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

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 282 814**
A2

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **88103145.4**

(22) Anmeldetag: **02.03.88**

(51) Int. Cl.4: **G03C 5/54** , G03C 7/32 , G03C 1/02

(30) Priorität: **14.03.87 DE 3708307**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **21.09.88 Patentblatt 88/38**

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

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

(72) Erfinder: **Peters, Manfred, Dr.**
Gutenbergstrasse 25
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Helling, Günter, Dr.**
In der Hildscheid 16
D-5068 Odenthal(DE)
Erfinder: **Reiff, Helmut, Dr.**
Walter-Flex-Strasse 16
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(54) Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für das Farbdiffusionsübertragungsverfahren.

(57) Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für das Farbdiffusionsübertragungsverfahren enthält farbgebende Verbindungen in Form einer Dispersion von Teilchen eines ionisch modifizierten Polyadditions-oder Polykondensationsproduktes mit 4 bis 180 Milliäquivalent pro 100 g an ionischen Gruppen, die mit der farbgebenden Verbindung beladen sind. Bei der Entwicklung durch Wärmebehandlung werden Farbüberträge mit hohen Maximal-und geringen Minimaldichten erhalten.

EP 0 282 814 A2

Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial für das Farbdiffusionsübertragungsverfahren

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer auf einem Schichtträger aufgetragenen Bindemittelschicht, die lichtempfindliches Silberhalogenid und eine nichtdiffundierende farbgebende Verbindung enthält, wobei die farbgebende Verbindung in der Bindemittelschicht in Form einer Dispersion von Teilchen eines ionisch modifizierten Polymers enthalten ist, die mit der farbgebenden Verbindung beladen sind.

Insbesondere betrifft die Erfindung ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, das mindestens eine farbgebende Verbindung in Form der erwähnten Dispersion enthält und das durch Wärmebehandlung entwickelbar ist.

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 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 einen sich in besonderem Maße solche, die innichtdiffundierender Form in die Schicht eines fotografischen Aufzeichnungsmaterials eingelagert werden können und als Folge der Entwicklung einen diffusionsfähigen Farbstoff freizusetzen vermögen (Farbabspalter). Die besondere Eignung solcher Farbabspalter beruht auf dem Umstand, daß die bildmäßig freigesetzten Farbstoffe auf besondere Bildempfangsschichten übertragen werden können unter Bildung eines brillanten Farbbildes, das nicht von störendem Bildsilber oder Silberhalogenid überlagert ist und dementsprechend keiner Nachbehandlung bedarf. Durch Kombination des Wärmeentwicklungsverfahrens mit dem Farbdiffusionsverfahren ergibt sich somit ein vorteilhaftes Schnellverfahren zur Herstellung farbiger Bilder. Ein hierfür geeignetes Aufzeichnungsmaterial ist beispielsweise beschrieben in EP-A-0 123 913.

Nach dieser Veröffentlichung wird ein Aufzeichnungsmaterial mit einer Schicht, die eine Kombination aus Silberhalogenid, Silberbenzotriazolat, einem Farbabspalter und Guanidintrichloracetat (Basenspender) enthält, bildmäßig belichtet und anschließend in Kontakt mit einem Bildempfangsblatt einer Wärmebehandlung unterworfen, wobei der bildmäßig freigesetzte Farbstoff auf das Bildempfangsblatt übertragen wird. Für die Herstellung mehrfarbiger Bilder müssen mehrere solcher Kombinationen vorhanden, sein, wobei das Silberhalogenid in jeder dieser Kombinationen für einen anderen Spektralbereich des Lichtes empfindlich ist und entsprechend seiner 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. Solche Zuordnungen können in verschiedenen Schichten übereinander angeordnet sein.

Für die Einbringung von Farbabspaltern in fotografische Schichten werden in der Regel hochsiedende Lösungsmittel, sogenannte Ölbidner, eingesetzt. Gebräuchlich sind unter anderem Phosphorsäureester (z.B. Trikresylphosphat), Phthalsäureester (z.B. Dibutylphthalat), Benzoeesäureester (z.B. Octylbenzoat) oder Alkylamide (z.B. Diethyllauramid). Bei der Herstellung von Farbabspalterdispersionen wird der Farbabspalter zunächst in einem niedrig siedenden Hilfslösungsmittel gelöst, wobei der Ölbildner sofort oder auch später zugesetzt werden kann. Diese Lösung wird dann in eine wäßrige Kolloidlösung eindispergiert, worauf das Hilfslösungsmittel z.B. durch Destillation wieder entfernt wird.

Dieses Verfahren erfordert technisch aufwendige Emulgiergeräte und für die Herstellung feiner Dispersionen ist ein hoher Arbeitsaufwand erforderlich. Teilchengröße und Verteilungsbreite sind vielfach aber noch unbefriedigend. Ein weiteres Problem ist, daß die auf diese Weise mit Gelatine hergestellten Dispersionen nur begrenzt lagerfähig sind und zu ihrer Lagerung Kühlraumbedingungen erfordern. Obwohl mit derartigen Farbabspalterdisperionen bei wärmeentwickelbaren Aufzeichungsmaterialien bereits recht gute Entwicklungsergebnisse erzielt werden können, sind vielfach die erreichbaren Minimaldichten und Maximaldichten noch unzureichend.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial anzugeben, das die Herstellung farbiger Übertragungsbilder mit geringen Schleierwerten und hohen Maximaldichten ermöglicht, wobei das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial insbesondere ein solches ist, das durch Wärmebehandlung entwickelt werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit

mindestens einer auf einem Schichtträger aufgetragenen Bindemittelschicht, die lichtempfindliches Silberhalogenid und mindestens eine nichtdiffundierende farbgebende Verbindung enthält, die als Folge der Entwicklung durch Wärmebehandlung einen diffusionsfähigen Farbstoff freizusetzen vermag, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die farbgebende Verbindung in der Bindemittelschicht in Form einer Dispersion von Teilchen eines ionisch modifizierten Polymers enthalten ist, die mit der farbgebenden Verbindung beladen sind. Die erwähnte Dispersion der farbgebenden Verbindung eignet sich besonders gut für die Verwendung in farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien, die durch Wärmebehandlung entwickelt werden können.

Ein wesentlicher Bestandteil des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials ist somit eine nichtdiffundierende farbgebende Verbindung, nämlich eine Verbindung, die unter den Bedingungen der Entwicklung eine belichtungsabhängige bildmäßige Verteilung diffusionsfähiger Farbstoffe liefert. Diese farbgebende Verbindung liegt erfindungsgemäß in mindestens einer Bindemittelschicht des farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials in Form einer Dispersion von Teilchen eines ionisch modifizierten Polymers vor, die mit der farbgebenden Verbindung beladen sind. Bei den ionisch modifizierten Polymeren handelt es sich im wesentlichen um ionomere Polyadditions-oder Polykondensationsprodukte.

Die erfindungsgemäß verwendeten ionomeren Polyadditions-oder Polykondensationsprodukte enthalten pro 100 g 4 bis 180 Milliäquivalent, vorzugsweise 4 bis 100 Milliäquivalent an ionischen Gruppen bzw. an in ionische Gruppen überführbaren Gruppen und gegebenenfalls 1 bis 20 Gew.-% an innerhalb einer Polyetherkette eingebauten Alkylenoxideinheiten der Formel $-CH_2-CH_2-O-$, wobei die Polyetherkette seitenständig oder in der Hauptkette enthalten sein kann.

Zu den erfindungsgemäß verwendbaren ionomeren Polyadditions-oder Polykondensationsprodukten, im folgenden soll hierfür der Ausdruck "ionomere Produkte" gebraucht werden, gehören Polyurethane, Polyester, Polyamide, Polyharnstoffe, Polycarbonate, Polyacetale oder Polyether, außerdem weitere ionomere Produkte, die gleichzeitig 2 oder mehreren Polymertypen angehören, wie z.B. Polyesterpolyurethane, Polyetherpolyurethane, Polyesterharnstoffe.

Ionomere Produkte, wie sie erfindungsgemäß verwendet werden, sind als solche bekannt und z.B. in Angewandte Makromolekulare Chemie 26 (1972), Seiten 45 bis 106; Angewandte Chemie 82 (1970), Seiten 53 ff; J. Oil. Col. Chem. Assoc. 53 (1970), Seite 363 beschrieben. Weitere Beschreibungen geeigneter ionomerer Produkte finden sich in den deutschen Offenlegungsschriften (DE-A-) 26 37 690, 26 42 973, 26 51 505, 26 51 506, 26 59 617, 27 29 245, 27 30 514, 27 32 131, 27 34 576 und 28 11 148.

