

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 267 522 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **13.03.91**

(51) Int. Cl.⁵: **G03C 1/00, G03C 1/30,
G03C 1/005, G03C 7/32**

(21) Anmeldenummer: **87116143.6**

(22) Anmeldetag: **03.11.87**

(54) **Fotografisches Aufzeichnungsmaterial.**

(30) Priorität: **12.11.86 DE 3638638**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.05.88 Patentblatt 88/20

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
13.03.91 Patentblatt 91/11

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 021 108
GB-A- 2 105 052**

(73) Patentinhaber: **Agfa-Gevaert AG**

W-5090 Leverkusen 1(DE)

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

EP 0 267 522 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Bindemittelschicht und einer darin enthaltenen Dispersion von Teilchen eines komplexen Coazervates, die mit einem speziellen Härtungsmittel gehärtet sind. Die genannten Teilchen können lichtempfindliches Silberhalogenid und/oder irgend eine andere fotografisch aktive oder nützliche Verbindung enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das genannte Aufzeichnungsmaterial ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial und die genannten Teilchen enthalten lichtempfindliches Silberhalogenid und einen Farbbildner.

Die Verwendung sogenannter Mischkorn- oder Paketemulsionen in der Fotografie, speziell Farbfotografie ist lange bekannt. Ziel war stets den sonst mehrschichtigen Aufbau stark zu vereinfachen und hierdurch zu kostengünstiger herstellbaren Aufzeichnungsmaterialien zu gelangen. Dies konnte dadurch erreicht werden, daß mehrere sogenannte Paketemulsionen mit Silberhalogenid unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit und spektral zugeordneten Farbbildnern in einer einheitlichen Schicht zusammengefaßt wurden. Eine solche Paketemulsion besteht aus in einer Bindemittelphase dispergierten Teilchen ("Paketen"), in denen ein lichtempfindliches Silberhalogenid einer speziellen Spektralempfindlichkeit und der jeweils spektral zugeordnete Farbbildner z.B. ein Farbkuppler oder ein Farbabspalter, so zusammengefaßt sind, daß zwischen ihnen auch eine räumliche Zuordnung besteht und auch dann beibehalten wird, wenn die betreffende Paketemulsion mit Paketemulsionen anderer Spektralempfindlichkeit unter Bildung sogenannter Mischkornemulsionen ("mixed packet emulsions") vermischt werden. Solche Mischkornemulsionen und Methoden zu ihrer Herstellung sind beispielsweise beschrieben in US-A-2 698 794. Diese Methode ist auch bereits für Wärmeentwicklungsverfahren vorgeschlagen worden (DE-A-3 232 674, DE-A-3 510 685).

Eine Methode zur Herstellung einer Paketemulsion, in der eine farbbildende Substanz durch komplexe Coazervation eingearbeitet ist, wird beispielsweise beschrieben in US-A-3 276 869 und US-A-3 396 026. Darüber hinaus wird die Herstellung von Mikrokapseln durch komplexe Coazervation beispielsweise beschrieben in "Microcapsule Processing and Technology" von Asaji Kondo, Marcel Dekker Inc., New York u. Basel, 1979, Seiten 70 ff.

Die Herstellung der Paketemulsion durch komplexe Coazervation wird im allgemeinen nach einer der folgenden zwei Methoden durchgeführt.

Nach der ersten Methode werden hydrophile Kolloide, die jeweils aus einer ersten Gruppe und einer zweiten Gruppe von hydrophilen Kolloiden wie nachstehend definiert ausgewählt werden, in einem geeigneten Verhältnis vermischt und eine wäßrige Lösung davon wird in einer Konzentration von 1 bis 4 % hergestellt. Die Temperatur der Lösung wird in einem Bereich von 35 bis 60 °C gehalten, und der pH-Wert wird über 5,5 gehalten. Der pH-Wert wird durch Zusatz einer Säure verringert, um die Coazervation zu bewirken.

Nach der zweiten Methode werden eine Temperatur (nicht weniger als 35 °C) und ein pH (nicht mehr als 5,5) unter Bedingungen beibehalten, unter denen die Coazervation erfolgen kann, und eine wäßrige hydrophile Lösung des Kolloidgemisches mit einer Konzentration von zunächst mindestens 6 % wird durch Zusatz von warmem Wasser soweit verdünnt, bis die für die Coazervatbildung geeignete Konzentration erreicht ist.

Unabhängig von der gewählten Methode findet bei der komplexen Coazervation eine starke Verringerung des Volumens des Bindemittels und der darin dispergierten Substanzen statt im Vergleich zum Volumen der verdünnten kontinuierlichen Phase des nicht in die Coazervation einbezogenen hydrophilen Kolloids. Es ist daher zweckmäßig, das Coazervat von der verdünnten kontinuierlichen Phase des Kolloids abzutrennen und dadurch aufzukonzentrieren. Dies kann in bekannter Weise durch Filtrieren, Dekantieren oder Zentrifugieren geschehen. Darüber hinaus kann die erhaltene Paketemulsion zur vollständigen Trocknung beispielsweise unter Anwendung von Sprühtrocknungsmethoden, wie sie etwa für die Herstellung von Mikrokapseln bekannt sind, zerstäubt werden.

Zweckmäßig ist es weiterhin, die Teilchen der Paketemulsion durch Anwendung bekannter Härtungsmittel zu härten, um sie mechanisch zu stabilisieren und eine bessere Redispergierbarkeit zu gewährleisten.

Beispiele für Härtungsmittel, die bisher zur Herstellung von Paketemulsionen verwendet wurden, umfassen Chromsalze (beispielsweise Chromalaun, Chromacetat), Aldehyde (beispielsweise Formaldehyd, Glyoxal, Glutaraldehyd), N-Methylolverbindungen (beispielsweise Dimethylolharnstoff, Methyloldimethylhydantoin), Dioxanderivate (beispielsweise 2,3-Dihydroxydioxan), aktive Vinylverbindungen (beispielsweise 1,3,5-Triacryloylhexahydro-s-triazin, 1,3-Vinylsulfonyl-2-propanol), aktive Halogenverbindungen (beispielsweise 2,4-Dichlor-6-hydroxy-s-triazin), und Mucosalogensäuren (beispielsweise Mucochlorsäure, Mucophenoxychlorsäure). Diese Härtungsmittel können einzeln oder als Gemisch davon verwendet werden.

Ein kritischer Punkt in der Verfahrenstechnik der Herstellung sehr feiner Paketemulsionen (Teilchengröße (5 µm) ist der Aufkonzentrierungsschritt (z.B. Zentrifugieren). Hier besteht im allgemeinen

eine große Gefahr in der Bildung von Teilchenagglomeraten (= Zusammenballen von separaten Paketteilchen zu größeren Partikeln), welche nicht mehr rehomogenisierbar sind. Diese Gefahr nimmt mit abnehmender Teilchengröße stetig zu und ist in Teilchengrößenbereich $<5\text{ }\mu\text{m}$ besonders kritisch.

Obengenanntes, bisher verwendetes Härtungsmittel hat dabei den Nachteil, daß sie entweder generell die Gelatine sehr langsam härten (wie z.B. Aldehyde, N-Methylolverbindungen etc.) oder aber beim Coazervations-pH eine verlangsamte Härtungskinetik aufweisen (wie z.B. Vinylsulfonylverbindungen).

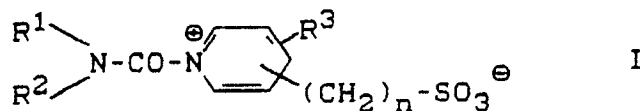
Dies bewirkt beim Aufkonzentrierungsschritt in der Regel die Bildung von größeren Agglomeratpartikeln durch Verkleben einzelner Paketteilchen. Die langsam fortschreitende Härtung dieser Agglomerate verhindert dann eine Rehomogenisierung.

Die als Standardmethode bekannte Härtung mit Chromsalzen bewirkt meist schon vor der Aufkonzentrierung, vermutlich durch eine Art Flockmittelwirkung, die Bildung größerer Agglomeratpartikel und mindert damit die Qualität sehr feiner Paketemulsionen merklich.

