

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: **88108728.2**

⑤① Int. Cl. 4: **G03C 5/54**

⑳ Anmeldetag: **01.06.88**

③① Priorität: **13.06.87 DE 3719765**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.12.88 Patentblatt 88/51

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

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

⑦② Erfinder: **Ohst, Holger, Dr.**
Klutstein 33
D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)
Erfinder: **Süling, Carlhans, Dr.**
Carl-Leverkus-Strasse 10
D-5068 Odenthal(DE)
Erfinder: **Schenk, Günther, Dr.**
Rybnikerstrasse 6
D-5000 Köln 80(DE)
Erfinder: **Wingender, Kaspar**
Rüttersweg 53
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Peters, Manfred, Dr.**
Gutenbergstrasse 25
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Boie, Immo, Dr.**
Stöcken 13a
D-5653 Leichlingen(DE)

⑤④ **Farbdiffusionsverfahren.**

⑤⑦ Farbige Diffusionsbilder können durch ein Schnellverfahren hergestellt werden, bei dem ein erstes blattförmiges Material, das auf einem Schichtträger mindestens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und mindestens eine farbgebende Verbindung enthält, die bei Entwicklung einen diffusionsfähigen Farbstoff zu liefern vermag, und/oder ein zweites nichtlichtempfindliches blattförmiges Material, das eine Bindemittelschicht mit einem darin enthaltenen Salz einer schwach aciden organischen Verbindung und einer starken organischen Base enthält, mit einer wässrigen Flüssigkeit befeuchtet werden wird, worauf die beiden blattförmigen Materialien in beschichtungsseitigem Kontakt miteinander auf 40 bis 120 ° C erwärmt und anschließend voneinander getrennt werden.

EP 0 295 492 A2

Farbdiffusionsverfahren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung farbiger Bilder nach den Farbdiffusionsverfahren, wobei die Entwicklung in Gegenwart einer Base durchgeführt wird, die unter den Bedingungen der Entwicklung aus einer Basenvorläuferverbindung freigesetzt wird.

Es ist bekannt, mittels geeigneter farbfotografischer Aufzeichnungsmaterialien farbige Bilder durch
 5 Wärmebehandlung herzustellen. Als farbgebende Verbindungen eignen sich hierbei in besonderem Maße solche, die in nicht-diffundierender Form in die Schicht eines fotografischen Aufzeichnungsmaterials eingelagert werden können und als Folge der Entwicklung einen diffusionsfähigen Farbstoff freizusetzen vermögen (Farbabspalter).

Die besondere Eignung solcher Farbabspalter beruht auf dem Umstand, daß die bildmäßig freigesetzten
 10 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 von Wärmeentwicklung und Farbdiffusion ergibt sich somit ein vorteilhaftes Schnellverfahren zur Herstellung farbiger Bilder. Ein hierfür geeignetes Aufzeichnungsmaterial ist beispielsweise beschrieben in DE-A-32 15 485.

15 Nach dieser Veröffentlichung wird ein Aufzeichnungsmaterial mit einer Schicht, die eine Kombination aus Silberhalogenid, Silberbenzotriazol, einem Farbabspalter und Guanidintrichloracetat (Basenspender) enthält, bildmäßig belichtet und anschließend in Kontakt mit einem Bildempfangsblatt einer Wärmebehandlung unterworfen, wobei der bildmäßig freigesetzte Farbstoff auf das Bildempfangsblatt übertragen wird. Für die Herstellung mehrfarbiger Bilder müssen mehrere solcher Kombinationen vorhanden sein, wobei das
 20 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.

25 Für die Entwicklung und insbesondere die Diffusion der freigesetzten Farbstoffe sind alkalische Bedingungen förderlich; diese entstehen beispielsweise bei der Zersetzung des erwähnten Basenspenders aufgrund der Wärmebehandlung. Wenn andererseits die alkalischen Bedingungen vorzeitig entstehen, z.B. bei ungenügender Stabilität des Basenspenders, oder wenn in dem Aufzeichnungsmaterial eine Base in freier Form vorliegt, dann läßt die Stabilität des Aufzeichnungsmaterials zu wünschen übrig und es ist -
 30 schwierig, insbesondere bei längerer Lagerung des Aufzeichnungsmaterials vor Gebrauch, einen ausreichenden Dichteunterschied zwischen Bereichen geringer und starker Belichtung zu erhalten.