Ionomere Produkte mit anionischen Gruppen werden bevorzugt. Für das Verfahren der Erfindung in besonderer Weise geeignete ionomere Produkte werden in der DE-B2-1 472 746 beschrieben. Diesen ionomeren Produkten liegen Polyurethane zugrunde, die aus Verbindungen mit mehreren reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 300 bis 10 000, Polyisocyanaten und gegebenenfalls Kettenverlängerungsmitteln mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen erhalten werden. Bei der Herstellung dieser Polyurethane oder anschließend werden in diesen noch vorhandene Isocyanatgruppen mit einer Verbindung mit mindestens einem aktiven Wasserstoffatom und mindestens einer salzartigen oder zur Salzbildung befähigten Gruppe umgesetzt. Im Falle der Verwendung von Verbindungen mit zur Salzbildung befähigten Gruppen werden die resultierenden anionischen Polyurethane anschließend in an sich bekannter Weise mindestens teilweise in die Salzform überführt.

Unter dem Begriff "salzartige Gruppe" sind bevorzugt folgende Gruppierungen zu verstehen:
$-SO_3^-$, $-COO^-$.

Als Ausgangskomponenten für die Herstellung der anionischen Polyurethane sind beispielsweise die im folgenden beschriebenen Verbindungen geeignet:

I. Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen

Diese Verbindungen sind im wesentlichen linear und haben ein Molekulargewicht von etwa 300 bis 10 000, vorzugsweise 500 bis 4000. Die an sich bekannten Verbindungen besitzen endständige Hydroxyl- und/oder Aminogruppen. Bevorzugt sind Polyhydroxylverbindungen, wie Polyester, Polyacetale, Polyether, Polyamide und Polyesteramide. Die Hydroxylzahl dieser Verbindungen entspricht etwa 370 bis 10, insbesondere 225 bis 28.

Als Polyether seien z.B. die Polymerisationsprodukte des Ethylenoxids, Propylenoxids, Tetrahydrofurans, Butylenoxids sowie ihre Misch-oder Pfropfpolymerisationsprodukte, sowie die durch Kondensation von mehrwertigen Alkoholen oder Mischungen derselben gewonnenen Kondensate und die durch Alkoxylierung von mehrwertigen Alkoholen gewonnenen Produkte genannt.

Als Polyacetale kommen z.B. die aus Hexandiol und Formalehyd herstellbaren Verbindungen in Frage. Als Polyester, Polyesteramide und Polyamide sind die aus mehrwertigen gesättigten Carbonsäuren und

mehrwertigen gesättigten Alkoholen, Aminoalkoholen, Diaminen und ihren Mischungen gewonnenen, überwiegend linearen Kondensate geeignet.

Auch bereits Urethan-oder Harnstoffgruppen enthaltende Polyhydroxylverbindungen sowie gegebenenfalls modifizierte natürliche Polyole wie Ricinusöl oder Kohlenhydrate sind verwendbar.

Selbstverständlich können zur Variation der Lyophilie bzw. der Hydrophobie und der mechanischen Eigenschaften der Verfahrensprodukte Mischungen verschiedener Polyhydroxylverbindungen eingesetzt werden.

II. Polyisocyanate

Als Polyisocyanate sind alle aromatischen und aliphatischen Diisocyanate geeignet wie z.B. 1,5-Naphtylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Diphenyldimethylmethandiisocyanat, Di-und Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Dibenzyldiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, die Isomeren des Toluylendiisocyanats, gegebenenfalls in Mischung, vorzugsweise die aliphatischen Diisocyanate, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat sowie Isophorondiisocyanat.

III. Kettenverlängerungsmittel

Zu den Kettenverlängerungsmitteln mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen zählen:

1. Die üblichen Glykole, wie Ethylenglykol oder Kondensate des Ethylenglykols, Butandiol, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Neopentylglykol, Hexandiol, Bis-hydroxymethylcyclohexan;

2. die aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Diamine wie Ethylendiamin, Hexamethylendiamin, 1,4-Cyclohexylendiamin, Benzidin, Diaminodiphenylmethan, die Isomeren des Phenylendiamins, Hydrazin, Ammoniak;

3. Aminoalkohole wie Ethanolamin, Propanolamin, Butanolamin;

4. Polyfunktionelle Amine der Hydroxylverbindungen wie Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Hexaethylenheptamin, Glycerin, Pentaerythtrit, 1,3-Diaminoisopropanol, 1,2-Diaminopropanol, die monooxalkylierten Polyamine wie z.B. N-Oxethylethylendiamin, N-Oxethylhydrazin, N-Oxethylhexamethylendiamin;

5. Wasser.

IV. Zur Salzbildung befähigte Verbindungen

1. Verbindungen mit fertig ausgebildeten saurer Gruppierung.

a) Hydroxysäuren wie beispielsweise Glycerinsäure, Milchsäure, Trichlormilchsäure, Äpfelsäure, Dioxymaleinsäure, Dioxyfumarsäure, Weinsäure, Dioxyweinsäure, Zitronensäure, Dimethylolpropionsäure und Dimethylolbuttersäure, die aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Mono- und Diaminocarbonsäuren wie Glycin, α-und β-Alanin, 6-Aminocapronsäure, 4-Aminobuttersure, die isomeren Mono-und Diaminobenzoesäuren, die isomeren Mono-und Diaminonaphthoesäuren;

b) Hydroxy-und Carboxysulfonsäuren; 2-Hydroxyethansulfonsäure, Phenolsulfonsäure-(2), Phenolsulfonsäure-(3), Phenolsulfonsäure-(4), Phenolsulfonsäure-(2,4), Sulfoessigsäure, m-Sulfobenzoesäure, p-Sulfobenzoesäure, Benzoesäure-(1)-disulfonsäure-(3,5), 2-Chlor-benzoesäure-(1)-sulfonsäure-(4), 2-Hydroxybenzoesäure-(1)-sulfonsäure(5), Naphthol-(1)-sulfonsäure, naphthol(1)-disulfonsäure, 8-Chlornaphthol-(1)-disulfonsäure, Napthol-(1)-trisulfonsäure, Naphthol(2)-sulfonsäure-(1) und Naphthol-(2)-trisulfonsäure;

c) Aminosulfonsäuren; Amidosulfonsäure, hydroxylamin-monosulfonsäure, Hydrazindisulfonsäure, Sulfanilsäure, N-Phenylamino-methansulfonsäure, 4,6-Dichloranilin-sulfonsäure-(2), Phenylendiamin-(1,3)-disulfonsäure-(4,6), Naphthylamin-(1)-sulfonsäure, Naphthylamin-(2)-sulfonsäure, Naphthylamin-disulfonsäure, naphthylamin-trisulfonsäure, 4,4'-Di-(p-aminobenoylamino)-diphenylharnstoff-disulfonsäure-(3,3'), Phenylhydrazindisulfonsäure-(2,5), Taurin, Methyltaurin, Butyltaurin, 3-Amino-benzoesäure-(1)-sulfonsäure-(5), 3-Amino-toluol-N-methansulfonsäure, 4,6-Diaminobenzol-disulfonsäure-(1,3), 2,4-Diamino-toluol-sulfonsäure-(5), 4,4'-Diaminodiphenyl-disulfonsäure-(2,2'), 2-Aminophenol-sulfonsäure-(4), 4,4'-Diamino-diphenylether-sulfonsäure-(2), 2-Aminoanisol-N-methansulfonsäure, 2-Amino-diphenylamin-sulfonsäure, Ethylenglykolsulfonsäure, 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure, N-Sulfonatoethylethylendiamin;

d) ferner gehören zu den Hydroxy-und Aminocarbonsäuren und -sulfonsäuren, Polycarbon-und -sulfonsäuren die (gegebenenfalls verseiften) Additionsprodukte von ungesättigten Säuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure und ungesättigten Nitrilen wie Acrylnitril, von cyclischen Dicarbonsäureanhydriden wie Maleinsäure, Phthalsäure, Succinsäureanhydrid, von Sulfo-carbonsäureanhydriden wie Sulfoessigsäure-, o-Sulfobenzoesäureanhydrid, von Lactonen wie β-Propiolacton, γ-Butyrolacton, die Additionsprodukte von den Umsetzungsprodukten von Olefinen mit Schwefeltrioxid wie Carbylsulfat, von Epoxycarbon-und -sulfonsäuren wie Glycidsäure, 2,3-Epoxypropansulfonsäure, von Sultonen wie 1,3-Propansulton, 1,4-Butansulton, 1,8-Naphthylsulton, von cyclischen Sulfaten wie Glykolsulfat, von Disulfonsäureanhydriden wie Benzoldisulfonsäure-(1,2)-anhydrid an aliphatische und aromatische Amine wie 1,2-Ethylendiamin, 1,6-Hexamethylen-diamin, die isomeren Phenylendiamine, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, ferner die Additionsprodukte von Natriumhydrogensulfit an olefinisch ungesättigte Verbindungen wie Allylalkohol, Maleinsäure, Maleinsäure-bis-ethylen-und -bis-propylenglykolester;

e) Hydrazincarbonsäuren wie Hydrazindicarbonsäuren.

