Elektronendonoreverbindungen kann sich die Mitwirkung von Elektronenübertragungsmitteln als günstig erweisen.

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



"Carquin"

worin bedeuten

R^{1'} Alkyl oder Aryl;

R^{2'} Alkyl, Aryl oder eine gruppierung, die zusammen mit R³ 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 R² einen ankondensierten Ring vervollständigt;

R^{4'} Alkyl;

- 5 R^{5'} Alkyl oder vorzugsweise Wasserstoff, und wobei mindestens einer der Reste R^{1'} bis R^{4'} einen Ballastrest enthält.

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

Die in begrenzter Menge vorliegende Elektronendonoreverbindung wird unter den Bedingungen der Entwicklung, z.B. beim Erwärmen des bildmäßig belichteten farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials, nach Maßgabe des Ausmaßes der Belichtung oxidiert und steht folglich nicht mehr für eine Reaktion mit dem Farbabspalter zur Verfügung. Hierbei entsteht gleichsam eine bildmäßige Verteilung an nicht verbrauchter Elektronendonoreverbindung.

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

Weitere Beispiele für Elektronendonoreverbindungen 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 Elektronendonoreverbindungen auch unter den Bedingungen der Wärmeentwicklung den an sie gerichteten Anforderungen genügen. Besonders geeignet sind dann solche Elektronendonoreverbindungen, die erst unter den Bedingungen der Wärmeentwicklung in der Schicht aus entsprechenden Elektronendonorevorläuferverbindungen gebildet werden, d.h. Elektronendonoreverbindungen, die in dem Aufzeichnungsmaterial vor der Entwicklung nur in einer verkappten Form vorliegen, in der sie praktisch unwirksam sind. Unter den Bedingungen der Wärmeentwicklung werden dann die zunächst unwirksamen Elektronendonoreverbindungen in ihre wirksame Form überführt, indem beispielsweise bestimmte Schutzgruppen hydrolytisch abgespalten werden. Im vorliegenden Fall werden auch die erwähnten Elektronendonorevorläuferverbindungen als Elektronendonoreverbindung verstanden.

In einer weiteren Ausführungsform können auch kupplungsfähige Farbabspalter eingesetzt werden, die als Folge einer Kupplungsreaktion einen diffusionsfähigen Farbstoff freisetzen können. Hierbei gibt es zwei Möglichkeiten. Im ersten Fall wird der Farbstoff erst durch chromogene Kupplung gebildet, wobei eine diffusionshemmende Ballastgruppe aus der Kupplungsposition abgespalten wird. Im anderen Fall liegen nicht diffundierende Kuppler vor, die in der Kupplungsstelle einen bereits vorgebildeten Farbstoffrest als Fluchtgruppe enthalten, der durch Kupplung abgespalten und damit diffusionsfähig wird. Derartige Systeme sind beispielsweise in US-A-3 227 550 beschrieben. Bei den Farbabspaltern kann es sich desweiteren auch um polymere Kuppler, vom Farbstoff freisetzenden Typ, handeln, wie sie beispielsweise in DE-A-34 22 455 beschrieben sind.

Die genannten wesentlichen bestandteile des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials, nämlich die besondere Silberhalogenidemulsion und der Farbabspalter, gegebenenfalls in Kombination mit einer Elektronendonoreverbindung, liegen nebeneinander in einem Bindemittel dispergiert vor. Hierbei kann es sich gleichermaßen um hydrophobe wie hydrophile Bindemittel handeln, letztere sind jedoch bevorzugt. Als Bindemittel für die lichtempfindliche Schicht wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Diese kann jedoch ganz oder teilweise durch andere natürliche oder synthetische Bindemittel ersetzt werden. An natürlichen Bindemitteln sind z. B. Alginsäure und deren Derivate wie Salze, Ester oder Amide, Cellulosederivate wie Carboxymethylcellulose, Alkylcellulose wie Hydroxyethylcellulose, Stärke und deren Derivate sowie Caraginate geeignet. An synthetischen Bindemitteln seien erwähnt Polyvinylalkohol, teilweise verseiftes Polyvinylacetat und Polyvinylpyrrolidon.

Beispiele für hydrophobe Bindemittel sind Polymere aus polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren wie Alkylacrylaten, Alkylmethacrylaten, Styrol, Vinylchlorid, Vinylacetat, Acrylnitril und Acrylamiden. Desweiteren können Polyester, Polyurethanverbindungen sowie Wachse eingesetzt werden. Derartige Polymere können beispielsweise in Latexform verwendet werden.