Den gleichen negativen Einfluß auf die Teilchengrößenverteilung bewirken ebenfalls sehr schnell härtende Substanzen, wie Carbodiimide, wobei hier die Ursache nicht klar zu sein scheint.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, für fotografische Aufzeichnungsmaterialien eine Dispersion gehärteter Bindemittelteilchen zur Verfügung zu stellen, die leicht aufkonzentriert werden kann und die sich durch eine verbesserte Rehomogenisierbarkeit nach Aufkonzentrierung auszeichnet.

Gegenstand der Erfindung ist ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Bindemittelschicht und einer darin enthaltenen Dispersion von gehärteten Teilchen eines komplexen Coazervates, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen des komplexen Coazervates mindestens ein carboxylgruppen- und aminogruppenhaltiges proteinartiges polymeres Bindemittel enthalten und mit einem Härtungsmittel der folgenden Formel I gehärtet sind.



worin bedeuten:

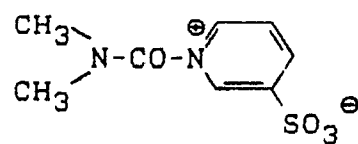
R^1 und R^2 einzeln gleich oder verschieden, jeweils eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls mit einer Alkylgruppe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen oder mit einem Halogenatom substituierte Aryl- oder Aralkylgruppe, oder zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls mit einer Alkylgruppe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen oder mit einem Halogenatom substituierten heterocyclischen Ringes, z.B. eines Piperidin- oder Morphinolringes erforderlichen Atome,

R^3 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen,

n 0 oder 2.

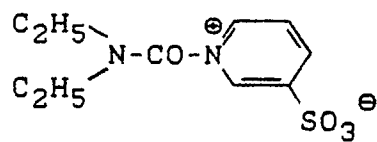
Solche Härtungsmittel sind beispielsweise in DE-A-24 39 551 beschrieben. Beispiele für solche Härtungsmittel (H-) sind im folgenden aufgeführt:

H-1



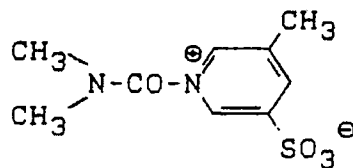
5

H-2



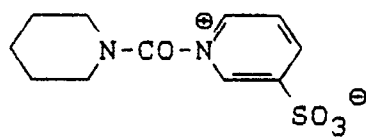
10

H-3



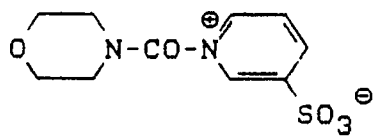
15

H-4



20

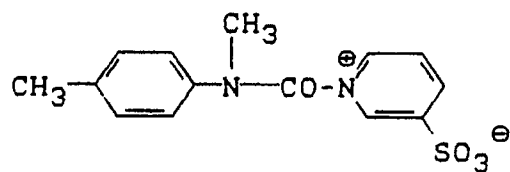
H-5



25

30

H-6



35

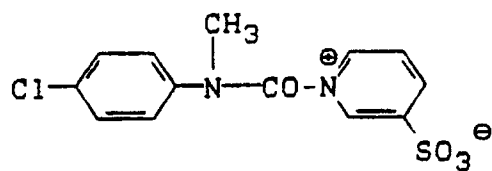
40

45

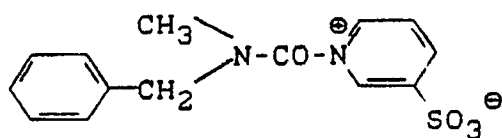
50

55

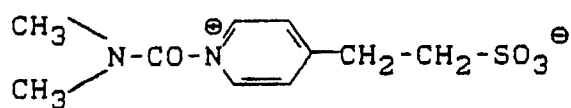
H-7



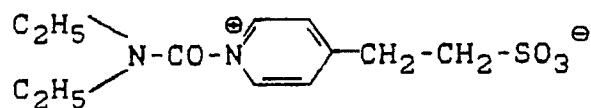
H-8



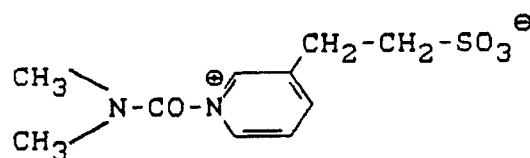
H-9



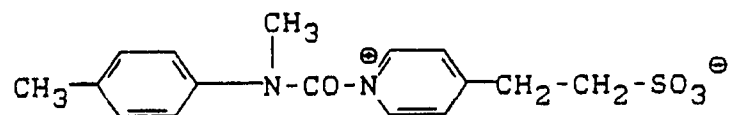
H-10



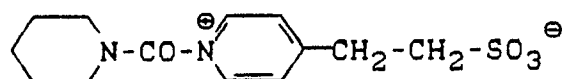
H-11



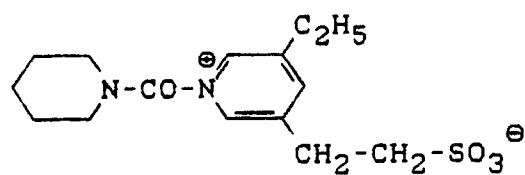
H-12

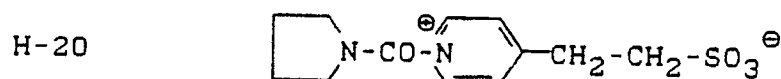
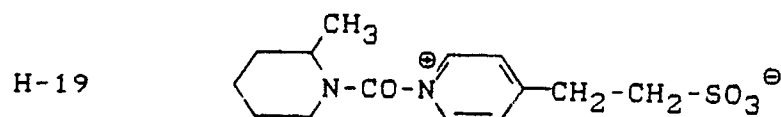
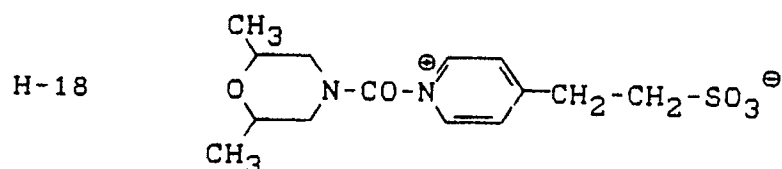
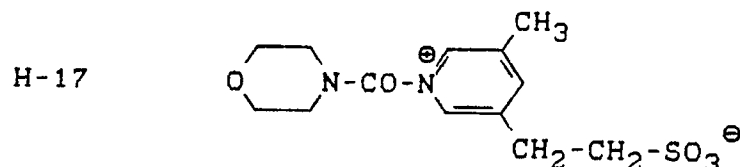
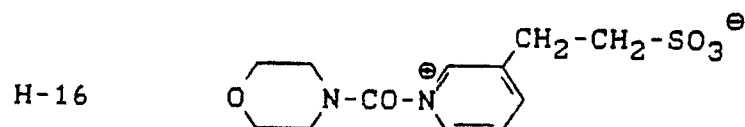
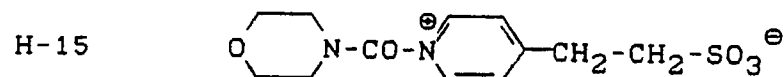


H-13



H-14





Das Härtungsmittel wird, bezogen auf das härtbare Bindemittel, normalerweise im Verhältnis 0,05:1 bis 0,2:1, vorzugsweise etwa im Verhältnis 0,1:1 eingesetzt. Es kommt bevorzugt als wäßrige Lösung zur Anwendung, z.B. als 1 bis 5 %ige, vorzugsweise 2 %ige Lösung. Die Zugabe des Härtungsmittels erfolgt zweckmäßigerweise während des eigentlichen Coazervationsschrittes oder im Anschluß daran und vor der Aufkonzentrierung.