2. Reaktionsfähige Verbindungen mit 3 bis 7 Ringgliedern, die salzartige oder nach der Ringöffnung zur Salzbildung befähigte Gruppen aufweisen:

a) Dicarbonsäureanhydride wie Succinsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, gegebenenfalls hydriertes Phthalsäureanhydrid;

b) Tetracarbonsäuredianhydride wie 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäureanhydrid;

c) Disulfonsäureanhydride wie Benzoldisulfonsäure-(1,2)-anhydrid;

d) Sulfocarbonsäureanhydride wie Sulfoessigsäureanhydrid, o-Sulfobenzoesäureanhydrid;

e) Sultone wie 1,3-Propansulton, 1,4-Butansulton, 1,8-Naphthsulton;

f) Lactone wie β-Propiolacton, γ-Butyrolacton;

g) Epoxycarbonsäuren wie Glycidsäure, gegebenenfalls in Form ihrer Alkalisalze;

h) Epoxysulfonsäuren wie 2,3-Epoxypropan-sulfonsäure-1, gegebenenfalls in Form ihrer Alkalisalze, sowie die Addukte aus Epoxyaldehyden und Alkalihydrogensulfiten wie beispielsweise die Bisulfitverbindung des Glycidaldehyds.

Die obigen sauren Gruppierungen können in üblicher Weise durch Umsetzung mit den im folgenden genannten Verbindungen in die Salzform übergeführt werden:

anorganische Basen, basisch reagierende oder basenabspaltende Verbindungen wie einwertige Metallhydroxide, -carbonate und -oxide wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat. Ferner organische Basen, wie tert. Amine, z.B. Trimethylamin, Triethylamin, Dimethylaminethanol, Dimethylaminpropanol, Ammoniak und dergleichen.

Geeignete Aufbaukomponenten sind weiterhin beispielsweise innerhalb von Polyetherketten eingebaute Ethylenoxideinheiten aufweisende ein-oder zweiwertige Alkohole.

Bei Mitverwendung derartiger, monofunktioneller, nichtionisch hydrophiler Polyether kann es oftmals von Vorteil sein, durch Mitverwendung von mehr als difunktionellen Aufbaukomponenten einen vorzeitigen Kettenabbruch zu verhindern. Die monofunktionellen Polyether der zuletzt genannten allgemeinen Formel werden nach an sich bekannten Verfahren, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften 3 905 929, 4 190 566 oder 4 237 264 beschrieben sind, hergestellt.

Solche Aufbaukomponenten verleihen den erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethanen zusätzliche, punktuelle Hydrophilierung, Elektrolytstabilität, Gefrierstabilität und verbesserte Gleiteigenschaften.

Die Menge der Polyisocyanate wird vorzugsweise so gewählt, daß alle mit Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen reagieren.

Die Umsetzung wird gegebenenfalls unter Mitverwendung von Lösungsmitteln durchgeführt, wobei niedrig siedende Lösungsmittel mit einem Siedepunkt kleiner als 120° C, wie beispielsweise Aceton, Methylethylketon, Acetonitril, Tetrahydrofuran, Dioxan, vorzugsweise geeignet sind, die gegebenenfalls anteilig Wasser enthalten können. Als Lösungsmittel für anorganische Basen und Verbindungen mit mindestens einem mit Isonatgruppen reagierenden Wasserstoff und mindestens einer salzartigen oder zur Salzbildung befähigten Gruppe kann Wasser gegebenenfalls ohne Zusätze organischer Lösungsmittel verwendet werden.

Die überwiegend linearen hochmolekularen anionischen Polyurethane fallen im allgemeinen als klare bis schwach opaleszierende Lösungen in den genannten polaren Lösungsmitteln an. Ihr Feststoffgehalt beträgt etwa 5 bis 50 Gew.-% an ionischem Polyurethan.

Das Herstellungsverfahren der erfindungsgemäß verwendeten ionomeren Produkte soll durch folgende Beispiele erläutert werden.

Polymer 1

Aus 800 g (0,356 mol) eines Polyesters aus Adipinsäure und 1,4-Butandiol (entwässert) und 95 g (0,546 mol) 2,4-Toluylendiisocyanat wird bei 75 bis 85° C in 1,5 h ein NCO-Präpolymer hergestellt (1,78 % NCO). Es wird heiß in 1060 g Tetrahydrofuran gelöst und bei 50° C mit einer Lösung von 53 g (0,13 mol) einer wäßrigen Lösung des Natriumsalzes von N-Sulfonatethyl-ethylendiamin in 100 ml Wasser versetzt. Nach 5 min wird wegen des starken Viskositätsanstieges mit weiteren 500 g Tetrahydrofuran versetzt. Man erhält eine klare Polyurethan-Polyharnstofflösung mit folgenden charakteristischen Daten:
Feststoffgehalt: 35.3 %
Viskosität (24° C): 1000 mPa.s
Viskosität (24° C) einer Probe der Lösung, die mit Tetrahydrofuran auf 30 % eingestellt wurde: 400 mPa.s
Sulfonatgruppengehalt: 14.1 m Äquivalent/100 g

Polymer 2

Man verfährt wie für Polymer 1 beschrieben, verwendet je doch als Lösungsmittel Aceton anstelle von Tetrahydrofuran. Mit 1060 g Aceton und 42,5 g (0,104 mol) einer wäßrigen Lösung des Natriumsalzes von N-Sulfonatoethylethylendiamin erhält man eine klare Polyurethan-Polyharnstoff-Lösung mit einem Feststoffgehalt von 43,6 % und einer Viskosität von 5700 mPa.s (24° C). Eine auf 30 % Feststoff eingestellte Lösung hat eine Viskosität von 300 mPa.s (24° C). Der Sulfonatgruppengehalt beträgt 14.1 m Äquivalent/100 g.

Polymer 3

Aus 400 g (0,178 mol) eines Polyesters aus Adipinsäure und 1,4-Butandiol (entwässert) und 47,5 g (0,273 mol) Toluylendiisocyanat (65:35-Isomerengemisch) wird wie für Polymer 1 beschrieben ein NCO-Präpolymer hergestellt (NCO = 1,68 %). Es wird heiß in 980 g Aceton gelöst und bei 50° C mit einer wäßrigen Lösung aus 42,5 g (0,104 mol) des Natriumsalzes von N-Sulfonatoethyl-ethylendiamin und 75 ml Wasser versetzt. Man erhält eine schwach gelb gefärbte Lösung eines Polyurethanharnstoffes.
Feststoffgehalt: 30,0 %
Viskosität (23° C): 2200 mPa.s
Sulfonatgruppengehalt: 22.2 m Äquivalent /100 g

Polymer 4

Aus 550 g (1,0 mol) eines Polyethers auf Basis Bisphenol-A und Propylenoxid und 140 g (0,08 mol) eines Polyesters aus Phthalsäure, Adipinsäure und Ethylenglykol (alle entwässert) sowie 145 g (0,239 mol) einer 70 %igen Lösung propoxylierten Adduktes aus Butendiol und Natriumbisulfit in Toluol und 315 g (1,875 mol) 1,6-Diisocyanatohexan wird bei 100° C in 6,5 h ein NCO-Präpolymer hergestellt (4,11 % NCO). Man versetzt mit 77 g (1,283 mol) Harnstoff, erwärmt kurzzeitig auf 135° C und rührt bei 130° C bis laut IR-Spektrum kein NCO mehr nachweisbar ist. Nun wird unter Kühlung zunächst mit 290 ml Wasser und anschließend mit 1582 g Aceton versetzt. Man erhält eine klare, schwach gelb gefärbte Lösung eines Polyurethan-Polyharnstoffes in Aceton.
Feststoffgehalt: 40 %
Viskosität (23° C): 60 mPa.s
Sulfonatgruppengehalt: 19 m Äquivalent/100 g

Polymer 5

2200 g (4,0 mol) eines Polyethers auf Basis Bisphenol-A und Propylenoxid und 115 g (0,053 mol) eines monofunktionellen Polyethers aus n-Butanol, Propylenoxid und Ethylenoxid werden entwässert und mit 160 g (0,113 mol) 70 %iger Lösung des Natriumsalzes aus der Beschreibung zu Polymer 4 in Toluol versetzt. Nun wird mit 1096 g (6,30 mol) Toluylendiisocyanat (80:20-Isomerengemisch, desaktiviert mit 20 mg Chlorwasserstoff) bei 60° C zersetzt. Die Temperatur steigt trotz Kühlung auf 60° C an. Es wird 5 h bei 80° C nachgerührt (NCO = 4,95 %) und mit Aceton auf 70 % Feststoff eingestellt, sowie mit 152 g (1,350 mol) Acetonketazin umgesetzt.