Die lichtempfindliche Bindemittelschicht enthält für die Erzeugung monochromer Farbbilder zugeordnet zu dem lichtempfindlichen Silberhalogenid einen oder auch mehrere Farbabspalter, aus denen Farbstoffe einer bestimmten Farbe freigesetzt werden. Die insgesamt resultierende Farbe kann sich durch Mischung mehrerer Farbstoffe ergeben. Auf diese Weise ist es auch möglich, durch genau abgestimmte Abmischung mehrerer Farbabspalter unterschiedlicher Farbe schwarzweiße Bilder zu erzeugen. Zur Herstellung mehrfarbiger Farbbilder enthält das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung mehrere, d. h. in der Regel drei, Zuordnungen von Farbabspalter und jeweils unterschiedlich spektral sensibilisiertem Silberhalogenid, wobei bevorzugt jeweils der Absorptionsbereich des aus dem Farbabspalter freigesetzten Farbstoffes mit dem Bereich der spektralen Empfindlichkeit des zugeordneten Silberhalogenids im wesentlichen übereinstimmt. Die verschiedenen Zuordnungen aus Farbabspalter und zugeordnetem Silberhalogenid können in verschiedenen Bindemittelschichten des farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials untergebracht sein, wobei sich bevorzugt zwischen diesen verschiedenen Bindemittelschichten Trennschichten aus einem wasserdurchlässigen Bindemittel, z. B. Gelatine, befinden, die beispielsweise einen Scavenger für Entwickleroxida-
 5 tionen enthalten, 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 farbfotografische Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung beispielsweise eine lichtempfindliche Bindemittelschicht, in der das darin enthaltene Silberhalogenid durch spektrale Sensibilisierung überwiegend rotempfindlich ist und in der ein Blaugrünfarbabspalter enthalten ist, eine weitere lichtempfindliche Bindemittelschicht, in der das darin enthaltene Silberhalogenid durch spektrale Sensibilisierung überwiegend grünempfindlich ist und in der ein Purpurfarbstoffabspalter enthalten ist, und eine dritte lichtempfindliche Bindemittelschicht, in der das darin enthaltene Silberhalogenid aufgrund der Eigenempfindlichkeit oder durch spektrale Sensibilisierung überwiegend blauempfindlich ist und in der ein Gelbfarbstoffabspalter enthalten ist.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird jede der genannten Zuordnungen aus lichtempfindlichem Silberhalogenid und Farbabspalter in Form eines sogenannten komplexen Coazervates eingesetzt.

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.

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 in wärmeentwickelbaren Aufzeichnungsmaterialien ist beispielsweise in DE-A-35 10 685 beschrieben.

Die Verwendung von Paketemulsionen ermöglicht erfindungsgemäß die Zusammenfassung mehrerer Emulsionsanteile schließlich 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 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 rotempfindlichen Silberhalogenidemulsion 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 erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterial weitere Bestandteile und Hilfsstoffe enthalten, die beispielsweise für die Durchführung einer 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 Silberhalogenid und dem Reduktionsmittel ablaufenden Reaktionen aus, wobei das Reduktionsmittel im Falle der Verwendung oxidierbarer Farbabspalter mit letzteren identisch sein kann, bzw. im Fall der Verwendung reduzierbarer Farbabspalter seinerseits mit dem Farbabspalter reagiert. Da diese Reaktion hauptsächlich in einem Übertrag von Elektronen bestehen, werden die Hilfsentwickler auch als Elektronenübertragungsmittel (electron transfer agent; ETA) bezeichnet.

Beispiele für geeignete Hilfsentwickler sind etwa Hydrochinon, Brenzkatechin, Pyrogallol, Hydroxylamin, Ascorbinsäure, 1-Phenyl-3-pyrazolidon und deren Derivate, z.B. 4-Methyl-1-phenyl-3-pyrazolidon, 4,4-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolidon, 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1-phenyl-3-pyrazolidon, 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1-tolyl-3-pyrazolidon und 4,4-Dihydroxymethyl-1-phenyl-3-pyrazolidon. In bestimmten Fällen ist es vorteilhaft, diese in maskierter Form mit einer alkalisch abspaltbaren Schutzgruppe einzusetzen. Da die Hilfsentwickler gleichsam eine katalytische Funktion ausüben, ist es nicht erforderlich, daß sie in stöchiometrischen Mengen anwesend 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.

Bei kuppelnden Farbsystemen werden Farbentwickler benötigt. Verwiesen sei hier auf die üblichen Phenylendiaminentwickler, desweiteren auf Aminophenole. Aus Stabilitätsgründen ist es vorteilhaft, die Entwicklerzusätze in maskierter Form einzusetzen, wobei die Schutzgruppe dann unter den Prozeßbedingungen abgespalten wird.