Die hydrophilen Kolloide, die bei der komplexen Coazervation verwendet werden können, lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe umfaßt Verbindungen mit mindestens einem Stickstoffatom; eine wäßrige Lösung davon weist eine negative Ladung bei einem pH-Wert auf, der höher ist als ihr isoelektrischer Punkt, und eine positive Ladung bei einem pH-Wert, der niedriger ist als ihr isoelektrischer Punkt (d.h. eine kationische Verbindung oder ein kationisches Polymer). Beispiele für diese Verbindungen umfassen carboxylgruppen- und aminogruppenhaltige proteinartige polymere Bindemittel wie Gelatine, Casein, Albumin. Die zweite Gruppe umfaßt Verbindungen, von denen eine wäßrige Lösung immer eine negative Ladung unabhängig vom pH-Wert aufweist (d.h. eine anionische Verbindung). Beispiele für diese Verbindungen umfassen natürliche Kolloide, wie Natriumalginat, Gummi arabikum, Agar agar, Pektin, Konjak, synthetische Polymere mit sauren Gruppen oder deren Alkalisalze, wie Copolymere von Vinylmethylether oder Ethylen und Maleinsäureanhydrid, Carboxymethylcellulose, Polyvinylsulfonsäure oder Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäure und Formalin. Bevorzugte Beispiele für anionische Polymere, die erfindungsgemäß verwendet werden können, umfassen Verbindungen mit wiederkehrenden Einheiten, die Carboxylat-und/oder Sulfonatgruppen enthalten und ein Molekulargewicht von nicht weniger als 1.000, vorzugsweise nicht weniger als 3.000 aufweisen. Von den Verbindungen, die zu diesen zwei Gruppen gehören, können Gelatine, Agar agar, Natriumalginat durch Kühlen geliert werden. Gelatine ist besonders geeignet zur Herstellung der Paketemulsion, da sie durch Kühlen geliert und mit einem Härtungsmittel leicht gehärtet werden kann.

Zur Durchführung der komplexen Coazervation wird daher vorzugsweise eine Kombination von Gelatine und einem anionischen Polymer verwendet. Die Menge der Kolloidalen Substanzen, die verwendet werden, variiert je nach der Ladungsdichte der Substanzen zum Zeitpunkt der Coazervatbildung. Jedoch wird im allgemeinen das Kolloid der einen Gruppe in einer Menge im Bereich vom 1/20- bis 20fachen der

5 Gewichtsmenge des Kolloids der anderen Gruppe verwendet. Bevorzugt ist ein Gewichtsverhältnis von 0,5:1 bis 4:1, beispielsweise in einer Kombination von Gelatine und Gummi arabikum.

Um die komplexe Coazervation zu bewirken, sind folgende vier Bedingungen erforderlich.

Zuerst muß die Konzentration des hydrophilen Kolloids sowohl in der ersten Gruppe als auch in der zweiten Gruppe im Bereich von 0,5 bis 6 %, vorzugsweise von 1 bis 4 % liegen.

10 Zweitens darf der pH-Wert nicht über 5,5 liegen. Die Größe der Paketemulsionsteilchen variiert weitgehend abhängig vom pH-Wert, aber auch grundlegend vom Durchmischungsgrad. Der optimale pH-Wert variiert je nach der Art des verwendeten Kolloids, liegt jedoch in den meisten Fällen im Bereich von 5,2 bis 4,0, vorzugsweise von 5,0 bis 4,5. Die Größe der verwendeten Paketemulsionsteilchen liegt gewöhnlich im Bereich von 1 bis 100 μm , vorzugsweise von 2 bis 60 μm und besonders bevorzugt von 5

15 bis 30 μm .

Drittens muß die Temperatur des Systems höher sein als die Erstarrungstemperatur der wäßrigen Kolloidlösung. Im Falle von Gelatine darf die Temperatur nicht unter 35 °C liegen und liegt vorzugsweise im Bereich von 40 bis 55 °C.

20 Viertens darf die Menge an coexistierendem anorganischem Salz einen bestimmten kritischen Wert, der für die Art des Salzes charakteristisch ist, nicht überschreiten.

Die komplexen Coazervate werden anschließend mit einem Härtungsmittel der allgemeinen Formel I gehärtet. Das erhaltene komplexe Coazervat bleibt bei der Härtung mit dem erfindungsgemäßen Härtungsmittel voll rehomogenisierbar und weist Teilchen mit einer vergleichsweise engen Teilchengrößenverteilung und einer durchschnittlichen Teilchengröße (Durchmesser) im Bereich von 0,5 bis 20 μm , vorzugsweise 2

25 bis 10 μm , auf.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen komplexen Coazervate lassen sich fotografische Zusätze der verschiedensten Art, wie lichtempfindliche Substanzen oder Farbbildner, aber auch sonstige erwünschte fotografisch wirksame oder nützliche Verbindungen wie Entwicklersubstanzen, Antioxidantien, UV-Absorber und Lichtschutzmittel, Stabilisatoren, Entwicklungsinhibitoren oder -akzeleratoren, sowie deren Vorläuferverbindungen, einzeln oder in beliebigen Kombinationen miteinander, in fotografischen Bindemittelschichten dispergieren. Die betreffenden Substanzen sind bei Durchführung der komplexen Coazervation zugegen und werden dadurch zusammen mit dem Bindemittel in die Teilchen des komplexen Coazervates oder der Paketemulsion eingebaut. Bei den betreffenden fotografischen Zusätzen kann es sich um Feststoffe handeln oder um Verbindungen, die in geschmolzener oder in gelöster Form vorliegen. Es lassen sich auch

30 komplexe Coazervate herstellen, die sowohl lichtempfindliches Silberhalogenid, gegebenenfalls in Kombination mit im wesentlichen nicht lichtempfindlichem organischen Silbersalz, als auch einen Farbbildner wie einen Farbkuppler oder Farbabspalter, oder einen ausbleichbaren Farbstoff enthalten.

Die Verwendung von Paketemulsionen ermöglicht auch die Zusammenfassung mehrerer Emulsionsanteile unterschiedlicher spektraler Empfindlichkeit, einschließlich der spektral zugeordneten Farbbildner 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 Farbstoffbildung aus demjenigen Farbbildner, der sich in dem gleichen Coazervateilchen (Paket) befindet wie das Silberhalogenid. Die Verwendung von Paketemulsionen ermöglicht somit die Unterbringung je einer blauempfindlichen,

45 einer grünempfindlichen und einer rottempfindlichen Silberhalogenidemulsion und der jeweils spektral zugeordneten Farbbildner in der gleichen Bindemittelschicht, ohne daß eine schwerwiegende Farbverfälschung befürchtet werden muß.

Bei den in den gehärteten Teilchen des komplexen Coazervates enthaltenen Substanzen kann es sich um Silberhalogenid handeln, das aus Silberchlorid, Silberbromid, Silberiodid oder deren Gemischen

50 bestehen und eine Teilchengröße zwischen 0,02 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 5,0 g pro m^2 betragen, oder auch mehr. Für Emulsionssysteme, die aus einer Abmischung aus Silberhalogenid und organischem Silbersalz bestehen, liegt die

55 Menge des eingesetzten Silberhalogenids hauptsächlich im oberen Bereich, vorzugsweise für jeden Emulsionsanteil bei 0,25 bis 1,0 g/ m^2 .

Bei dem gegebenenfalls in den Teilchen enthaltenen im wesentlichen nichtlichtempfindlichen Silbersalz kann es sich beispielsweise um ein gegenüber Licht vergleichsweise stabiles Silbersalz, z.B. ein organi-

sches 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, Silberpyromellität, 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-Mercapto-5-aminothiadiazol, 2-Mercaptobenzothiazol, 2-Mercaptobenzoxazol, 2-Mercaptooxadiazol, Mercaptotriazin, Thioglykolsäure, ferner die Silbersalze von Dithiocarbonsäuren, wie z.B. das Silbersalz von Dithioacetat.