900 g dieser Lösung werden nun mit 733 ml Aceton sowie 95 ml Wasser versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Man erhält eine klare Polyurethan-Polyharnstoff-Lösung.
Feststoffgehalt: 36,5 %
Viskosität: 19000 mPa.s
Sulfonatgruppengehalt: 7.5 m Äquivalent/100 g

Eine durch Verdünnen mit Aceton auf 30 % Feststoff eingestellte Lösung hat eine Viskosität von 3000 cp.

Polymer 6

407,4 g (0,2396 mol) Hexandiol/Neopentylglykolpolyadipat werden bei 120° C im Wasserstrahlvakuum entwässert. Bei 70-80° C wird mit 77,7 g (0,4625 mol) 1,6-Diisocyanatohexan versetzt und bei 100° C 1,5 h nachgerührt. Das Präpolymer hat einen NCO-Gehalt von 3,4 %. Nach 33 %igem Einlösen in Aceton wird bei 50° C mit 75,0 g (0,1924 mol) 2-Aminoethyl-β-aminopropionsäure-Na-Salz (39,5 %ig in Wasser) versetzt und nach 7 min mit 1160 ml vollentsalztem Wasser dispergiert. Nach Abdestillieren des Acetons im Wasserstrahlvakuum erhält man eine sehr feinteilige Dispersion.

Daten:
% COO^-: 1,6
% Feststoff: 30
pH: 7,6
Teilchengröße: 60 nm.

Polymer 7

650 g (0,3824 mol) Hexandiol-Neopentylglykolpolyadipat und 21 g eines auf n-Butanol gestarteten Polyoxiethylenpolyoxipropylen (80:20)-Polyethers vom Molekulargewicht 2150 werden bei 120° C im Wasserstrahlvakuum entwässert. Nach Abkühlen auf 60° C versetzt man mit 125,6 g (0,7475 mol) 1.6-Diisocyanatohexan, erwärmt auf 100° C und rührt 90 min bei dieser Temperatur. Man kühlt auf 60° C ab und löst das Reaktionsprodukt in 530 g Aceton. Die neue 60 %ige Lösung enthält 3,1 Gew.-% NCO.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Dispersionen von Teilchen, die die farbgebende Verbindungen enthalten (Farbstoff-Latex) läßt man Wasser in eine Lösung der wasserunlöslichen farbgebenden Verbindung und des ionomeren Produktes in einem mit Wasser mischbaren niedrig siedenden Lösungsmittel oder Lösungsmittel/Wasser-Gemisch unter Rühren einfließen.

Aus der sich dabei bildenden Dispersion wird das Lösungsmittel durch Destillation oder durch andere geeignete Trennverfahren wie beispielsweise Dialyse oder Ultrafiltration abgetrennt.

Nach einer anderen Ausführungsform kann die Lösung der wasserunlöslichen farbgebenden Verbindung in einem mit Wasser mischbaren niedrig siedenden Lösungsmittel mit der Lösung eines Urethanpräpolymerisates, das noch NCO-Gruppen enthält, vereinigt werden, worauf man die Polyaddition in Gegenwart der farbgebenden Verbindung zu Ende führt. Diese Ausführungsform kann insbesondere dann mit Vorteil benutzt werden, wenn die farbgebende Verbindung keine mit Isocyanat reagierenden Gruppen enthält.

Als mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel sind für die Herstellung der Dispersion solche geeignet, die sowohl die ionomeren Produkte als auch die farbgebende Verbindungen zu lösen vermögen. Beispiele für solche Lösungsmittel sind Aceton, Tetrahydrofuran, Dioxan, Isopropanol, Methanol, Ethanol, Methylethylketon, Acetonitril.

Die für die Herstellung der Dispersion angewandten Menge an farbgebender Verbindung betragen im allgemeinen 2 bis 200 Gew.-% pro 100 Gew.-% ionomeren Produktes. Bevorzugt werden Gewichtsverhältnise von farbgebender Verbindung zu ionomerem Produkt von 1:20 bis 1:1.

Diese Verfahrensweise erlaubt es Dispersionen von farbgebenden Verbindungen mit einer Teilchengröße von unter 150 nm herzustellen. Vorzugsweise liegt die durchschnittliche Teilchengröße (Durchmesser) im Bereich von 10-100 nm. Demgegenüber sind die Teilchen von Dispersionen, die unter Verwendung üblicher Ölbildner hergestellt werden, deutlich größer.

Die erfindungsgemäß bevorzugt verwendete nichtdiffundierende farbgebende Verbindung ist eine solche, die unter den Bedingungen der Entwicklung in Abhängigkeit von einer vorangegangenen bildmäßigen Belichtung gespalten wird und hierbei einen diffusionsfähigen Farbstoff freisetzt. Sie wird im folgenden als Farbabspalter bezeichnet.

Bei den erfindungsgemäß verwendeten Farbabspaltern kann es sich um eine Vielfalt von Verbindungstypen handeln, die sich beispielsweise durch ein in seiner Bindungsfestigkeit redoxabhängiges Bindeglied auszeichnen, welches einen Farbstoffrest mit einem einen Ballastrest enthaltenden Trägerrest verknüpft.

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

Als besonders vorteilhaft erweisen sich hierbei redoxaktive Farbabspalter der Formel

BALLAST - REDOX - FARBSTOFF,

worin bedeuten

BALLAST einen Ballastrest

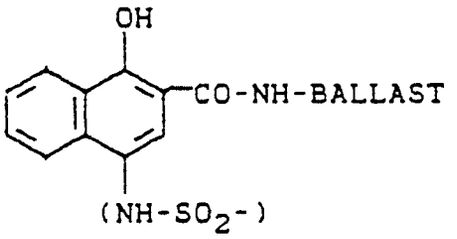
REDOX eine redoxaktive Gruppe, d.h. eine Gruppe die unter den Bedingungen der alkalischen Entwicklung oxidierbar oder reduzierbar ist und je nachdem, ob sie im oxidierten oder im reduzierten Zustand vorliegt, in unterschiedlichem Ausmaß einer Eliminierungsreaktion, einer nukleophilen Verdrängungsreaktion,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

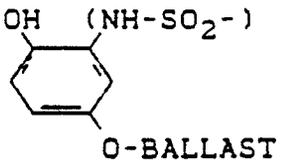
FARBSTOFF den Rest eines diffusionsfähigen Farbstoffes, z.B. eines Gelb-, Purpur-oder Blaugrünfarbstoffes, oder den Rest eines Farbstoffvorläufers.

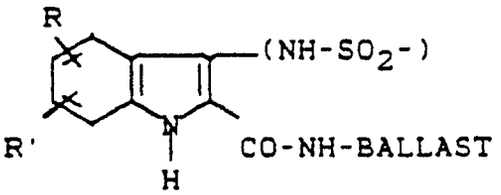
Als Ballastreste sind solche Reste anzusehen, die es ermöglichen, die erfindungsgemäßen Farbabspalter in den üblicherweise bei fotografischen Materialien verwendeten hydrophilen Kolloiden diffusionsfest einzulagern. Hierzu sind vorzugsweise organische Reste geeignet, die im allgemeinen geradkettige oder verzweigte aliphatische Gruppen mit im allgemeinen 8 bis 20 C-Atomen und gegebenen falls auch carbocyclische oder heterocyclische gegebenenfalls aromatische Gruppen enthalten. Mit dem übrigen Molekülteil sind diese Reste entweder direkt oder indirekt, z.B. über eine der folgenden Gruppen verbunden: -NHCO-, -$NHSO_2$-, -NR-, wobei R Wasserstoff oder Alkyl bedeutet, -O-oder -S-. Zusätzlich kann der Ballastrest auch wasserlöslichmachende Gruppen enthalten, wie z.B. Sulfogruppen oder Carboxylgruppen, die auch in anionischer Form vorliegen können. Da die Diffusionseigenschaften von der Molekülgröße der verwendeten Gesamtverbindung abhängen, genügt es in bestimmten Fällen, z.B. wenn das verwendete Gesamtmolekül groß genug ist, als Ballastreste auch kürzerkettige Reste zu verwenden.

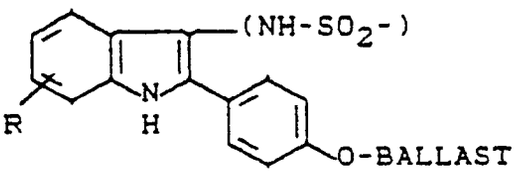
Redoxaktive Trägerreste der Struktur BALLAST-REDOX-und entsprechende Farbabspalter sind in den verschiedensten Ausführungsformen bekannt. Auf eine detaillierte Darstellung kann an dieser Stelle verzichtet werden im Hinblick auf den genannten Übersichtartikel im Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22 (1983) 191-209.