Weitere Hilfsstoffe sind Verbindungen, die die Entwicklung aktivieren. Geeignet sind Basen bzw. Basenvorläufer, also Verbindungen mit einem pKa-Wert von 8 und mehr. Als anorganische Basen kommen beispielsweise infrage Hydroxide, sekundäre und tertiäre Phosphate, Borate, Carbonate von Alkali- oder Erdalkalimetallen, oder Ammoniumhydroxid. Geeignete organische Basen sind beispielsweise aliphatische Amine, heterocyclische Amine, Amidine, cyclische Amidine, Guanidine oder cyclische Guanidine.

Unter Basenvorläufer versteht man Verbindungen, die in der Lage sind, beim Erhitzen eine Basenkomponente in Freiheit zu setzen. Geeignet sind Salze der obengenannten Basen mit wärmezersetzbaren organischen Säuren wie beispielsweise Trichloressigsäure, Acetoessigsäure, Cyanoessigsäure, Sulfonylessigsäure oder Acetylen-carbonsäuren. Vorteilhaft sind auch Basenvorläufer mit kovalenter Bindung der Base, die die Base in der Hitze beispielsweise über eine Fraktionierungsreaktion freigeben. Verwiesen sei in diesem Zusammenhang auf Hydroxamsäurecarbamate in EP-A-0 120 402 oder auf Aldoximcarbamate in EP-A-0 118 078.

Weitere Hilfsstoffe sind beispielsweise Verbindungen, die unter der Einwirkung von Wärme Wasser freizusetzen vermögen. Hierfür kommen insbesondere Kristallwasser enthaltende anorganische Salze infrage, z.B. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

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

Weitere Hilfsstoffe sind beispielsweise die sogenannten thermischen Lösungsmittel, worunter man im allgemeinen nicht hydrolysierbare organische Verbindungen versteht, die bei Normalbedingungen fest sind, aber beim Erwärmen bis zur Temperatur der Wärmebehandlung schmelzen und hierbei ein flüssiges Medium liefern, in dem die Entwicklungsvorgänge schneller ablaufen können. Solche thermischen Lösungsmittel können beispielsweise als Diffusionsbeschleuniger wirken. Bevorzugte Beispiele für die thermischen Lösungsmittel umfassen Polyglykole, wie beispielsweise beschrieben in US-A-3 347 675, z.B. Polyethylenglykol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1500 bis 20000, Derivate von Polyethylenoxid, wie beispielsweise dessen Ölsäureester, Bienenwachs, Monostearin. Geeignet sind beispielsweise Verbindungen mit einer hohen dielektrischen Konstante, die eine $-\text{SO}_2$ - oder $-\text{CO}$ -Gruppe aufweisen.

Verwiesen sei in diesem Zusammenhang auch auf die in der Patentschrift EP-A-0 119 615 aufgeführten thermischen Lösungsmittel; genannt werden Harnstoffe, Pyridine, Pyridin-N-oxide, Carbonsäureamide, Imide, Sulfonamide, mehrwertige Alkohole, Oxime, Pyrazole und Imidazole.

Weitere geeignete Hilfsstoffe sind Entwicklungsbeschleuniger. Erwähnt seien hier beispielsweise Sulfonamide, die in EP-A-0 160 313 und DE-A-33 39 810 beschrieben werden.

Ferner können bestimmte pH-absenkende Mittel zugesetzt werden, die vor allem zur Stabilisierung der Minimaldichten beitragen. Geeignete Verbindungen sind Säurevorläuferverbindungen wie sie beispielsweise in DE-A-34 42 018 und DE-A-35 15 176 beschrieben werden.

Die bevorzugt durch Wärmebehandlung bewirkte Entwicklung des bildmäßig belichteten erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials umfaßt die Teilschritte Silberhalogenidentwicklung, Erzeugung einer bildmäßigen Verteilung diffusionsfähiger Farbstoffe und Diffusionsübertragung dieser bildmäßigen Verteilung in die Bildempfangsschicht. Sie wird dadurch eingeleitet, daß man das belichtete