Außerdem geeignet sind die Silbersalze von Verbindungen mit einer Iminogruppe. Zu bevorzugten Beispielen hierfür gehören die Silbersalze von benzotriazol und dessen Derivaten, z.B. Silbersalze von alkyl- und/oder halogensubstituierten Benzotriazolen, wie z.B. die Silbersalze von Methylbenzotriazol, 5-Chlorbenzotriazol, sowie auch die Silbersalze von 1,2,4-Triazol, 1-H-Tetrazol, Carbazol, Saccharin und Silbersalze von Imidazol und dessen Derivaten.

Die Auftragsmenge an im wesentlichen nichtlichtempfindlichem Silbersalz gemäß der vorliegenden Erfindung liegt in der jeweiligen Schicht zwischen 0,05 und 5 g/m². Das im wesentlichen nichtlichtempfindliche Silbersalz und das lichtempfindliche Silbersalz können weiterhin in den Coazervatteilchen nebeneinander als getrennte Partikel vorliegen oder auch in einer kombinierten Form, die beispielsweise dadurch erzeugt werden kann, daß ein im wesentlichen nichtlichtempfindliches Silbersalz in Gegenwart von Halogenidionen behandelt wird, wobei sich auf der Oberfläche der Teilchen aus dem im wesentlichen nichtlichtempfindlichen Silbersalz durch doppelte Umsetzung (Konvertierung) lichtempfindliche Zentren aus lichtempfindlichem Silberhalogenid bilden. Hierzu ist zu verweisen auf US-A 3-457 075.

Das im wesentlichen nichtlichtempfindliche Silbersalz kann ein Reservoir für Metallionen darstellen, die bei der gegebenenfalls durchzuführenden 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.

Weitere mögliche Bestandteile in den Coazervatteilchen sind Farbbildner, z.B. Farbkuppler, die bei der Entwicklung einen mehr oder weniger diffusionsfesten Farbstoff liefern, oder Farbabspalter, die bei der Entwicklung einen diffusionsfähigen Farbstoff freisetzen. So können die Coazervatteilchen der gleichen Paketemulsion einen oder mehrere Farbkuppler enthalten, die im letzteren Fall bei der Farbentwicklung vorzugsweise annähernd die gleiche Farbe ergeben.

Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp; geeignete Beispiele hierfür sind in EP-A-0 028 099, EP-A-0 067 689, EP-A-0 175 573 und EP-A-0 184 057 beschrieben.

Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Typ des 5-Pyrazolons, des Indazolons oder des Pyrazoloazols; geeignete Beispiele hierfür sind in DE-A-1 547 803, DE-A-2 408 665, GB-A-1 247 493, EP-A-0 176 804 beschrieben.

Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung, insbesondere Kuppler vom Typ des α -Acylacetamids; geeignete Beispiele hierfür sind α -Benzoylacetanilidkuppler und α -Pivaloylacetanilidkuppler wie beschrieben in US-A-3 265 506, DE-A-2 456 076.

Bei den Farbkupplern kann es sich um 4-Äquivalentkuppler, aber auch um 2-Äquivalentkuppler handeln. Letztere leiten sich bekanntlich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab, daß sie in der Kupplungsstelle einen Substituenten enthalten, der bei der Kupplung abgespalten wird. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind sowohl solche zu rechnen, die praktisch farblos sind, als auch solche, die eine intensive Eigenfarbe aufweisen, die bei der Farbkupplung verschwindet bzw. durch die Farbe des erzeugten Bildfarbstoffes ersetzt wird (Maskenkuppler). Zu den 2-Äquivalentkupplern sind im Prinzip auch die bekannten Weißkuppler zu rechnen, die jedoch bei Reaktion mit Farbentwickleroxidaionsprodukten im wesentlichen farblose Produkte ergeben. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind ferner solche Kuppler zu rechnen, die in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Rest enthalten, der bei Reaktion mit Farbentwickleroxidaionsprodukten

in Freiheit gesetzt wird und dabei entweder direkt oder nachdem aus dem primär abgespaltenen Rest eine oder mehrere weitere Gruppen abgespalten worden sind (z.B. DE-A-2 703 145, DE-A-2 855 697, DE-A-3 105 026, DE-A-3 319 428), eine bestimmt erwünschte fotografische Wirksamkeit entfaltet, z.B. als Entwicklungsinhibitor oder -accelerator. Beispiele für solche 2-Äquivalentkuppler sind die bekannten DIR-Kuppler

5 wie auch DAR-bzw. FAR-Kuppler.

Geeignete DIR-Kuppler sind beispielsweise beschrieben in GB-A-953 454, DE-A-1 800 420, DE-A-2 015 867, DE-A-2 414 006, DE-A-2 842 063, DE-A-3 427 235.

Geeignete DAR- bzw. FAR-Kuppler sind beispielsweise beschrieben in DE-A-3 209 110, EP-A-0 089 834, EP-A-0 117 511, EP-A-0 118 087.

10 Da bei den DIR-, DAR- bzw. FAR-Kupplern hauptsächlich die Wirksamkeit des bei der Kupplung freigesetzten Restes erwünscht ist und es weniger auf die farbbildenden Eigenschaften dieser Kuppler ankommt, sind auch solche DIR-, DAR- bzw. FAR-Kuppler geeignet, die bei der Kupplung im wesentlichen farblose Produkte ergeben wie beispielsweise beschrieben in DE-A-1 547 640.

Der abspaltbare Rest kann auch ein Ballastrest sein, so daß bei der Reaktion mit Farbentwickleroxida-
15 tionsprodukten Kupplungsprodukte z.B. Farbstoffe erhalten werden können, die diffusionsfähig sind oder zumindest eine schwache bzw. eingeschränkte Beweglichkeit aufweisen wie beispielsweise in US-A-4 420 556 beschrieben.

Hochmolekulare Farbkuppler sind beispielsweise beschrieben in DE-C-1 297 417, DE-A-2 407 569, DE-A-3 148 125, DE-A-3 217 200, DE-A-3 320 079, DE-A-3 324 932, DE-A-3 331 743, DE-A-3 340 376, EP-A-
20 27 284, US-A-4 080 211. Die hochmolekularen Farbkuppler werden in der Regel durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten monomeren Farbkupplern hergestellt. Sie können aber auch durch Polyaddition oder Polykondensation erhalten werden.

Wenn der in den Coazervatteilchen enthaltene Farbbildner ein Farbabspalter ist, dann kann es sich hierbei um eine Vielfalt von Verbindungstypen handeln, die sich sämtlich durch ein in seiner Bindungs-
25 festigkeit redoxabhängiges Bindeglied auszeichnen, welches einen Farbstoffrest mit einem Ballastrest enthaltenden Trägerrest verknüpft.

In diesem Zusammenhang ist auf eine zusammenfassende Drstellung des Sachgebiets in Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22 (1983), 191-209 zu verweisen, in der die wichtigsten der bekannten Systeme beschrieben sind.

30 Als besonders vorteilhaft erweisen sich hierbei redoxaktive Farbabspalter der Formel
BALLAST - REDOX - FARBSTOFF,
worin bedeuten

35	BALLAST	einen Ballastrest
40	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.

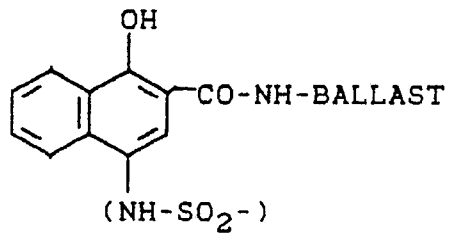
Als Ballastreste sind solche Reste anzusehen, die es ermöglichen, die erfindungsgemäßen Farbabspalter in den üblicherweise bei fotografischen Materialien verwendeten hydrophilen Kolloiden diffusionsfest einzulagern. Hierzu sind vorzugsweise organische Reste geeignet, die im allgemeinen geradkettige oder
45 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, die auch in
50 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 verzich-
55 tet werden im Hinblick auf den genannten Übersichtartikel im Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22 (1983) 191-209.