Es sind bereits zahlreiche chemische Verbindungen als Basenspender vorgeschlagen worden, z.B. in DE-A-35 29 930, DE-A-35 29 934, DE-A-35 30 053, DE-A-35 30 063, DE-A-35 30 201, DE-A-35 30 213 und DE-A-35 30 214; doch haben diese insgesamt nicht zu völlig befriedigenden Ergebnissen geführt.

35 Es ist auch bereits bekannt (z.B. aus EP-A-O 121 765), daß der Farbübertrag einer bildmäßigen Verteilung beweglicher Farbstoffe aus einer ursprünglich lichtempfindlichen Schicht in eine Bildempfangsschicht durch eine Wärmebehandlung in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden kann, wobei beispielsweise ein mit Wasser befeuchtetes Bildempfangsblatt in Kontakt mit einem bereits entwickelten, die beweglichen Farbstoffe enthaltenden Blatt erwärmt wird. Die für die Farbdiffusion erforderliche Base ist
 40 dabei in dem ursprünglich lichtempfindlichen Blatt vorhanden, in dem es bei der vorausgegangenen Entwicklung durch Wärmebehandlung in Abwesenheit von Wasser aus einer Basenvorläuferverbindung freigesetzt worden ist. Auch diese Verfahrensweise weist naturgemäß alle Nachteile jener Verfahren auf, bei denen die thermolabilen Basenspender in engem Kontakt mit den lichtempfindlichen Schichten vorliegen und die Base daraus bei der Entwicklung durch thermische Behandlung freigesetzt wird.

45 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein fotografisches Farbdiffusionsverfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem durch eine einfache Wärmebehandlung scharfe Diffusionsbilder mit hoher maximaler Farbdichte und geringem Schleier hergestellt werden können, auch wenn das Aufzeichnungsmaterial vor Gebrauch längere Zeit gelagert worden ist.

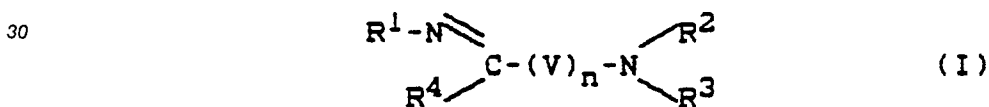
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von farbigen Bildern nach
 50 dem fotografischen Farbdiffusionsverfahren, bei dem ein erstes blattförmiges Material, das auf einem Schichtträger mindestens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und mindestens eine farbgebende Verbindung enthält, die in der Lage ist bei Entwicklung bildmäßig einen diffusionsfähigen Farbstoff zu liefern, und/oder ein zweites nicht-lichtempfindliches blattförmiges Material, das eine Basenvorläuferverbindung enthält, mit einer wäßrigen Flüssigkeit befeuchtet werden wird, worauf die beiden blattförmigen Materialien in beschichtungsseitigem Kontakt miteinander auf 40 bis 120°C erwärmt und an-

schließlich voneinander getrennt werden, dadurch gekennzeichnet, daß das zweite blattförmige Material in mindestens einer Bindemittelschicht als Basenvorläuferverbindung ein Salz einer schwach aciden organischen Verbindung und einer starken organischen Base enthält. Bevorzugt weist die schwach acide organische Verbindung einen pK_A -Wert >6 auf.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein vorzeitiger Kontakt des lichtempfindlichen Materials mit Base oder Basenvorläuferverbindung vermieden. Dies wird dadurch erreicht, daß die Base in Form einer Basenvorläuferverbindung einem nicht-lichtempfindlichen Material einverleibt wird, das von dem lichtempfindlichen Material getrennt gelagert und mit ihm erst bei der Entwicklung in Kontakt gebracht wird. Weiterhin wird die Freisetzung der Base nicht durch thermische Zersetzung der Basenvorläuferverbindung, sondern durch deren Hydrolyse bewirkt. Hierfür ist die Anwesenheit von Wasser erforderlich, da die erfindungsgemäß verwendete Basenvorläuferverbindung bei den Verarbeitungstemperaturen thermisch stabil ist. Da die Base aber bereits für die Entwicklung benötigt wird, bedeutet dies, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Anwesenheit von Wasser während der Entwicklung ein wesentliches Merkmal ist, während bei dem bekannten fothermografischen Verfahren die eigentliche Entwicklung durch Erwärmen in Abwesenheit von Wasser ("in a substantially water-free condition") erfolgt.

Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein nichtlichtempfindliches Blattmaterial benötigt, das auf einem transparenten oder opaken Schichtträger mindestens eine Bindemittelschicht mit einem darin dispergierten Salz einer schwach aciden organischen Säure und einer starken organischen Base enthält. Dieses nicht lichtempfindliche Blattmaterial dient als Verarbeitungshilfsblatt und gegebenenfalls zusätzlich als Bildempfangsmaterial. Es wird mit dem bildmäßig belichteten lichtempfindlichen Blattmaterial beschichtungsseitig in Kontakt gebracht, nachdem mindestens eines dieser beiden blattförmigen Materialien mit einer wässrigen Flüssigkeit in ausreichendem Maße befeuchtet worden ist. Das so gebildete Laminat wird auf 40 bis 120 °C erwärmt und anschließend nach einer Kontaktzeit, die für die Entwicklung und Farbstoffdiffusion ausreicht, z.B. nach 5 bis 200 s wieder getrennt.

25 Starke organische Basen, die für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet sind und die in Form ihrer Salze mit schwach aciden organischen Verbindungen eingesetzt werden können, sind beispielsweise Amidine, Guanidine, deren Abkömmlinge und vinyloge Verbindungen, die davon abgeleitet sind. Viele dieser Verbindungen lassen sich durch die folgende Formel I beschreiben



er worin bedeuten

35 R¹, R², R³ H oder Alkyl;
R⁴ H, Alkyl, Aryl, eine Aminogruppe



oder eine Guanidinogruppe

45 oder R¹ bedeutet zusammen mit R² eine Alkylengruppe mit 2, 3 oder 4 C-Atomen und/oder R³ bedeutet zusammen mit R⁴ eine Alkylengruppe mit 3, 4 oder 5 C-Atomen, eine Vinylengruppe, eine Divinylengruppe (z.B. -CH=CH-CH=CH-) oder eine Gruppe der Formel



worin R¹ die angegebene Bedeutung hat und p 2, 3 oder 4 bedeutet;

55 oder R² bedeutet zusammen mit R³ eine gegebenenfalls durch ein Heteroatom (z.B. S oder N) unterbrochene Alkylengruppe mit 4, 5 oder 6 C-Atomen:

V eine Vinylengruppe, insbesondere $-\text{CH}=\text{CH}-$;

$n = 0$ oder 1 .

Eine durch R^4 dargestellte Arylgruppe ist insbesondere eine Phenylgruppe, die unsubstituiert oder substituiert sein kann, wobei als Substituenten vorzugsweise solche mit Elektronendonorcharakter (z.B. Methyl, Methoxy, Amino) in Frage kommen.

Die gegebenenfalls durch R^1 , R^2 , R^3 und R^4 dargestellten Alkylgruppen können gleich oder verschieden, geradkettig oder verzweigt sein und im allgemeinen bis zu 12 C-Atome enthalten; vorzugsweise
 5 einhalten sie 1 bis 3 C-Atome.

Spezifische Beispiele geeigneter Basen sind nachstehend angegeben. Die Erfindung ist jedoch darauf nicht beschränkt.

10

15

20

25

30

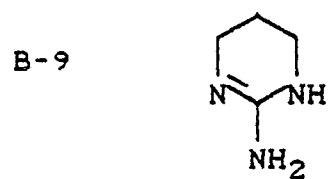
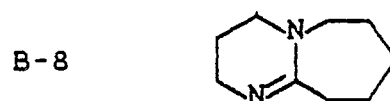
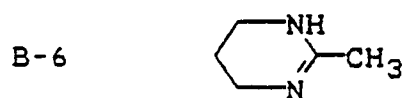
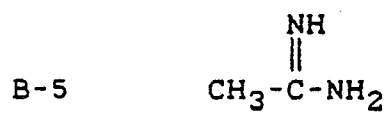
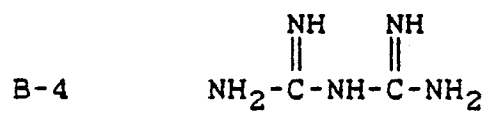
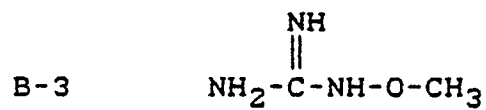
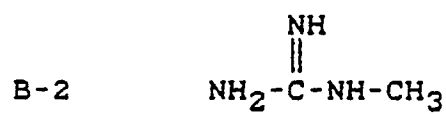
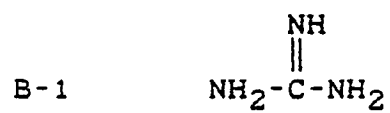
35