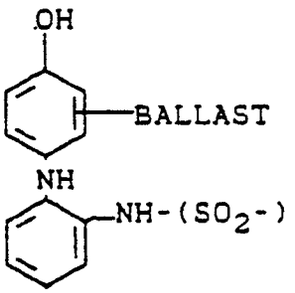
Lediglich zur Erläuterung sind im folgenden einige Beispiele für redoxaktive Trägerreste aufgeführt, von denen ein Farbstoffrest nach Maßgabe einer bildmäßig stattgefundenen Oxidation oder Reduktion abgespalten wird:

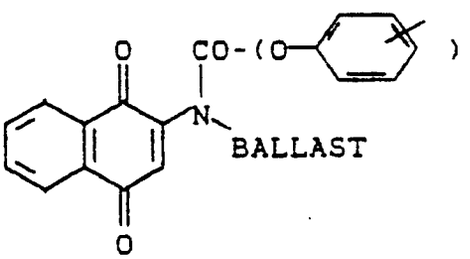

OH
CO-NH-BALLAST
(NH-SO2-)

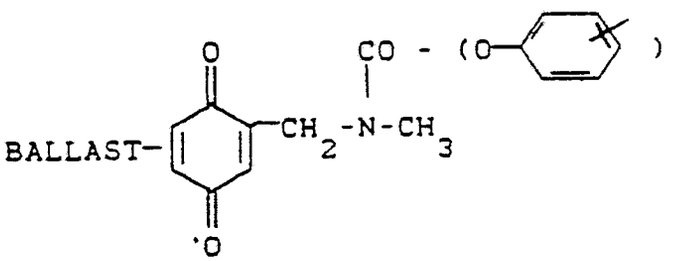

OH
(NH-SO2-)
O-BALLAST

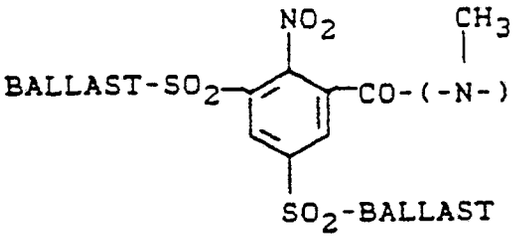

R
(NH-SO2-)
R'
N
H
CO-NH-BALLAST

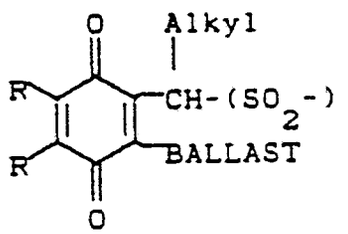

(NH-SO2-)
N
H
R
O-BALLAST

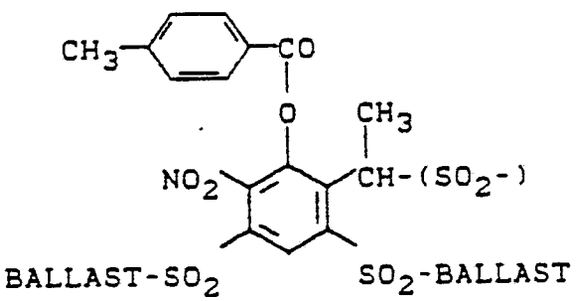

OH
BALLAST
NH
NH-(SO2-)

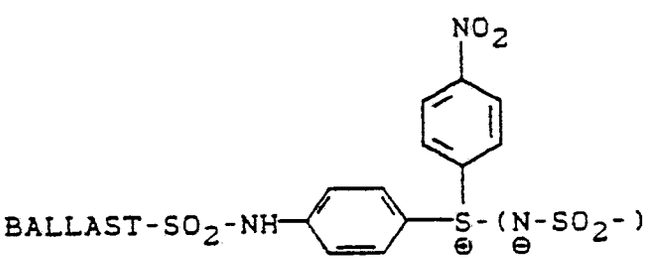

O
CO-(O
)
N
BALLAST
O











Die in Klammern eingeschlossenen Gruppen sind funktionelle Gruppen des Farbstoffrestes und werden zusammen mit diesem vom zurückbleibenden Teil des Trägerrestes abgretrennt. Bei der funktionellen Gruppe kann es sich um einen Substituenten handeln, der einen unmittelbaren Einfluß auf die Absorptions- und gegebenenfalls Komplexbildungseigenschaften des freigestzten Farbstoffes ausüben kann. Die funktionelle Gruppe kann andererseits aber auch von dem Chromphor 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.

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 beson ders 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 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.

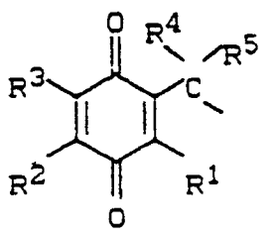
Geeignete Farbabspalter sind beispielsweise beschrieben in:
US-A-3 227 550, US-A-3 443 939, USA-A-3 443 940, DE-A-19 30 215, DE-A-22 42 762, DE-A-24 02 900, DE-A-24 06 664, DE-A-25 05 248, DE-A-25 43 902, DE-A-26 13 005, DE-A-26 45 656, DE-A-28 09 716, DE-A-28 23 159, BE-A-861 241, EP-A-0 004 399, EP-A-0 004 400, DE-A-30 08 588, DE-A-30 14 669, EP-A-0 038 092.

Die Farbabspalter können in manchen Ausführungsformen des 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 Vewendung üblicher negativ arbeitender Silberhalogenidemulsionen von der Vorlage eine negative oder positive Ablichtung. Man kann daher nach Wunsch durch Auswahl geeigneter Farbabspaltersysteme positive oder negative Bilder herstellen.

Für die erfindungsgemäßen farbfotografischen 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 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 Elektronendonorverbindung oder einer Elektronendonorvorläuferverbindung, die in diesem Fall neben dem Farbabspalter und dem lichtempfindlichen Silberhalogenid in der gleichen Bindemittelschicht enthalten ist. Wie der Farbabspalter so kann auch die Elektronendauerverbindung in der Bindemittelschicht in Form einer Dispersion von Teilchen eines ionischen Produktes vorliegen, die in diesem Fall mit der Elektronendonorverbindung beladen sind. Auch im Fall der Verwendung von reduzierbaren Farbabspaltern in Kombination mit Elektronendonorverbindungen kann sich die Mitwirkung von Elektronenübertragungsmitteln als günstig erweisen.

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



"Carquin"

worin bedeuten
R^1 Alkyl oder Aryl;
R^2 Alkyl, Aryl oder eine Gruppierung, die zusammen mit R^3 einen ankondensierten Ring vervollständigt;

R^3 Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Hydroxyl, Halogen wie Chlor oder Brom, Amino, Alkylamino, Dialkylamino einschließlich cyclischer Aminogruppen (wie Piperidino, Morpholino), Acylamino, Alkylthio, Alkoxy, Aroxy, Sulfo, oder eine Gruppierung, die zusammen mit R^2 einen ankondensierten Ring vervollständigt;
R^4 Alkyl;
R^5 Alkyl oder vorzugsweise Wasserstoff,
und wobei mindestens einer der Reste R^1 bis R^4 einen Ballastrest enthält.

Die in Kombination mit einem reduzierbaren Farbabspalter verwendete Elektronendonorverbindung dient gleichermaßen als Reduktionsmittel für das Silberhalogenid, und den Farbabspalter. Dadurch, daß Silberhalogenid und der Farbabspalter bei der Oxidation der Elektronendonorverbindung 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 Elektronendonorverbindung in seine reduzierte Form überführt wird.

Die in begrenzter Menge vorliegende Elektronendonorverbindung 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 Elektronendonorverbindung.

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

Weitere Beispiele für Elektronendonorverbindungen sind aus DE-A-29 47 425, DE-A-30 06 268, DE-A-31 30 842, DE-A-31 44 037, DE-A-32 17 877 und EP-A-0 124 915 und Research Disclosure 24 305 (Juli 1984) bekannt. Es hat sich gezeigt, daß die genannten Elektronendonorverbindungen auch unter den Bedingungen der Wärmeentwicklung den an sie gerichteten Anforderungen genügen und daher auch als Elektronendonorverbindungen im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignet sind. Besonders geeignet sind solche Elektronendonorverbindungen, die erst unter den Bedingungen der Wärmeentwicklung in der Schicht aus entsprechenden Elektronendonorvorläuferverbindungen gebildet werden, d.h. Elektronendonorverbindungen, die in dem Aufzeichnungsmaterial vor der Entwicklung nur in einer verkappten Form vorliegen, in der sie praktisch unwirksam sind. Unter den Bedingungen der Wärmeentwicklung werden dann die zunächst unwirksamen Elektronendonorverbindungen in ihre wirksame Form überführt, indem beispielsweise bestimmte Schutzgruppen hydroly lytisch abgespalten werden. Im vorliegenden Fall werden auch die erwähnten Elektronendonorvorläuferverbindungen als Elektronendonorverbindung 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.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials ist das 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 Silberhalogenidzusammen setzung 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 m^2 betragen, wobei sich die tatsächliche Menge des eingesetzten Silberhalogenids jeweils nach den Erfordernissen der eingesetzten Reaktionspartner und den gewünschten Effekten richtet.