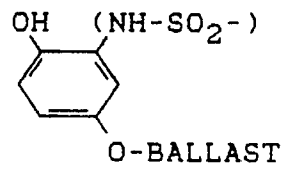
Lediglich zur Erläuterung sind im folgenden einige Beispiele für redoxaktive Trägerreste aufgeführt, von denen ein Farbstoffrest nach Maßgabe einer bildmäßig stattgefundenen Oxidation oder Reduktion abgespal-

ten wird:

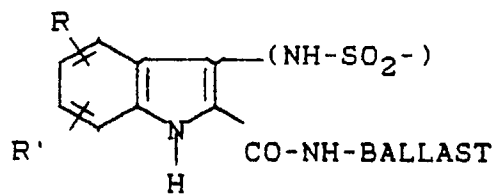
5



10

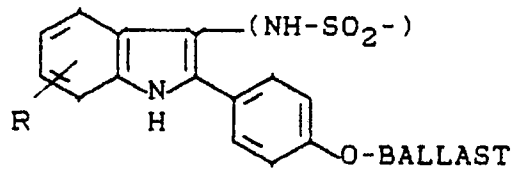


15



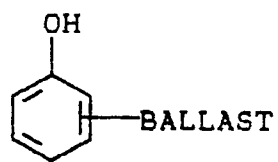
20

25

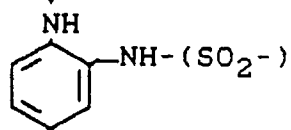


30

35



40

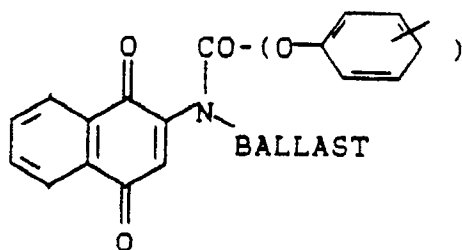


45

50

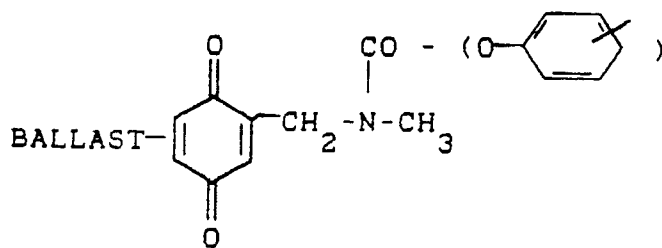
55

5



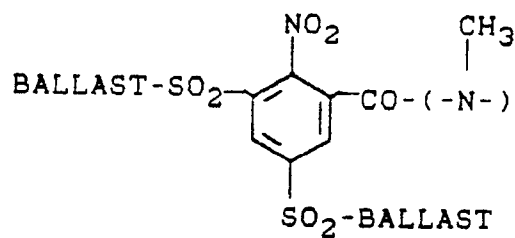
10

15



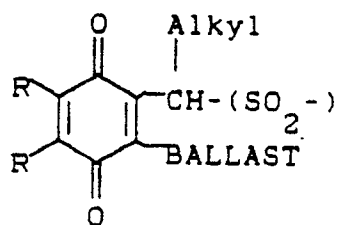
20

25



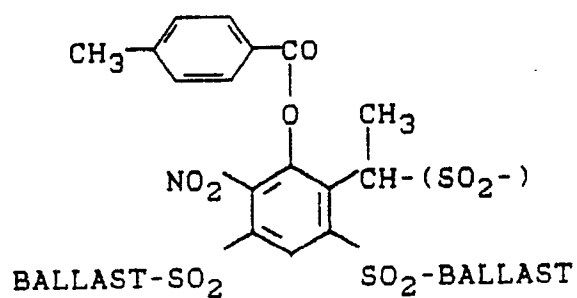
30

35



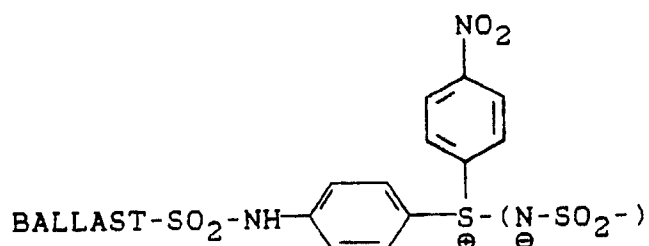
40

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 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 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, sollten letztere im folgenden auch unter der Bezeichnung Farbstoffreste verstanden werden.

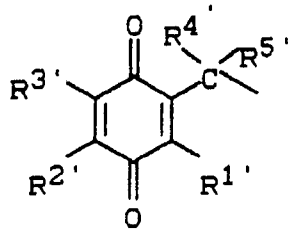
Geeignete Farbabspalter sind beispielsweise beschrieben in:

US-A- 3 227 550, US-A- 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 Aufzeichnungsmaterials als oxidierbare oder kupplungsfähige Farbabspalter, in anderen als reduzierbare Farbabspalter vorliegen. Je nach dem, ob der Farbstoff aus der oxidierten oder aus der reduzierten Form der Farbabspalter freigesetzt wird, erhält man bei Verwendung üblicher negativ arbeitender Silberhalogenidemulsionen von der Vorlage eine negative oder positive Ablichtung. Man kann daher nach Wunsch durch Auswahl geeigneter Farbabspaltersysteme positive oder negative Bilder herstellen. 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 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 Elektronendonoverbindung oder einer Elektronendonovorläuferverbindung, die in diesem Fall neben dem Farbabspalter in den Coazervatteilchen der gleichen Paketemulsion enthalten ist. Auch im Fall der Verwendung von reduzierbaren Farbabspaltern in Kombination mit Elektronendonoverbindungen 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 Aufzeichnungsmaterial mit einer Paketemulsion, die reduzierbare Farbabspalter der folgenden Formel in Kombination mit einer Elektronendonoverbindung enthält:



"Carquin"

5

10 In der Formel bedeuten

R^{1'} Alkyl oder Aryl;

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

15 R^{3'} Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Hydroxyl, Halogen wie Chlor oder Brom, Amino, Alkylamino, Dialkylamino einschließlich cyclischer Aminogruppen (wie Piperidino, Morpholino), Acylamino, Alkylthio, Alkoxy, Aroxy, Sulfo, oder eine Gruppierung, die zusammen mit R^{2'} einen ankondensierten Ring vervollständigt;

R^{4'} Alkyl;

R^{5'} Alkyl oder vorzugsweise Wasserstoff.

20 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 Elektronendonoreverbindungen 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-2 809 716).

35 Weitere Beispiele für Elektronendonoreverbindungen sind aus DE-A-2 947 425, DE-A-3 006 268, DE-A-3 130 842, DE-A-3 144 037, DE-A-3 217 877, EP-A-0 124 915 und Research Disclosure Nr. 24 305 (Juli 1984) bekannt. Es hat sich gezeigt, daß die genannten Elektronendonoreverbindungen auch für wärmeentwickelbare Aufzeichnungsmaterialien geeignet sind. Besonders geeignet sind solche Elektronendonoreverbindungen, die erst unter den Bedingungen der Entwicklung in der Schicht aus entsprechenden Elektronendonoreverbindungen, die in dem Aufzeichnungsmaterial vor der Entwicklung nur in einer verkappten Form vorliegen, in der sie praktisch unwirksam sind. Unter den Bedingungen der Entwicklung werden dann die zunächst unwirksamen Elektronendonoreverbindungen in ihre wirksame Form überführt, indem beispielsweise bestimmte Schutzgruppen hydrolytisch abgespalten werden.

45 Die Anwendung der erfindungsgemäß gehärteten Paketemulsionen ermöglicht es innerhalb der gleichen Paketemulsion einer Silberhalogenidemulsion einer bestimmten Spektralempfindlichkeit Farbbildner zur Erzeugung eines bestimmten Teilfarbenbildes, vorzugsweise des zur Spektralempfindlichkeit komplementärfarbigem Teilfarbenbildes räumlich und spektral, zuzuordnen, und diese Zuordnung auch beizubehalten, wenn diese Paketemulsion mit anderen Paketemulsionen anderer Spektralempfindlichkeit zur Bildung einer Mischkornemulsion vermischt wird.