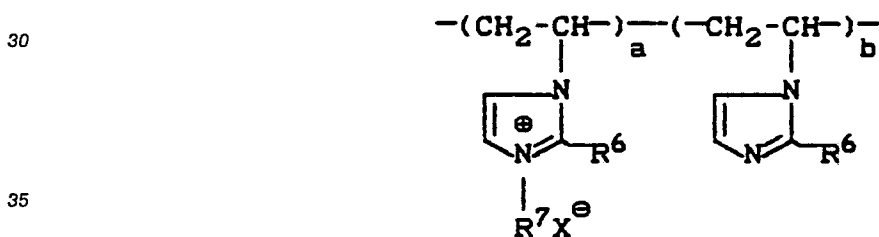
Aufzeichnungsmaterial einer Wärmebehandlung unterzieht, bei der die lichtempfindliche Bindemittelschicht für eine Zeit von etwa 0,5 bis 300 s auf eine erhöhte Temperatur, z.B. im Bereich von 80 bis 250° C, gebracht wird. Hierdurch werden in dem Aufzeichnungsmaterial geeignete Bedingungen für die Entwicklungsvorgänge einschließlich der Farbstoffdiffusion geschaffen, ohne daß es der Zufuhr eines flüssigen Mediums, z.B. in Form eines Entwicklerbades bedarf. Bei der Entwicklung werden aus den Farbabspaltern bildmäßig diffusionsfähige Farbstoffe freigesetzt und auf eine Bildempfangsschicht übertragen, die entweder integraler Bestandteil des erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials ist oder sich mit jenem zumindest während der Entwicklungszeit in Kontakt befindet. Hierbei finden in einem Einschnitt-Entwicklungsprozeß bildmäßige Silberentwicklung, Farbstofffreisetzung und Farbtransfer synchron statt.

Darüber hinaus kann die Farbbilderzeugung mit dem erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial auch in einem Zweischritt-Entwicklungsprozeß erfolgen, wobei in einem ersten Schritt die 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 Farbabspaltern freigesetzten diffusionsfähigen Farbstoffe enthält. Als Beizmittel für anionische Farbstoffe dienen vorzugsweise langkettige quaternäre Ammonium oder Phosphoniumverbindungen, z.B. solche, wie sie beschrieben sind in US-A-3 271 147 und US-A-3 271 148.

Ferner können auch bestimmte Metallsalze und deren Hydroxide, die mit den sauren Farbstoffen schwerlösliche Verbindungen bilden, verwandt werden. Weiterhin sind hier auch polymere Beizmittel zu erwähnen, wie etwa solche, die in DE-A-23 15 304, DE-A-26 31 521 oder DE-A-29 41 818 beschrieben sind.

Weitere geeignete Beizen sind Polyvinylimidazolbeizen, die sich durch folgende Formel beschreiben lassen,



worin bedeuten:

R⁶ H oder -CH₃;

R⁷ einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, oder Aralkylrest;

a 1 bis 80 mol-%;

b 99 bis 20 mol-%;

X[⊖] ein Anion, z.B. Halogenid.

Bevorzugte Reste R⁷ sind Hydroxyethyl-, Alkyl-, Epoxypropyl-, Methyl-, Ethyl- und Benzylgruppen, wobei im Falle der Benzylgruppe der aromatische Kern selbst wiederum Substituenten tragen kann. Bevorzugt sind ein oder mehrere elektronenanziehende Substituenten wie z.B. Halogenatome. Geeignet sind auch nicht quaternierte Polyvinylimidazolbeizen.

Die Farbstoffbeizmittel sind in der Beizmittelschicht in einem der üblichen hydrophilen Bindemittel dispergiert, z.B. in Gelatine, Polyvinylalkohol, 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 Guanylhdyrazonderivate von Alkylvinyl ketonpolymerisaten, wie beispielsweise beschrieben in der US-A-2 882 156, oder guanylhdyrazonderivate von Acylstyrolpolymerisaten, wie beispielsweise beschrieben in DE-A-20 09 498. Im allgemeinen wird man jedoch den zuletzt genannten beizenden Bindemitteln andere Bindemittel, z.B. Gelatine, zusetzen.

Sofern die Bildempfangsschicht auch nach vollendeter Entwicklung in Schichtkontakt mit dem lichtempfindlichen Element verbleibt, befindet sich zwischen ihnen in der Regel eine alkalidurchlässige pigmenthaltige lichtreflektierende Bindemittelschicht, die der optischen Trennung zwischen Negativ und Positiv und als ästhetisch ansprechender Bildhintergrund für das Übertragene positive Farbbild dient.

5 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
10 oberste Schicht in einem integralen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial vorhanden sein, in welche letzterem Fall die Belichtung zweckmäßigerweise durch den transparenten Schichtträger vorgenommen wird.

Bei integralen Schichteinheiten aus lichtempfindlichem Element und Bilderempfangselement können auch Strippingschichten mit einbezogen werden, die eine Trennung der beiden Schichtelemente ermöglichen.

Die Schichtträger für das lichtempfindliche Element und gegebenenfalls für das Bildempfangselement müssen bei der Prozeßtemperatur formstabil bleiben. Infrage kommen übliche Filmunterlagen bzw. Papierunterlagen. Bevorzugt werden Polyestermaterialien verwendet.