Bekanntlich können in durch Wärmebehandlung entwickelbaren fotografischen Aufzeichnungsmaterialien vielfach zusätzlich zu lichtempfindlichen Silberhalogenid weitere im wesentlichen nicht lichtempfindliche oder jedenfalls sehr viel weniger lichtempfindliche Silbersalze verwendet werden.

Von Vorteil sind Zusätze von organischen Silbersalzen, beispielsweise Silbersalze von Carbonsäuren der Silbersalze von Verbindungen mit einer Iminogruppe. In bevorzugten Beispielen gehören hierzu Silbersalze von Benzotriazol und dessen Derivaten, z.B. Silbersalze von alkyl-, hydroxy-, sulfo-und oder halogen-substituierten Benzotriazolen.

Die genannten wesentlichen Bestandteile des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials, nämlich das lichtempfindliche Silberhalogenid und der Farbabspalter, gegebenenfalls in Kombination mit einer Elektronendonorverbindung, liegen nebeneinander in einem Bindemittel dispergiert vor. Hierbei kann es sich gleichermaßen um hydrophobe wie hydrophile Bindemittel handeln, letztere sind jedoch bevorzugt. 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 Caragenate geeignet. An synthetischen Bindemitteln seien erwähnt Polyvinylalkohol, teilweise verseiftes Polyvinylacetat und Polyvinylpyrrolidon. Schließlich sind auch die ionisch modifizierten Polymere, die erfindungsgeäß zur Herstellung der Dispersion der farbgebenden Verbindung verwendet werden, als Bindemittelzusatz geeignet (DE-A-35 30 156).

Beispiele für hydrophobe Bindemittel sind Polymere aus polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren wie Alkylacrylaten, Alkylmetharylaten, 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 freigeetzen Farbstoffes mit dem Bereich der spektralen Empfindlichkeit des zugeordneten Silberhalogenids im wesentlichen übereinstimmt. Die verschiedenen Zuordnungen aus Farbabspalter und zugeordneten Silberhalogenid können in verschiedenen Bendemittelschichten 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 Entwickleroxidationsprodukte 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 Purpurfarbabspalter enthalten ist, und eine dritte lichtempfindliche Binde mittelschicht, in der das darin enthaltene Silberhalogenid aufgrund der Eigenempfindlichkeit oder durch spektrale Sensibilisierung überwiegend blauempfindlich ist und in der ein Gelbfarbabspalter enthalten ist.

Über die bereits genannten Bestandteile hinaus kann das erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterial, insbesondere wenn es sich um eine Aufzeichnungsmaterial handelt, das durch Wärmebehandlung entwickelt werden kann, weitere Bestandteile und Hilfsstoffe enthalten, die beispielsweise für die Durchführung der Wärmebehandlung und des hierbei erfolgenden Farbübertrages förderlich sind. Diese weiteren Bestandteile bzw. Hilfsstoffe können in einer lichtempfindlichen Schicht oder in einer nicht empfindlichen Schicht enthalten sein.

Solche Hilfsstoffe sind beispielsweise Hilfsentwickler. Diese Hilfsentwickler haben im allgemeinen entwickelnde Eigenschaften für belichtetes Silberhalogenid; im vorliegenden Fall wirken sie sich in erster Linie förderlich auf die zwischen dem belichteten Silberhalogenid und dem Reduktionsmittel ablaufenden Reaktionen aus, wobei das Reduktionsmittel im Falle der Verwendung oxidierbarer Farbabspalter mit letzteren identisch ist, bzw. im Fall der Verwendung reduzierbarer Farbabspalter seinerseits mit dem Farbabspalter reagiert. Da diese 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 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 der Schicht kann beispielsweise aus wäßrigen Lösungen, aus Lösungen in mit Wasser mischbaren 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 Prozeßbindungen 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, tertiäre Phosphate, Borate, Carbonate von Alkali-oder Erdalkalimetallen, sowie auch 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 Acetylencarbonsäuren. 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 aus 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.
$Na_2SO_4.10H_2O$, $NH_4Fe(SO_4)_2.12H_2O$.
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 $-SO_2$-oder -CO-Gruppe aufweisen.

Verwiesen sei in diesem Zusammenhang auch auf die in EP-A-0 119 615 aufgeführten thermischen Lösungsmitteln, genannt werden Harnstoffe, Pyridine, Pyridin-N-oxide, Carbonsäureamid, 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 Entwicklung des bildmäßig belichteten erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials wird dadurch eingeleitet, daß man es 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.

Dies kann völlig trocken, d.h. nur mit dem im Schichtverband vorhandenen Feuchtegehalt oder aber auch gegebenenfalls bei Antrag beispielsweise von Wasser erfolgen. Bei der Entwicklung werden aus den Farbabspaltern bildmäßig diffusionsfähige Farbstoffe freigesetzt und auf eine Bildempfangsschicht

übertragen, die entweder integraler Bestandteil des erfindungsgemäßen farbfotgrafischen Aufzeichnungsmaterials ist oder mit jenem zumindest während der Entwicklung in Kontakt gebracht wird.

In einer anderen Ausführungsform kann die Entwicklung aber auch dadurch eingeleitet werden, daß das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial mit einer alkalischen Verarbeitungsmasse befeuchtet oder getränkt wird, wodurch in den Schichten des Aufzeichnungsmaterials ein genügend hoher pH-Wert eingestellt, so daß in Gegenwart geeigneter Entwicklerverbindungen, die in der Verarbeitungsmasse oder auch ganz oder teilweise in den Schichten des Aufzeichnungsmaterials enthalten sind, die Entwicklungs-und Farbdiffusionsvorgänge ablaufen können.

Die Bildempfangsschicht kann 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. Bevorzugte Beizen sind desweiteren Polyvinylimidazolbeizen, die partiell quaterniert sein können, beispielsweise mit Benzyl-, Hydroxyethyl-, Alkyl-, Epoxipropyl-, Propyl-, Methyl-und Ethylhalogeniden, wobei der Quaternierungsgrad zwischen 1 bis 50 % liegen kann. 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 Guanylhydrazonderivate von Alkylvinyl ketonpolymerisaten, wie beispielsweise beschrieben in der US-A-2 882 156, oder Guanylhydrazonderivate von Acylstyrolpolymerisaten, wie beispielsweise beschrieben in DE-A-20 09 498. Im allgemeinen wird man jedoch den zuletzt genannten beizenden Bindemitteln andere Bindemittel, z.B. Gelatine, zusetzen.

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

Falls die Bildempfangsschicht zwischen Schichtträger und lichtempfindlichem Element angeordnet ist und von letzterem durch eine vorgebildete lichtreflektierende Schicht getrennt ist, muß entweder er 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 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 können die für fotografische Materialien üblichen konventionellen Härtungsmittel sowie Schnell-und Soforthärter eingesetzt werden.

Beispiel 1

Farbabspalter - Latex L-1

72,7 g Polymer P-6 wurden mit 545 ml Aceton auf 50° C erwärmt und mit einer Lösung aus 5,45 g

Farbabspalter MN-1 in 100 ml Aceton versetzt. Nach 15 min wurden 220 ml Wasser zugetropft und das Aceton wurde am Rotationsverdampfer im Vakuum abdestilliert. Es wurde ein Farbabspalter-Latex mit folgenden Daten erhalten:
Feststoffgehalt : 10 %
mittlere Teilchengröße : 101 nm
Ionomer Farbabspalter-Verhältnis : 4:1

Farbabspalter-Latex L-2

36,4 g Polymer P-6 wurden mit 273 ml Aceton auf 50° C erwärmt und mit einer Lösung aus 1,37 g Farbabspalter YN-1 in 50 ml Aceton verrührt. Dann wurden 100 ml Wasser zugesetzt und das Aceton im Vakuum abdestilliert. Es wurde ein Farbabspalter-Latex mit folgenden Daten erhalten:
Feststoffgehalt : 10 %
mittlere Teilchengröße : 93 nm
Ionomer:Farbabspalter-Verhältnis : 8:1

In analoger Weise wurden weitere Farbabspalter L-3 bis L-6 hergestellt; siehe Tabelle 1.

Tabelle 1

Farbabspalter-Latex	Farbabspalter	Ionomer	Ionomer/Farbabspalter Verhältnis	Teilchengröße
L-3	MN-2	P-6	8:1	43 nm
L-4	MN-3	P-6	8:1	46 nm
L-5	MN-4	P-6	8:1	47 nm
L-6	MN-5	P-6	8:1	83 nm

Zum Vergleich wurden Farbabspalter-Dispersionen in Gelatine unter Verwendung herkömmlicher Ölbilder hergestellt.

Ein Teil Farbabspalter wurde in drei Teilen Ethylacetat zusammen mit dem Ölbildner bei 50° C gelöst. Diese Lösung wurde in eine 10 Gew.-%ige Gelatinelösung, die 0,5 Gew. % Natriumdodecylbenzolsulfonat enthielt, eingerührt und mit Hilfe eines Homogenisators während 5 min dispergiert. Das Ethylacetat wurde

dann am Rotationsverdampfer im Vakuum wieder entfernt.