40

45

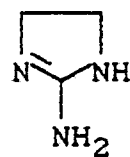
50

55

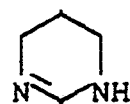


55

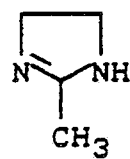
B-11



B-12



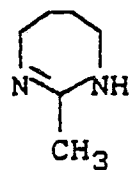
B-13



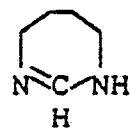
B-14



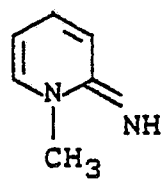
B-15



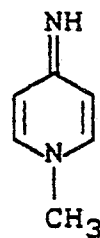
B-16



B-17



B-18



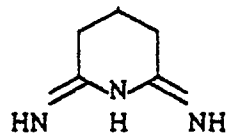
5

B-19



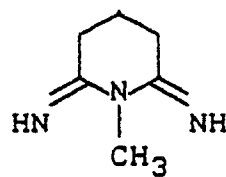
10

B-20



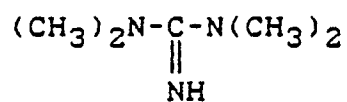
15

B-21



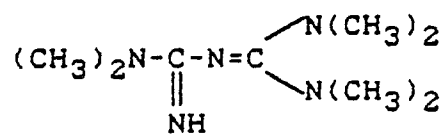
20

B-22



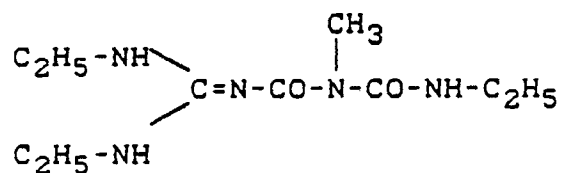
25

B-23



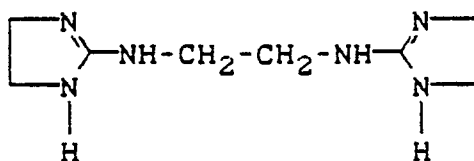
30

B-24



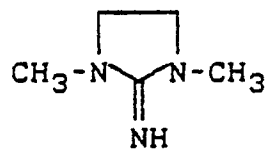
35

B-25



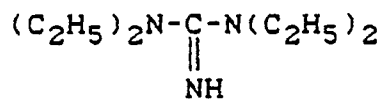
45

B-26



50

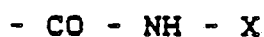
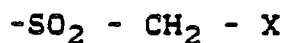
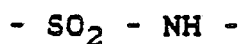
B-27



55

Die Basen werden als Salze einer schwach aciden organischen Verbindung eingesetzt, insbesondere einer organischen Verbindung mit einem pK_A -Wert >6 .

Die schwach aciden organischen Verbindungen (nachfolgend als Säure bezeichnet) weisen beispielsweise eine oder mehrere der folgenden Gruppen auf:



worin X für -CO-, -SO₂-

oder



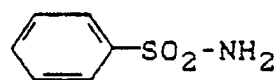
Die schwach aciden Verbindungen können aber auch Verbindungen mit einer heterocyclischen -NH-Gruppe sein, insbesondere Verbindungen, in denen die Gruppe -NH-Ringglied eines aromatischen Ringes ist. Die schwach aciden Verbindungen können in Form von niedermolekularen Verbindungen, vorzugsweise mit einem Molekulargewicht kleiner als 400, oder auch als Polymer vorliegen. Bevorzugt entsprechen sie der folgenden Formel II



worin R⁵ für Alkyl, Aryl oder eine heterocyclische Gruppe, jeweils substituiert oder unsubstituiert, und R⁶ für einen Rest wie R⁵ oder Wasserstoff steht.