Als Härtungsmittel sowohl für das lichtempfindliche Element als auch für das Bildempfangselement
20 können die für fotografische Materialien üblichen konventionellen Härtungsmittel sowie Schnell-und
Soforthärter eingesetzt werden.

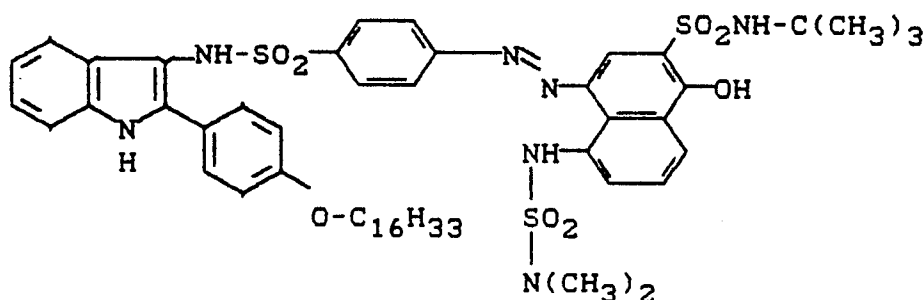
Beispiel 1

Ein lichtempfindliches Element eines fothermografischen Aufzeichnungsmaterials für das Diffusionsübertragungsverfahren wurde durch Auftragen der nachstehend beschriebenen Schichten auf einen transparenten Schichtträger aus Polyethylenterephthalat hergestellt. Die Mengenangaben beziehen sich dabei jeweils auf 1 m².

Schicht 1

35 Eine Schicht mit einer grünsensibilisierten, Gold/Schwefel-gereiften Silberhalogenidemulsion aus 0,5 g AgNO_3 (4 mol-% AgCl , 88,7 mol-% AgBr , 7,3 mol-% AgI , mittlerer Korndurchmesser 0,3 μm), mit 5 mg 2-Mercapto-5-sulfobenzimidazol, 0,3 g Farbabspalter A

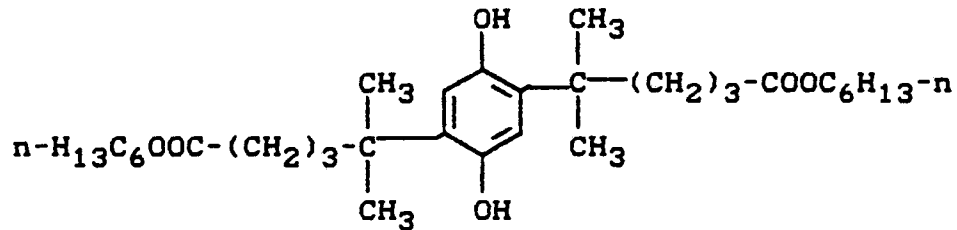
Farbabspalter A:



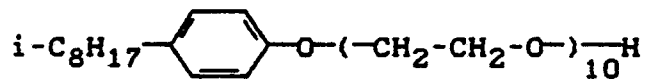
(emulgiert in 0,15 g Diethylauramid), 0,05 g Kaliumbromid, 1 g Polyesterurethan (aus Adipinsäure, 1,6-Hexandiol und Neopentylglykol, Hexamethylen-diisocyanat und N-Aminoethyltaurin) und 1,5 g Gelatine.

Schicht 2

Eine Schicht mit 1,5 g Guanidiniumtrichloracetat, 0,035 g 4-Methyl-4-hydroxymethyl-1-phenyl-3-pyrazolidon, 8 mg Natriumsulfit, 0,5 g der Verbindung B,

Verbindung B

(emulgiert in Trikresylphosphat),
0,03 g der Verbindung C,

Verbindung C

und 1,5 g Gelatine.

Schicht 3

Eine Schutzschicht mit 0,5 g Gelatine. Mit dieser Schutzschicht wird gleichzeitig ein Härtungsmittel aufgetragen.