50 Unter räumlicher Zuordnung ist dabei zu verstehen, daß der Farbbildner sich in einer solchen räumlichen Beziehung zu den Silberhalogenidteilchen befindet, daß eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ist, die eine bildgemäße Übereinstimmung zwischen dem bei der Entwicklung gebildeten Silberbild und dem aus dem Farbbildner erzeugten Farbbild zuläßt. Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, daß der Farbbildner und die Silberhalogenidteilchen nebeneinander in den gleichen Coazervatteilchen vorliegen.

55 Unter spektraler Zuordnung ist zu verstehen, daß die Spektralempfindlichkeit jeder der verschiedenen Paketemulsionen und die Farbe des aus dem jeweils räumlich zugeordneten Farbkuppler erzeugten Teilfarbenbildes in einer bestimmten Beziehung zueinander stehen, wobei jeder der Spektralempfindlichkei-

ten (Rot, Grün, Blau) eine andere Farbe des betreffenden Teilfarbenbildes (z.B. Blaugrün, Purpur, Gelb) zugeordnet ist.

Über die bereits genannten Bestandteile hinaus kann das erfindungsgemäße fotografische Aufzeichnungsmaterial weitere Bestandteile und Hilfsstoffe enthalten. Diese weiteren Bestandteile bzw. Hilfsstoffe sind bevorzugt in der gemeinsamen Bindemittelfase der lichtempfindlichen Schicht oder in einer der anderen Schichten enthalten. Sie können aber ebenso gut auch entweder allein oder in Kombination mit Silberhalogenid, Farbbildner und/oder anderen Hilfsstoffen Bestandteil eines erfindungsgemäß gehärteten komplexen Coazervates 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. in 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-pyrazolinon und deren Derivate. Da die Hilfsentwickler gleichsam eine katalytische Funktion ausüben, ist es nicht erforderlich, daß sie in stöchiometrischen Mengen anwesend sind. Im allgemeinen reicht es aus, wenn sie in Mengen bis zu 1/2 mol pro mol Farbabspalter in der Schicht vorhanden sind. Die Einarbeitung in die Schicht kann beispielsweise aus Lösungen in wasserlöslichen Lösungsmitteln oder in Form von wäßrigen Dispersionen, die unter Verwendung von Ölbildnern gewonnen wurden, erfolgen.

Weitere Hilfsstoffe sind beispielsweise basische Stoffe oder Verbindungen, die unter dem Einfluß der Wärmebehandlung basische Stoffe zur Verfügung zu stellen vermögen. Hier sind beispielsweise zu erwähnen Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumacetat und organische Basen, insbesondere Amine wie Trialkylamine, Hydroxyalkylamine, Piperidin, Morpholin, Dialkylanilin, p-Toluidin, 2-Picolin, Guanidin und deren Salze, insbesondere Salze mit aliphatischen Carbonsäuren. Durch Zurverfügungstellung der basischen Stoffe wird bei der Wärmebehandlung in der lichtempfindlichen Schicht und den angrenzenden Schichten ein geeignetes Medium geschaffen, um die Freisetzung der diffusionsfähigen Farbstoffe aus den Farbabspaltern und ihre Diffusion in die Bildempfangsschicht zu gewährleisten.

Weitere Hilfsstoffe sind beispielsweise Verbindungen, die unter der Einwirkung von Wärme Wasser freizusetzen vermögen. Hierfür kommen insbesondere Kristallwasser enthaltende anorganische Salze 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 1.500 bis 20.000, Derivate von Polyethylenoxid, wie beispielsweise dessen Ölsäureester, Bienenwachs, Monostearin, Verbindungen mit einer hohen dielektrischen Konstante, die eine $-\text{SO}_2-$ oder $-\text{CO}-$ Gruppe aufweisen, wie z.B. Acetamid, Succinamid, Ethylcarbammat, Harnstoff, Methylsulfonamid, Ethylencarbonat, ferner polare Substanzen, wie beschrieben in der US-A-3 667 959, das Lacton von 4-Hydroxybutansäure bzw. 4-Hydroxybuttersäure, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid und 1,10-Decandiol, Methylanisat, Biphenylsuberat usw., wie beschrieben in Research Disclosure, Seiten 26 bis 28 (Dezember 1976) usw.

Zur Herstellung eines fotografischen Aufzeichnungsmaterials wird die erfindungsgemäß gehärtete Paketemulsion zweckmäßigerweise in einer wäßrigen Lösung eines proteinartigen Bindemittels dispergiert und zur Schicht vergossen. Die Härtung des Schichtbindemittels kann in konventioneller Weise mit einem beliebigen Härtungsmittel wie Formaldehyd oder einer bifunktionellen Aldehyd-, Ethylenimin- oder Vinylsulfonylverbindung oder mit einem Carboxylgruppen-aktivierenden Härtungsmittel, wie beispielsweise einer Verbindung der Formel I durchgeführt werden.

Die Entwicklung eines bildmäßig belichteten erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials auf Basis chromogener Kupplung mit diffusionsfesten Farbkupplern geschieht beispielsweise in üblichen Naß-Verarbeitungsprozessen unter Anwendung von Farbentwickler-, Bleich-, Fixier- bzw. Bleichfi-

xierbädern. Im Falle von Farbdiffusionsmaterialien kann die Entwicklung durch Anwendung von Aktivatorpapieren oder Aktivatorbädern bewirkt werden, wie aus der konventionellen Farbdiffusionsfotografie bekannt.

Im Falle von wärmeentwickelbaren farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien umfaßt der Entwicklungsprozeß die Teilschritte Silberhalogenidentwicklung, Freisetzung einer bildmäßigen Verteilung diffusionsfähiger Farbstoffe und Diffusionsübertragung dieser bildmäßigen Verteilung in eine 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 800 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-2 315 304, DE-A-2 631 521 oder DE-A-2 941 818 beschrieben sind. Die Farbstoffbeizmittel sind in der Beizmittelschicht in einem der üblichen hydrophilen Bindemittel dispergiert z.B. in Gelatine, Polyvinylpyrrolidon, ganz oder partiell hydrolysierten Celluloseestern. Selbstverständlich können auch manche Bindemittel als Beizmittel fungieren, z.B. Polymerisate von stickstoffhaltigen, gegebenenfalls quaternären Basen, wie etwa von N-Methyl-4-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 1-Vinylimidazol, wie beispielsweise beschrieben in US-A-2 484 430. Weitere brauchbare beizende Bindemittel sind beispielsweise Guanylhydrazonderivate von Alkylvinylketonpolymerisaten, wie beispielsweise beschrieben in der US-A-2 882 156, oder Guanylhydrazonderivate von Acylstyrolpolymerisaten, wie beispielsweise beschrieben in DE-A-2 009 498. Im allgemeinen wird man jedoch den zuletzt genannten beizenden Bindemitteln andere Bindemittel, z.B. Gelatine, zusetzen.