Als Ölbildner dienten Diethylauramid, Palmitinsäurediethylamid, Dibutylphthalat bzw. Trikresylphosphat. Das Verhältnis Farbabspalter:Ölbildner wurde von 1:0,5 bis 1:1, das Verhältnis Farbabspalter:Gelatine von 1:0,7 bis 1:2 variiert. Die mittleren Teilchengrößen der Farbabspalter-Dispersionen sind in der nachstehenden Tabelle 2 zusammengestellt.

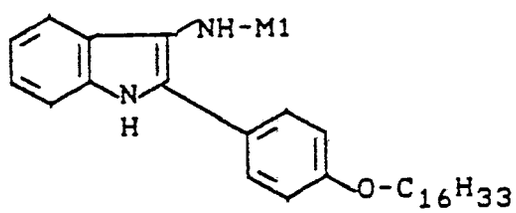
Tabelle 2

Farbabspalter-Dispersion		Teilchengröße
MN-1/Diethyllauramid	1/0,5	354 nm
MN-2/Diethyllauramid	1/0,5	320 nm
MN-3/Diethyllauramid	1/0,5	305 nm
MN-4/Trikresylphosphat	1/1	263 nm

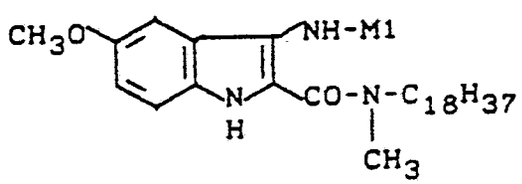
Wie ersichtlich, ist die Teilchengröße der erfindungsgemäßen Farbabspalter-Latices wie erwünscht wesentlich feiner als bei den konventionell hergestellten Farbabspalter-Dispersionen.

Farbabspalter, Formelübersicht

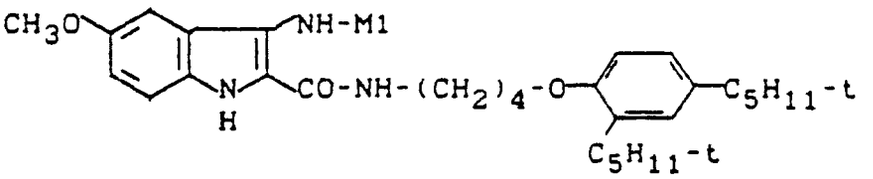
MN-1



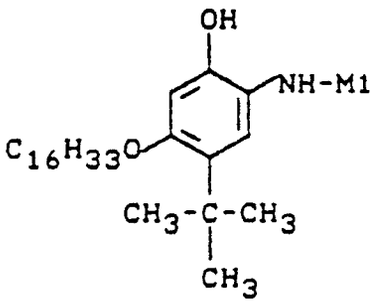
MN2



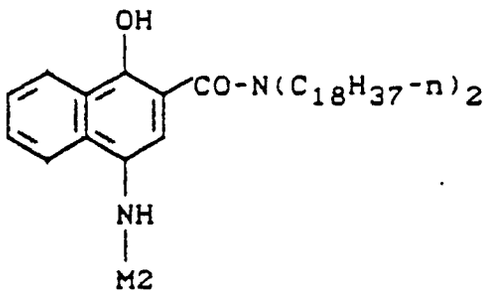
MN-3



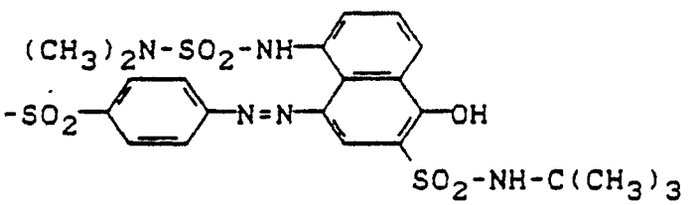
MN-4



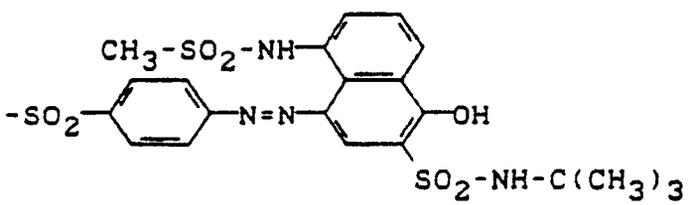
MN-5



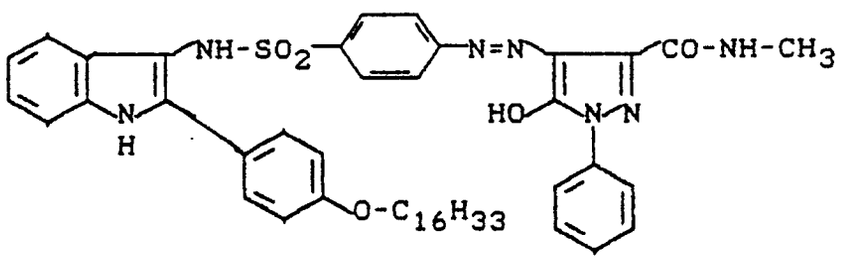
M1



M2



YN-1



Beispiel 2

Ein lichtempfindliches Element eines fotothermografischen Aufzeichnungsmaterials wurde durch Auftragen der nachstehend beschriebenen Schichten auf einen transparenten Schichtträger aus Polyethylenterephthalat hergestellt. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m^2.

Schicht 1

Eine Schicht mit einer grünsensibilisierten Gold/Schwefel gereiften Silberhalogenidemulsion aus 0,5 $AgNO_3$ (4 mol-%, AgCl, 88,7 mol-% AgBr, 7,3 mol-% AgI, mittlerer Korndurchmesser 0,3 µm), mit 0,005 g 2-Mercapto-5-sulfobenzimidazol, 0,05 g Kaliumbromid, 0,3 g Farbabspalter MN-1 (emulgiert in 0,15 g Diethyllauramid) und 1,5 g Gelatine.

Schicht 2

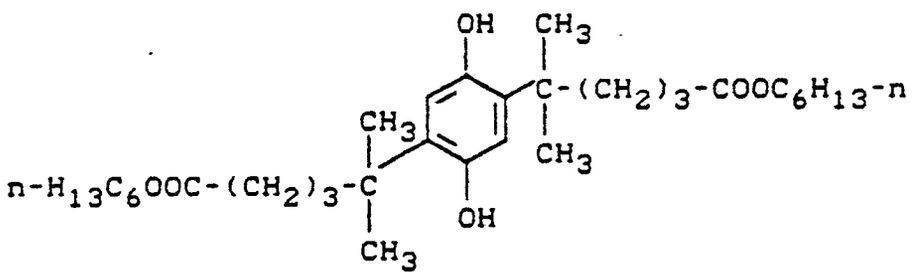
Eine Schicht mit 1,5 g Guanidiniumtrichloracetat, 0,035g 4-Methyl-4-hydroxymethyl-1-phenyl-3-pyrazolidon, 0,008 g Natriumsulfit, 0,5 g der Verbindung SC, 0,03 g der Verbindung WA und 1,5 g Gelatine.

Schicht 3

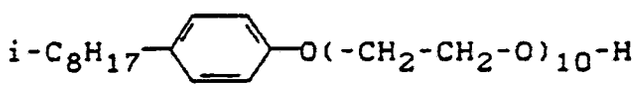
Eine Schutzschicht mit 0,5 g Gelatine. Mit dieser Schutzschicht wurde gleichzeitig auch das Härtungsmittel aufgetragen.

Das so hergestellte lichtempfindliche Element wurde mit Probe 1 bezeichnet. Die Proben 2 bis 4 wurden in gleicher Weise hergestellt, jedoch mit dem Unterschied, daß in Schicht 1 der Ölbildner Diethyllauramid jeweils durch die gleiche Menge der nachtehend aufgeführten Ölbildner Palmitinsäurediethylamid, Dibutylphthalat und Trikresylphosphat ersetzt wurde. Die Proben 1 bis 4 dienten als Vergleichsprobe. Eine weitere Probe enthielt den erfindungsgemäßen Zusatz und wurde mit Probe 5 bezeichnet. Sie wurde in entsprechender Weise hergestellt, jedoch mit dem Unterschied, daß in Schicht 1 der Farbabspalter MN-1 als Farbabspalter-Latex L-1 eingesetzt wurde.

Verbindung SC



Verbindung WA



Ein Bildempfangselement für das fotothermografische Aufzeichnungsmaterial wurde dadurch hergestellt, daß auf einen Schichtträger aus mit Polyethylen beschichteten Papier folgende Schichten nacheinander aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich auch hier jeweils auf 1 m^2.

Schicht 1

Eine Beizschicht mit 3 g Poly[1-vinylimidazol-co-1-vinyl-3-(3'-4'-dichlorbenzyl)-imidazolium-chlorid] und 3 g Gelatine.