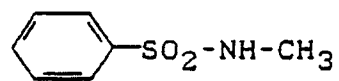
Beispiele von Säuren gemäß vorliegender Erfindung sind im folgenden aufgeführt:

A-1



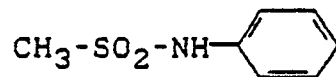
5

A-2



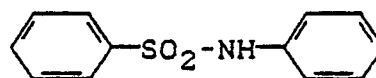
10

A-3



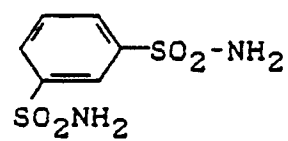
15

A-4



20

A-5



25

30

35

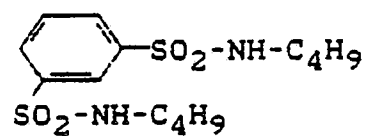
40

45

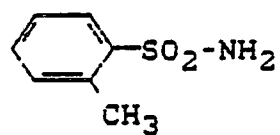
50

55

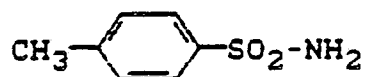
A-6



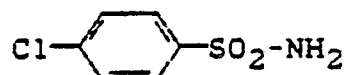
A-7



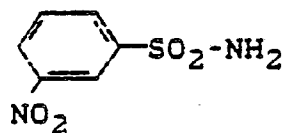
A-8



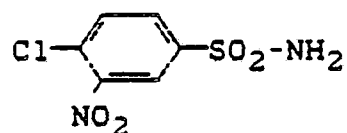
A-9



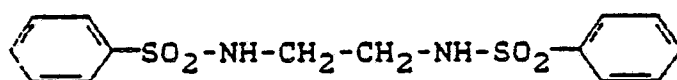
A-10



A-11



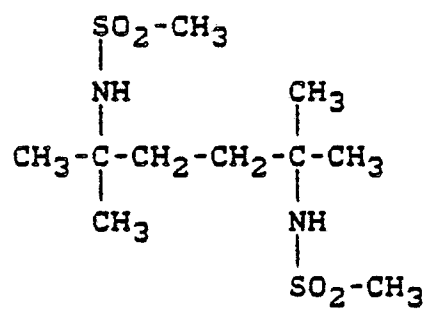
A-12



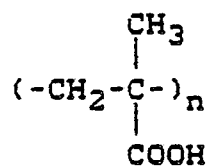
A-13

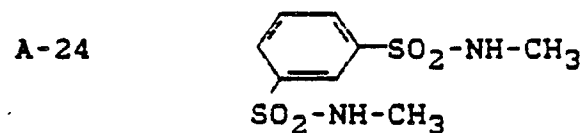
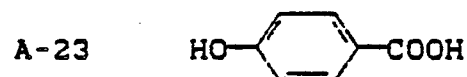
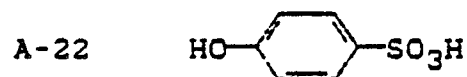
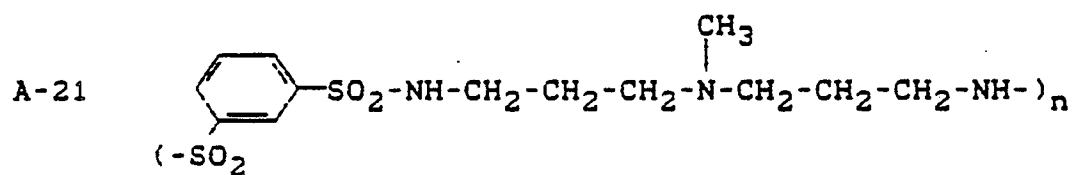
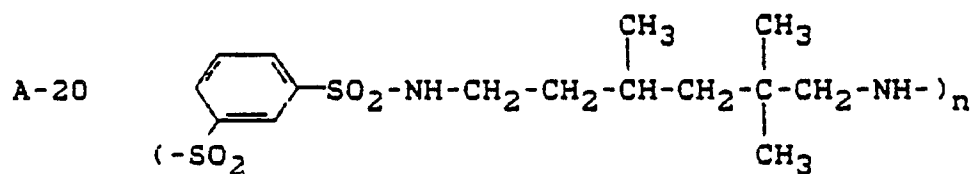
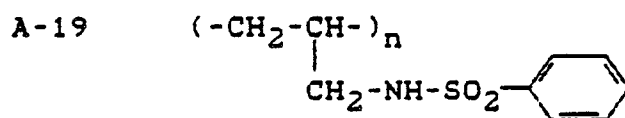
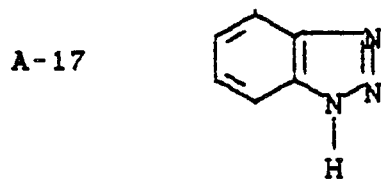
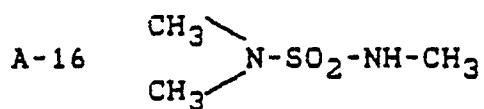