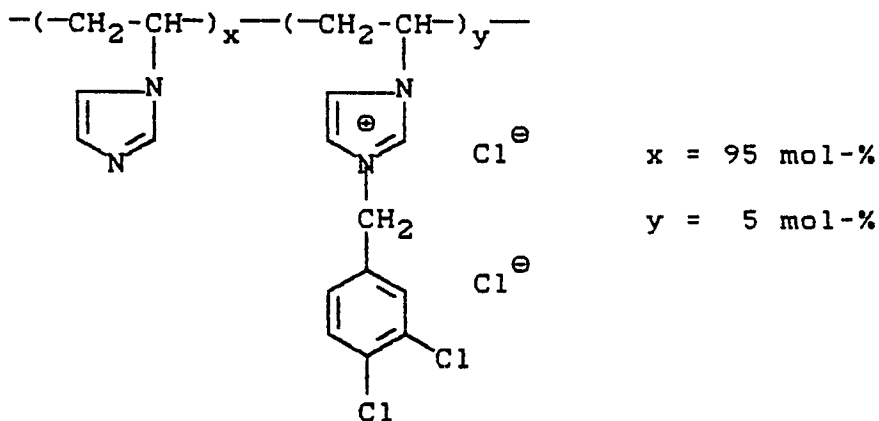
Das so hergestellte lichtempfindliche Element wird als Probe 1 bezeichnet und dient als Vergleichsprobe. Eine weitere Probe (Probe 2) wurde in entsprechender Weise hergestellt, jedoch mit dem Unterschied, daß in Schicht 2 1,4 g der Aldehydverbindung AV-1 zugesetzt wurde.

Ein Bildempfangsteil für das fotothermografische Aufzeichnungsmaterial wurde dadurch hergestellt, daß auf einen Schichtträger aus mit Polyethylen beschichtetem Papier folgende Schichten nacheinander aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich dabei jeweils auf 1 m².

Schicht 1

Eine Beizschicht mit 3 g der polymeren Beize (Verbindung M), 0,09 g Saponin und 3 g Gelatine

Verbindung M



Schicht 2

Eine Deckschicht mit 0,5 g UV-Absorber Tinuvin®109 (Handelsprodukt der Fa. Ciba Geigy) und 1,9 g Gelatine.

Schicht 3

Eine Härtungsschicht mit 0,35 g Dimethylolharnstoff und 1 g Gelatine.

Verarbeitung

Jeweils ein Blatt des lichtempfindlichen Elementes (Proben 1 und 2) wurde durch einen Stufenkeil belichtet. Die Entwicklung erfolgte in zwei Schritten. Im ersten Schritt 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 Farbübertrag aus dem lichtempfindlichen Element in das Bildempfangselement. Anschließend wurden beide Schichtelemente voneinander getrennt. Auf dem Bildempfangselement wurde ein purpurfarbenes Negativbild von der Belichtungsvorlage erhalten.

In weiteren Entwicklungsvarianten wurde die Zeit im ersten Reaktionsschritt von 60 s auf 90 s verlängert bzw. die Temperatur von 120° C auf 130° C erhöht.

Die Entwicklungsergebnisse der Proben 1 und 2 in Abhängigkeit von den Entwicklungsvarianten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die angegebenen Dichtewerte wurden hinter Grünfilter gemessen.

Tabelle 1

Probe	Aldehydzusatz	Prozess	E _{rel}	D _{min} /D _{max}
1	ohne	(1) 120° C/60 s	2,08	0,20/2,16
1	ohne	(2) 120° C/90 s	-	1,55/2,26
1	ohne	(3) 130° C/60 s	2,15	0,85/1,98 *)
2	AV-1	(1) 120° C/60 s	1,82	0,14/2,14
2	AV-1	(2) 120° C/90 s	2,18	0,21/2,25
2	AV-1	(3) 130° C/60 s	1,97	0,19/2,21

E_{rel} rel. Empfindlichkeit in log Ixt Einheiten (höhere Werte = höhere Empfindlichkeit)

*) Messung war durch starke Bläschenbildung im Schichtverband beeinträchtigt

Tabelle 1 zeigt, daß das Schleierniveau bei Zusatz der erfindungsgemäßen Verbindung sichtbar gedrückt wird. Das wird besonders deutlich bei Verlängerung der Prozeßzeit bzw. bei Erhöhung der Prozeßtemperatur, wo bei der Vergleichsprobe 1 im Gegensatz zur erfindungsgemäßen Probe 2 ein drastischer Schleieranstieg zu verzeichnen ist. Bei Zusatz der erfindungsgemäßen Verbindung wirken sich demnach Prozeßänderungen bzw. gegebenenfalls auftretende Prozeßschwankungen nicht sehr stark aus, was zur Verbesserung der Verarbeitungskonstanz beiträgt.