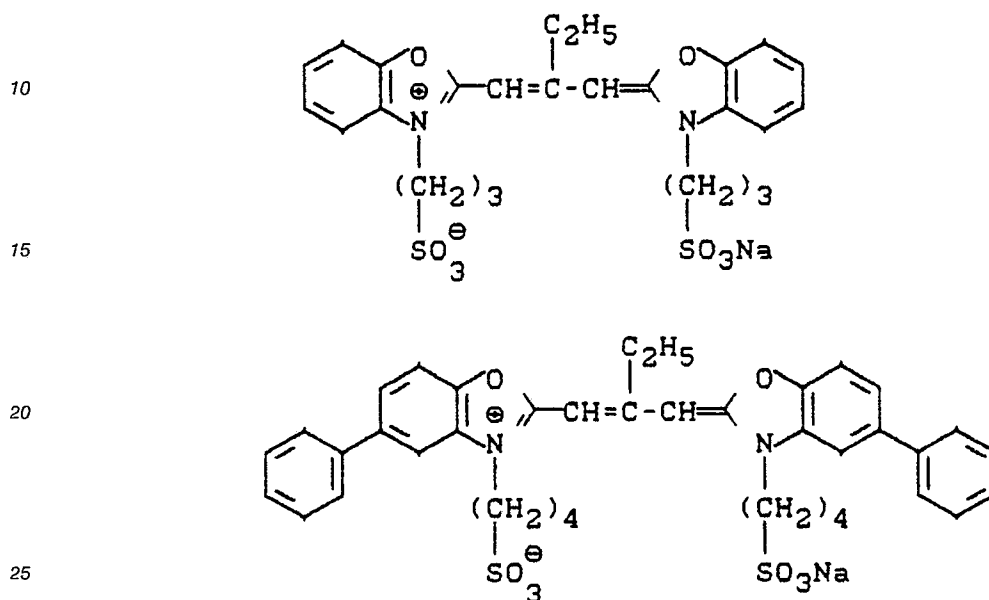
Sofern die Bildempfangsschicht auch nach vollendeter Entwicklung in Schichtkontakt mit dem lichtempfindlichen Element verbleibt, befindet sich zwischen ihnen in der Regel eine alkalidurchlässige pigmenthaltige lichtreflektierende Bindemittelschicht, die der optischen Trennung zwischen Negativ und Positiv und als ästhetisch ansprechender Bildhintergrund für das übertragene positive Farbbild dient. Die gemäß der vorliegenden Erfindung verwendete Gelbfilterschicht befindet sich in diesem Fall auf der Seite der lichtempfindlichen Schicht, die der pigmenthaltigen lichtreflektierenden Bindemittelschicht gegenüber liegt. 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 transparenten Schichtträger vorgenommen wird.

55

Beispiel

a) Silberhalogenidemulsion

Es wurde eine Silberhalogenidemulsion verwendet, die pro kg Silberchloridbromid (20 Mol-% Chlorid; mittlerer Korndurchmesser 0,36 μm) aus 98,3 g AgNO_3 , und 98,3 g Gelatine enthielt. Die Emulsion war pro 1 g AgNO_3 mit jeweils 0,7 mg der Oxacarbocyaninfarbstoffe der beiden folgenden Formeln spektral sensibilisiert:



b) Kupplerdispergat

62,9 g 1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-(2-chlor-5-tetradecanoylamidoanilino)-5-pyrazolon wurden gelöst in 62,9 g Trikresylphosphat und 150 ml Ethylacetat, in Gegenwart von 2 g Netzmittel (Erkantol® 20) in einer Lösung aus 27,6 g Gelatine und 1,7 g Phenol in 500 ml Wasser dispergiert. Anschließend wurde das Hilfslösungsmittel mit entspanntem Wasserdampf entfernt. Ausbeute: 740 g.

c) Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Test-Paketemulsionen

88,90 g der unter a) beschriebenen Silberhalogenidemulsion werden in 120 g Wasser bei 40 °C aufgeschmolzen, anschließend werden 74,0 g des unter b) beschriebenen Kupplerdispergats zugefügt und aufgeschmolzen. Dann wird mit 100 ml Wasser verdünnt und langsam eine Lösung von 2,3 g Gummi-Arabicum, in 112,7 g Wasser zugegeben und nochmals mit 100 ml Wasser verdünnt. Der pH-Wert sollte zwischen 5,0 und 5,1 liegen, nicht unter 5,0. Jetzt muß von normaler Magnetrührung (langsam) auf effizientes Rühren gewechselt werden (Flügelrührer mit mindestens 2.000 Upm in oder Mischsirene (Homogenisator). Eine Mikroskopprobe darf keine Coazervierung zeigen! Jetzt wird bei 40 °C mit 1 %iger Essigsäure langsam auf pH = 4,4 bis 4,5 gestellt und die Coazervierung über Mikroskopprobe verfolgt (Kontrolle).

Anschließend wird unter Weiterführen auf 8 bis 10 °C abgekühlt.

Es schließen sich die folgenden Behandlungsschritte an:

- 1) Härtung
- 2) Zentrifugieren und Konditionieren.

d) Paketemulsionen

Paketemulsion A: (nicht erfindungsgemäß, Vergleich)

Herstellung wie unter c) angegeben mit folgender Weiterbehandlung:

Nach Abkühlung auf 8 bis 10 °C wurden 2,20 g Chromalaun, gelöst in 640 ml Wasser, innerhalb 10 min zugetropft und noch 1 h nachgerührt (2.000 Upm in). Dann wurde durch Zentrifugieren aufkonzentriert, einmal mit 400 ml Wasser gewaschen und erneut zentrifugiert. Das Zentrifugat (230 g) wurde frisch mit 10 g 20 %iger Gelatine, 4 ml Triton® X 100 (4 %ige wäßrige Lösung) und 56 g Wasser auf 300 g konditioniert und kurz homogenisiert.

Paketemulsion B: (nicht erfindungsgemäß, Vergleich)

Herstellung wie Paketemulsion A, jedoch wurden nach der Zugabe von Chromalaun und 1 h Rührzeit (= Härtingszeit) noch 11,5 ml einer 10 %igen wäßrigen Lösung der Verbindung H-15 verdünnt mit 60 ml Wasser innerhalb von 2 min zugetropft und 1 h nachgerührt. Weitere Verfahrensweise wie bei Paketemulsion A.

Zentrifugat: 185 g, Konditioniert: 300 g.

Paketemulsion C: (erfindungsgemäß)

Herstellung wie unter c) angegeben mit folgender Weiterbehandlung:

Nach Abkühlung auf 8 bis 10 °C wurden 11,5 ml 10 %ige wäßrige Lösung der Verbindung H-15 verdünnt in 100 ml Wasser innerhalb von 4 bis 5 min zugetropft und 1 h nachgerührt und weiter wie bei Paketemulsion B verfahren.

Das Zentrifugat (105 g) wurde frisch mit 10 g 20 %iger Gelatine, 4 ml 4 %ige wäßriger Triton® X 100-Lösung und 81 ml Wasser auf 200 g Endgewicht konditioniert und homogenisiert.

Paketemulsion D: (nicht erfindungsgemäß, Vergleich)

Herstellung wie unter c) angegeben mit folgender Weiterbehandlung:

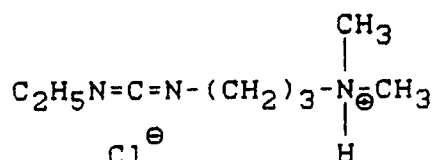
Nach Abkühlung auf 8 bis 10 °C wurden 200 mg des Härtungsmittels Bisvinylsulfonylemethan, gelöst in 20 ml Wasser/Aceton-Mischung (50:50) und verdünnt mit 80 ml Wasser, innerhalb von 4 bis 5 min zugetropft und 1 h nachgerührt und weiter wie bei Paketemulsion C verfahren.

Das Zentrifugat (147 g) wurde frisch mit 10 g 20 %iger Gelatine, 4 ml 4 %iger wäßriger Triton® X 100-Lösung und 39 g Wasser auf 200 g konditioniert und kurz homogenisiert.

Paketemulsion E: (nicht erfindungsgemäß, Vergleich)

Herstellung wie unter c) angegeben mit folgender Weiterbehandlung:

Nach Abkühlung auf 8 bis 10 °C wurden 500 mg des Härtungsmittels der folgenden Formel



gelöst in 20 ml Wasser/Aceton-Mischung (50:50) und verdünnt mit 80 ml Wasser, innerhalb von 4 bis 5 min zugetropft und 1 h nachgerührt und weiter wie bei Paketemulsion D verfahren. Das Zentrifugat (168 g) wurde frisch mit 10 g 20 %iger Gelatine, 4 ml Triton® X 100-Lösung und 18 g Wasser auf 200 g konditioniert und kurz homogenisiert.

e) Fotografische Aufzeichnungsmaterialien mit Paketemulsionen (Allgemeine Vorschrift)

Einer bestimmten Menge der jeweiligen Paketemulsion werden bei 40 °C 6 ml Triton® X 100 (4 %ige

wäßrige Lösung) und 21,5 g 20 %ige Gelatine zugefügt und mit Wasser auf 320 g Endgewicht aufgefüllt. Die so erhaltene Gießlösung wird auf einen transparenten Schichtträger aus Polyethylenterephthalat mit einer Naßschichtdicke von 50 µm aufgetragen und getrocknet. Darüber wird eine Deckschicht aus 3 %iger Gelatine mit 30 µm Naßauftrag und schließlich eine Härtungsschicht (1 %ige Gelatinelösung) mit 60 µm Naßauftrag, welche ein Härtungsmittel enthält. Nach erfolgter Härtung und Trocknung werden so mit den Paketemulsionen A bis E die folgenden Proben 1 bis 5 erhalten.