A-14



A-15





Die Verbindungen A-15, A-19, A-20, A-21 sind oligomere oder Polymere, in denen die aufgezeigten Strukturen zwei- oder mehrfach vorhanden sind.

Beispiele geeigneter Salze gemäß vorliegender Erfindung sind die folgenden

	Salz (S-)	Säure (A-)	Base (B-)
5	1	1	1
	2	2	1
	3	3	1
	4	4	1
	5	5	2 x 1
10	6	6	2 x 1
	7	7	1
	8	8	1
	9	9	1
	10	10	1
15	11	11	1
	12	12	2 x 1
	13	13	2 x 1
	14	14	2 x 1
	15	15	1
20	16	16	1
	17	1	7
	18	7	7
	19	8	7
	20	9	7
25	21	10	7
	22	11	7
	23	1	8
	24	7	8
	25	8	8
30	26	1	19
	27	7	19
	28	8	19
	29	9	19
	30	10	19
35	31	11	19
	32	1	23
	33	9	23
	34	10	23
	35	1	24
40	36	1	6
45			
50			
55			

	Salz (S-)	Säure (A-)	Base (B-)
	37	1	25
5	38	10	25
	39	1	26
	40	9	26
	41	10	26
	42	1	27
10	43	9	27
	44	10	27
	45	1	22
	46	7	22
	47	8	22
15	48	9	22
	49	10	22
	50	11	22
	51	17	22
	52	18	22
20	53	20	2 x 1
	54	22	22
	55	23	22
	56	24	2 x 1
	57	24	22
25	58	24	26

Das nichtlichtempfindliche Blattmaterial, dem eines der erfindungsgemäßen Salze einverleibt wird, dient in erster Linie dazu, für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens das erforderliche Alkali in Form der aus der Basenvorläuferverbindung durch Hydrolyse freigesetzten Base zur Verfügung zu stellen, wenn die Entwicklung in Gegenwart von Wasser durchgeführt wird. Darüber hinaus kann es weitere Funktionen erfüllen. Es kann beispielsweise eine durch diffundierende Farbstoffe anfärbbare Farbstoffbeizschicht enthalten, falls die Farbstoffbeizschicht nicht einen integralen Bestandteil des lichtempfindlichen Blattmaterials darstellt.

Die Farbstoffbeizschicht dient als Bildempfangsschicht für die Aufnahme und Festlegung der bei der Entwicklung bildmäßig diffusionsfähig gewordenen Farbstoffe. Sie besteht im wesentlichen aus einem Bindemittel, das Beizmittel für die Festlegung der aus den farbgebenden Verbindungen gebildeten 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 sind, 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.

Das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete farbfotografische Aufzeichnungsmaterial enthält auf einem dimensionsstabilen Schichtträger mindestens eine Bindemittelschicht, die ein lichtempfindliches Silberhalogenid, gegebenenfalls in Kombination mit einem im wesentlichen nichtlichtempfindlichen Silber-salz, und eine farbgehende Verbindung, die durch Entwicklung einen diffusionsfähigen Farbstoff liefern

kann, enthält.