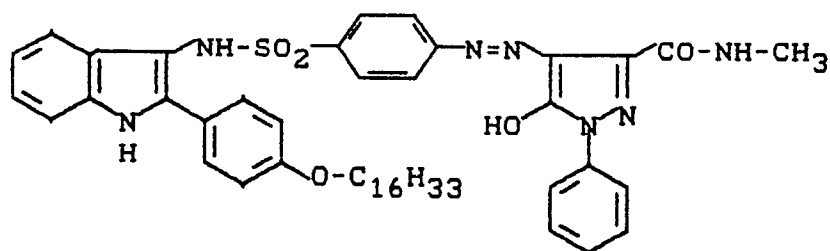
Bei Verwendung von Guanidiniumtrichloracetat als Basenspender wird vor allem bei erhöhter Prozeßtemperatur (130° C) das Gußbild durch Bläschenbildung, bedingt durch das bei der Thermofraktionierung freigesetzte Chloroform und Kohlendioxid, stark gestört. Während die Probe 1 ohne Zusatz durch diesen Effekt stark gekennzeichnet war, zeigte die Probe 2 mit dem erfindungsgemäßen Zusatz nahezu keine Bläschenbildung.

Beispiel 2

Schicht 1

Eine Schicht mit einer blausensibilisierten, schwefelgereiften Silberhalogenidemulsion aus 0,5 g AgNO₃ (2,5 mol-% AgCl, 97,5 mol-% AgBr, mittlerer Korndurchmesser 0,7 µm), mit 5 mg 2-Mercapto-5-sulfobenzimidazol, 0,4 g Farbabspalter D,

Farbabspalter D



(emulgiert in 0,2 g Diethylauramid), 0,02 g Kaliumbromid, 1 g Polyesterurethan wie in Beispiel 1, und 1 g Gelatine.

Die Schichten 2 und 3 waren identisch mit den Schichten 2 und 3 in Beispiel 1, wobei Probe 3 ohne Zusatz in Schicht 2 als Vergleichsprobe diente, und Probe 4 in Schicht 2 1,4 g der erfindungsgemäßen Aldehydverbindung AV-1 enthielt.

Die Verarbeitung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Die Entwicklungsergebnisse der gelbfarbenen Übertragungsbilder (Messung hinter Blaufilter) sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Probe	Aldehydzusatz	Prozess	E _{rel}	D _{min} /D _{max}
3	ohne	120° C/60 s	2,46	0,45/2,06
3	ohne	120° C/90 s	-	1,85/2,11
3	ohne	120° C/120 s	-	2,08/2,14
3	ohne	130° C/60 s	-	1,76/2,08
4	AV-1	120° C/60 s	1,55	0,20/1,96
4	AV-1	120° C/90 s	2,02	0,22/2,06
4	AV-1	120° C/120 s	2,09	0,25/2,11
4	AV-1	130° C/60 s	1,85	0,23/2,05

Auch aus Tabelle 2 wird der stark schleierstabilisierende Effekt des erfindungsgemäßen Zusatzes erkennbar. Desweiteren zeigt Probe 4 im Unterschied zu Probe 3 praktisch kein Bläschenbild.

Beispiel 3

Schichtaufbau und Verarbeitung entsprachen Beispiel 1. Probe 1 ohne Zusatz diente als Vergleichsprobe. Die Proben 5 bis 9 enthielten in Schicht 2 die erfindungsgemäßen Verbindungen AV-3, AV-5, AV-6, AV-10 bzw. AV-11. Die Entwicklungsergebnisse (Messung hinter Grünfilter) sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Es zeigte sich auch bei diesen Verbindungen ein stark schleierstabilisierender Effekt. Desweiteren wurde auch die Bläschenbildung, wie erwähnt bedingt durch die thermische Zersetzung von Guanidiniumtrichloracetat, zum Teil nahezu vollständig, zum Teil sehr deutlich reduziert.

Tabelle 3

Probe	Aldehydzusatz	g/m ²	Prozeß	Dmin/Dmax
1	ohne	-	120° C/60 s	0,20/2,16
1	ohne	-	120° C/90 s	1,55/2,26
1	ohne	-	130° C/60 s	0,85/1,98
5	AV-3	0,37	120° C/60 s	0,15/2,15
5	AV-3	0,37	120° C/90 s	0,23/2,21
5	AV-3	0,37	130° C/60 s	0,19/1,96
6	AV-5	0,58	120° C/60 s	0,15/1,96
6	AV-5	0,58	120° C/90 s	0,22/2,23
6	AV-5	0,58	130° C/60 s	0,19/2,28
7	AV-6	0,66	120° C/60 s	0,15/2,01
7	AV-6	0,66	120° C/90 s	0,76/2,14
8	AV-10	1,35	120° C/60 s	0,15/1,89
8	AV-10	1,35	120° C/90 s	0,25/2,14
8	AV-10	1,35	130° C/60 s	0,20/2,10
9	AV-11	1,54	120° C/60 s	0,15/1,96
9	AV-11	1,54	120° C/90 s	0,40/2,18
9	AV-11	1,54	130° C/60 s	0,23/2,17

Beispiel 4

In diesem Beispiel wurde kein freies Aldehyd, sondern die im folgenden aufgeführten Aldehydabspalter-Verbindungen AV-7, AV-8, AV-9 eingesetzt. Es wurden damit die Proben 10, 11 und 12 erhalten.
 5 Schichtaufbau und Verarbeitung entsprachen Beispiel 1.