- Probe P1 : Mit 110,7 g Paketemulsion A und 181 g Wasser,
- Probe P2 : mit 110,7 g Paketemulsion B und 181 g Wasser,
- Probe P3 : mit 73,8 g Paketemulsion C und 218,7 g Wasser,
- Probe P4 : wie Probe P3, jedoch mit 73,8 g Paketemulsion D,
- Probe P5: wie Probe P3, jedoch mit 73,8 g Paketemulsion E.

f) Vergleichsmaterialien (ohne Paketemulsionen)

- Probe P6: 32,8 g der unter a) beschriebenen Silberhalogenidemulsion wurden bei 40 ° C aufgeschmolzen und mit 8 ml einer 4 %iger wäßrigen Lösung an Triton® X 100 versetzt. Dann wurden 27,3 g des unter b) beschriebenen Kupplerdispersgats zugefügt und aufgeschmolzen, weiter 0,85 g Gummi-Arabicum, gelöst in 41,6 g Wasser, sowie 21,5 g 20 %ige Gelatine zugesetzt und mit 229,6 g Wasser auf 320 g Endgewicht aufgefüllt. Die so erhaltene Gießlösung wurde wie unter e) angegeben auf einen Polyethylenterephthalatträger aufgeschichtet, mit einer Deckschicht überschichtet und gehärtet.
- Probe P7: Herstellung wie Probe P6, jedoch ohne Zusatz von Gummi-Arabicum.

g) Belichtung, Verarbeitung, Auswertung

Die Proben 1 bis 7 wurden in einem Sensitometer (Farbtemperatur 2.850 K; 19.000 lx) ohne Graufilter 1/50 s hinter einem Verlaufskeil

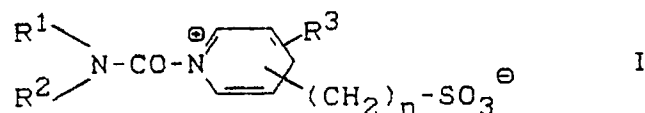
$$\left(\frac{3}{2}\right)$$

belichtet und nach den in The British Journal of Photography, 1974, Seiten 597 und 598 beschriebenen Colornegativentwicklungsverfahren verarbeitet.

Anschließend wurden an den verarbeiteten Proben RMS-Körnigkeitsmessungen (vgl. JAMES, The Theory of the Photographic Process, fourth Edition, Macmillan Publishing Co., Inc. New York, Seiten 619 und 620) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Figur 1 verdeutlicht. Die erfindungsgemäß gehärtete Paketemulsion ergibt die günstigsten RMS-Körnigkeitswerte (Kurve 3). Noch günstiger sind allerdings die in den Kurven 6 und 7 dargestellten Körnigkeitswerte der keine Paketemulsion enthaltenden Proben 6 und 7 (konventionelle Schichten); mit ihnen lassen sich aber keine einschichtigen Mehrfarbenaufzeichnungsmaterialien herstellen.

Ansprüche

1. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Bindemittelschicht und einer darin enthaltenen Dispersion von gehärteten Teilchen eines komplexen Coazervates, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen des komplexen Coazervates mindestens ein carboxylgruppen- und aminogruppenhaltiges proteinartiges polymeres Bindemittel enthalten und mit einem Härtungsmittel der folgenden Formel I gehärtet sind



worin bedeuten:

- 5 R^1 und R^2 einzeln gleich oder verschieden, jeweils eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder eine gegebenenfalls mit einer Alkylgruppe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen oder mit einem Halogenatom substituierte Aryl oder Aralkylgruppe, oder zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls mit einer Alkylgruppe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen oder mit einem Halogenatom substituierten heterocyclischen Ringes, z.B. eines Piperidin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome,
- R^3 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen,
- n 0 oder 2.

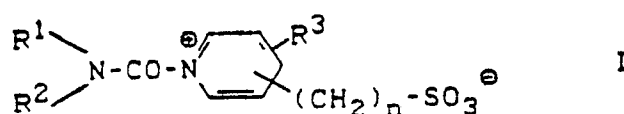
- 10 2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen des komplexen Coazervates eine durchschnittliche Teilchengröße im Bereich von 0,5 bis 20 μm haben.
3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen des komplexen Coazervates mindestens eine fotografisch wirksame oder nützliche Verbindung enthalten.
- 15 4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen des komplexen Coazervates nebeneinander lichtempfindliches Silberhalogenid und mindestens einen Farbbildner enthalten.

20

Claims

1. A photographic recording material comprising at least one binder layer and - contained therein - a dispersion of cured particles of a complex coacervate, characterized in that the particles of the complex coacervate contain at least one protein-like polymeric binder containing carboxyl and amino groups and are cured with a curing agent corresponding to formula I
- 25

30



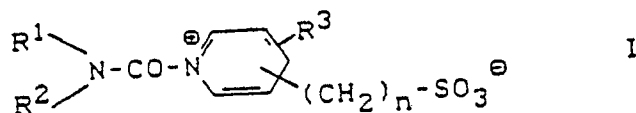
in which

- 35 R^1 and R^2 may be the same or different and each represent a C_1 - C_8 alkyl group or an aryl or aralkyl group optionally substituted by a C_1 or C_2 alkyl group or by a halogen atom or, together, represent the atoms required to complete a heterocyclic ring, for example a piperidine or morpholine ring, optionally substituted by a C_1 or C_2 alkyl group or by a halogen atom,
- 40 R^3 is a hydrogen atom or a C_1 or C_2 alkyl group,
- n is 0 or 2.

2. A recording material as claimed in claim 1, characterized in that the particles of the complex coacervate have an average particle size of from 0.5 to 20 μm .
- 45 3. A recording material as claimed in claim 1, characterized in that the particles of the complex coacervate contain at least one photographically active or useful compound.
4. A recording material as claimed in claim 3, characterized in that the particles of the complex coacervate contain photosensitive silver halide and at least one dye-producing compound alongside one another.
- 50

Revendications

- 55 1. Matériau de reproduction photographique ayant au moins une couche de liant contenant une dispersion de particules durcies d'un coacervat complexe, caractérisé en ce que les particules du coacervat complexe contiennent au moins un liant polymère du genre protéine à groupes carboxyles et à groupes amino et sont durcies par un durcisseur de formule I suivante



5

dans laquelle :

R^1 et R^2 sont identiques ou différents et représentent chacun un groupe alkyle en $C_1 - C_8$ ou un groupe aryle ou arylalkyle éventuellement substitué par un groupe alkyle en C_1 ou C_2 ou par un atome d'halogène, ou bien R^1 et R^2 pris ensemble représentent les atomes nécessaires pour compléter un noyau hétérocyclique éventuellement substitué par un groupe alkyle en C_1 ou C_2 ou par un atome d'halogène, par exemple un noyau pipéridine ou morpholine,

10

R^3 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 ou C_2 et

15

n est égal à 0 ou 2.

2. Matériau de reproduction selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules du coacervat complexe ont une dimension moyenne de particules dans l'intervalle de 0,5 à 20 μm .

20

3. Matériau de reproduction selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules du coacervat complexe contiennent au moins un composé photographiquement actif ou utile.

4. Matériau de reproduction selon la revendication 3, caractérisé en ce que les particules du coacervat complexe contiennent côte à côte un halogénure d'argent sensible à la lumière et au moins un générateur de colorant.

25

30

35

40

45

50

55