Schicht 2

Eine Deckschicht mit 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 bis 5) wurde durch einen Stufenkeil belichtet. Die Entwicklung erfolgte in zwei Schritten. Im ersten wurde das lichtempfindliche Element 60 s bei 120° C erhitzt. Dies erfolgte mit Hilfe einer Heizplatte, wobei die Probe schichtseitig auf die Heizplatte gelegt und mit einer weiteren Platte abgedeckt wurde. Im zweiten Schritt wurde die Probe mit dem Bildempfangselement schichtseitig in Kontakt gebracht, wobei das Bildempfangselement vorher mit Wasser getränkt wurde. Der so gebildete Set wurde bei gleicher Verfahrensweise wie im ersten Schritt 2 min bei 70° C behandelt. Während dieser Zeit erfolgte der 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.

Die Entwicklungsergebnisse der Proben 1 bis 5 sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die angegebenen Dichtwerte wurden hinter Grünfilter gemessen.

Tabelle 3

Probe	Dmin	/	Dmax
1	0,38	/	0,86
2	0,26	/	0,72
3	0,23	/	0,67
4	0,27	/	0,87
5	0,16	/	2,11

Wie aus Tabelle 3 ersichtlich zeigt die Probe 5 mit dem erfindungsgemäßen Latex L-1 gegenüber den Vergleichsproben 1 bis 4 mit konventionellen Ölbildnern einen deutlichen Anstieg der Maximaldichten bei deutlich niedrigerem Schleierniveau.

Beispiel 3

Schicht 1

Eine Schicht mit einer blausensibilisierten und mit Schwefel chemisch gereiften Silberhalogenidemulsion aus 0,5 g $AgNO_3$ (20 mol-% AgCl, 80 mol-% AgBr, mittlerer Korndurchmesser 0,8 µm, mit 0,005 g 2-Mercapto-5-sulfobenzimidazol, 0,4 g Farbabspalter YN-1 (emulgiert in 0,2 g Diethyllauramid), 0,02 g Kaliumbromid und 1 g Gelatine.

Die Schichten 2 und 3 waren identisch mit den Schichten 2 und 3 in Beispiel 2.

Der vorliegende Guß wurde mit Probe 6 bezeichnet und diente als Vergleichsprobe. Eine weitere Probe, bezeichnet mit 7, enthielt den erfindungsgemäßen Farbabspalter-Latex L-2.

Die Verarbeitung erfolgte analog wie in Beispiel 2 beschrieben, wobei die Zeit im ersten Prozess-Schritt 50 s betrug. Die Entwicklungsergebnisse der gelben Farbdiffusionsbilder, Messung hinter Blaufilter, sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

Probe	Dmin	/	Dmax
6	0,27	/	0,52
7	0,26	/	2,11

Wie aus Tabelle 4 ersichtlich zeigen auch hier die Entwicklungsergebnisse mit dem erfindungsgemäßen Zusatzgegenüber der Vergleichsprobe vor allem eine deutliche Verbesserung der Maximaldichte.

Beispiel 4

Beispiel 2 wurde wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, daß in Schicht 1 die nachstehend aufgeführten Farbabspalter-Dispersionen eingesetzt wurden. Es wurden folgende Schichtproben erhalten:
-Probe 8 mit 0,3 g Farbabspalter MN-2 emulgiert in 0,15 g Diethyllauramid,
-Probe 9 mit 0,3 MN-2 als Latex L-3,
-Probe 10 mit 0,3 g Farbabspalter MN-3, emulgiert in 0,15 g Diethyllauramid,
-Probe 11 mit 0,3 g MN-3 g MN-3 als Latex L-4,
-Probe 12 mit 0,3 g Farbabspalter MN-4, emulgiert in 0,3 g Trikresylphosphat,
-Probe 13 mit 0,3 g MN-4 als Latex L-5.

Die Proben 8, 10 und 12 dienten als Vergleichsproben, die Probem 9, 11 und 13 enthielten die erfindungsgemäßen Farbabspalter-Latices. Die Verarbeitung erfolgte wie in Beispiel 2 beschrieben. Die Entwicklungsergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Die Messung der Farbdichten erfolgte hinter Grünfilter.

Tabelle 5

Proben	Dmin	/	Dmax
8	0,27	/	0,49
9	0,25	/	1,57
10	0,15	/	0,18
11	0,16	/	0,63
12	0,35	/	0,44
13	0,35	/	1,03

Dieses Beispiel macht ebenfalls die deutliche Verbesserung der Maximaldichten bei den erfindungsgemäßen Farbabspalter-Latices gegenüber den konventionell hergestellten Farbstoff-Dispersionen sichtbar.

Beispiel 5

Getestet wurde das Schleierverhalten eines Farbabspalter-Latex in einem Aufbau ohne Silberhalogenid bei Wärmeverarbeitung im Vergleich zu einer konventionellen Farbabspalter-Dispersion.

Schicht 1

Eine Schicht mit 0,3 g Farbabspalter MN-1, emulgiert in 0,15 g Diethyllauramid, mit 0,06 g der Verbindung SC und mit 1 g Gelatine.

Schicht 2

Eine Schicht mit 0,3 g der Verbindung SC, 0,035 g 4-Methyl-4-hydroxmethyl-1-phenyl-3-pyrazolidon und 0,8 g Gelatine. Mit dieser Schicht wurde gleichzeitig das Härtungsmittel aufgetragen.

Das so hergestellte Material wurde mit Probe 14 bezeichnet und diente als Vergleichsprobe. Eine weitere Probe 15 wurde in gleicher Weise hergestellt mit dem Unterschied, daß in Schicht 1 der Farbabspalter-Latex L-1 zugesetzt wurde.

Ein Bildempfangselement wurde dadurch hergestellt, daß auf einen Schichtträger aus mit Polyethylen beschichteten Papier folgende Schichten nacheinander aufgetragen wurden.

Schicht 1

Eine Beizschicht mit 2 g Polyurethanbeize (aus 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und N-Ethyldiethanolamin, quaterniert mit Epichlorhydrin gemäß DE-A-26 31 521, Beispiel 1), 0,035 g der Verbindung WA und 2 g Gelatine.

Schicht 2

Eine Schicht mit 2 g Guanidiniumcarbonat, mit 0,007 g der Verbindung WA und 1 g Gelatine.

Schicht 3

Eine Zwischenschicht mit 1 g Gelatine.

Schicht 4

Eine Härtungsschicht mit 0,5 g Dimethylolharnstoff und mit 1 g Gelatine.

Die Verarbeitung erfolgte nun in der Weise, daß jeweils die Proben 14 und 15 kurz in Wasser getaucht und anschließend in schichtseitigem Kontakt mit dem Bildempfangselement auf 90° C erhitzt wurden. Danach wurden beide Blätter wieder voneinander getrennt. Gemessen wurden die Schleierwerte nach unterschiedlichen Kontaktzeiten. Die Ergebnisse, gemessen hinter Grünfilter, sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6

Probe	Prozess	Dmin
14	30 s / 90° C	0,13
14	60 s / 90° C	0,17
14	120 s / 90° C	0,21
15	30 s / 90° C	0,11
15	60 s / 90° C	0,11
15	120 s / 90° C	0,12

Dieses Beispiel zeigt, daß bei Verwendung des erfindungsgemäßen Farbabspalter-Latex bei der Wärmeverarbeitung auch eine höhere Belastbarkeit bezüglich des Schleiers erzielt werden kann.

Ansprüche

1. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer auf einem Schichtträger aufgetragenen Bindemittelschicht, die lichtempfindliches Silberhalogenid und mindestens eine nichtdiffundierende farbgebende Verbindung enthält, die als Folge der Entwicklung einen diffusionsfähigen Farbstoff freizusetzen vermag, dadurch gekennzeichnet, daß die farbgebende Verbindung in der Bindemittelschicht in Form einer Dispersion von Teilchen eines ionisch modifizierten Polymers enthalten ist, die mit der farbgebenden Verbindung beladen sind.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das ionisch modifizierte Polymer ein ionomeres Polyadditions-oder Polykondensationsprodukt ist, das pro 100 g 4 bis 180 Milliäquivalent an ionischen Gruppen enthält.

3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das ionisch modifizierte Polymer ein Polyurethan ist, das Ether-, Ester-und/oder Harnstoffstrukturen aufweisen kann.

4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das ionisch modifizierte Polymer 1 bis 20 Gew.-% Akylenoxideinheiten in Form einer Polyetherkette enthält.

5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion eine durchschnittliche Teilchengröße kleiner als 150 nm hat.

6. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die farbgebende Verbindung ein redoxaktiver Farbabspalter ist.

7. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es durch Wärmebehandlung entwickelbar ist.

8. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es in einer seiner Schichten eine unter Verarbeitungsbedingungen basisch wirkende Verbindung enthält.