Die Ergebnisse (Messung hinter Grünfilter) sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Auch die hier aufgeführten Aldehydabspalter führten zu einer merklichen Schleierstabilisierung des Materials.

Tabelle 4

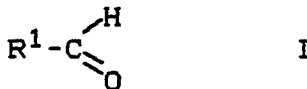
Probe	Aldehydzusatz	g/m ²	Prozess	Dmin/Dmax
10	AV-7	0,14	120° C/60 s	0,17/2,12
10	AV-7	0,14	120° C/90 s	0,70/2,30
10	AV-7	0,14	130° C/60 s	0,66/2,20
11	AV-8	0,66	120° C/60 s	0,13/1,79
11	AV-8	0,66	120° C/90 s	0,21/1,89
11	AV-8	0,66	130° C/60 s	0,19/1,86
12	AV-9	0,63	120° C/60 s	0,15/2,06
12	AV-9	0,63	120° C/90 s	0,66/2,09
12	AV-9	0,63	130° C/60 s	0,38/2,00

Beispiel 5

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, daß der Schicht 1 zusätzlich noch Silberbenzotriazol aus 0,25 g AgNO₃ zugesetzt wurde. Die Probe 13 enthält keinen Aldehydzusatz und diente als Vergleichsprobe. Die Probe 14 enthielt 1,4 g der Aldehydverbindung AV-1. Die Verarbeitung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Bei 120° C/60 s im ersten Prozeßschritt lagen bei Probe 13 die Dmin/Dmax-Werte bei 0,25/2,05, während bei Probe 14 mit einer Dmin/Dmax-Relation von 0,15/2,15 vor allem der Schleierwert merklich niedriger lag.

Ansprüche

1. Fotografisches Farbdiffusionsübertragungsverfahren, bei dem ein bildmäßig belichtetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, das in mindestens einer auf einem Schichtträger befindlichen Bindemittelschicht lichtempfindliches Silbersalz und einen nicht diffundierenden Farbabspalter enthält, zur Erzeugung eines diffusionsfähigen Farbstoffbildes entwickelt wird, und bei dem das diffusionsfähige Farbstoffbild in eine Bildempfangsschicht übertragen wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklung in Gegenwart eines in Wasser löslichen, im wesentlichen nicht härtenden Aldehyds oder einer in Wasser löslichen, im wesentlichen nicht härtenden Aldehydvorläuferverbindung durchgeführt wird.
2. Farbdiffusionsübertragungsverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklung durch Wärmebehandlung durchgeführt wird.
3. Farbdiffusionsübertragungsverfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklung durch Wärmebehandlung ohne Zuführung einer Verarbeitungsflüssigkeit durchgeführt wird.
4. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, mit mindestens einer auf einem Schichtträger befindlichen Bindemittelschicht, die lichtempfindliches Silber salz und einen nicht diffundierenden Farbabspalter enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufzeichnungsmaterial in der das lichtempfindliche Silbersalz und den Farbabspalter enthaltenden Schicht und/oder in einer anderen Schicht einen in Wasser löslichen, im wesentlichen nicht härtenden Aldehyd oder eine in Wasser lösliche, im wesentlichen nicht härtende Aldehydvorläuferverbindung enthält.
5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der im wesentlichen nicht härtende Aldehyd oder der bei Entwicklung aus der im wesentlichen nicht härtenden Aldehydvorläuferverbindung freigesetzte Aldehyd der folgenden Formel I entspricht



worin bedeuten:

R¹ H, Alkyl, Aralkyl oder -(NH)_n-R²;

R² Aryl oder eine heterocyclisch Gruppe;

n 0 oder 1,

wobei die durch R¹ dargestellten Reste gegebenenfalls derart substituiert sind, daß der betreffende Aldehyd oder die betreffende Aldehydvorläuferverbindung wasserlöslich ist.

6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das lichtempfindliche Silbersalz Silberhalogenid ist.

7. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die das lichtempfindliche Silberhalogenid enthaltende Schicht zusätzlich als Oxidationsmittel ein Silbersalz einer organischen cyclischen Iminoverbindung enthält.

8. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die organisch cyclische Iminoverbindung Benzotriazol oder ein Derivat des Benzotriazols ist.

9. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der nicht diffundierende Farbabspalter oxidierbar ist und als Folge der Oxidation einen diffusionsfähigen Farbstoff freizusetzen vermag.