Ein wesentlicher Bestandteil des erfindungsgemäß verwendeten farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials ist somit 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 Silberhalogenidzusammensetzung kann aber auch in verschiedenen Bereichen unterschiedlich sein. So können auch Silberhalogenidemulsionen mit geschichtetem Kornaufbau verwendet werden, bei denen mindestens zwei Schichten mit einer unterschiedlichen Silberhalogenidzusammensetzung vorliegen. In der Regel werden negativ arbeitende Silberhalogenidemulsionen verwendet; es können aber in weiteren Ausführungsformen auch direkt positiv arbeitende Silberhalogenidemulsionen eingesetzt werden, wie sie beispielsweise in DE-A-23 32 802, DE-A-23 08 239 und DE-A-22 11 728 beschrieben werden. Die lichtempfindliche Emulsion kann als unsensibilisiertes Silberhalogenid vorliegen oder aber auch durch geeignete Zusätze chemisch und/oder spektral sensibilisiert sein, wobei der spektrale Sensibilisator vor, während und nach der chemischen Reifung zugesetzt werden kann.

Die Menge des lichtempfindlichen Silberhalogenids kann in der jeweiligen Schicht zwischen 0,01 und 3,0 g pro m^2 betragen, wobei sich die tatsächliche Menge des eingesetzten Silberhalogenids jeweils nach den Erfordernissen der eingesetzten Reaktionspartner und den gewünschten Effekten richtet.

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

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil des bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterials ist eine farbgebende Verbindung. Diese kann als Folge einer bei der Entwicklung stattfindenden Redoxreaktion einen diffusionsfähigen Farbstoff freisetzen. Bevorzugte farbgebende Verbindungen werden im folgenden als Farbabspalter bezeichnet.

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

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

Als besonders vorteilhaft erweisen sich hierbei redoxaktive Farbabspalter der Formel

BALLAST - REDOX - FARBSTOFF,

worin bedeuten

BALLAST einen Ballastrest

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

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

Als Ballastreste sind solche Reste anzusehen, die es ermöglichen, die erfindungsgemäßen Farbabspalter in den üblicherweise bei fotografischen Materialien verwendeten hydrophilen Kolloiden diffusionsfest einzulagern. Hierzu sind vorzugsweise organische Reste geeignet, die im allgemeinen geradkettige oder verzweigte aliphatische Gruppen mit im allgemeinen 8 bis 20 C-Atomen und gegebenenfalls auch carbocyclische oder heterocyclische gegebenenfalls aromatische Gruppen enthalten. Mit dem übrigen Molekülteil sind diese Reste entweder direkt oder indirekt, z.B. über eine der folgenden Gruppen verbunden: $-\text{NHCO}-$, $-\text{NHSO}_2-$, $-\text{NR}-$, wobei R Wasserstoff oder Alkyl bedeutet, $-\text{O}-$ oder $-\text{S}-$. 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:

10

15

20

25

30

35

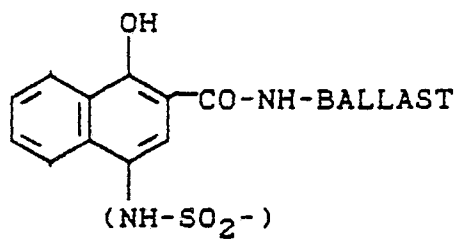
40

45

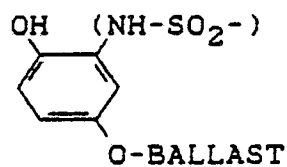
50

55

5

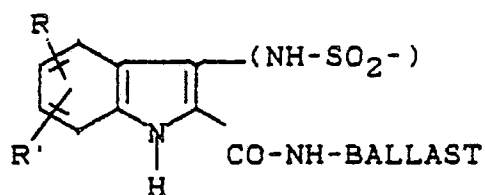


10

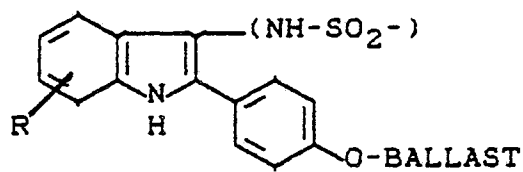


15

20

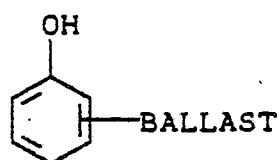


25

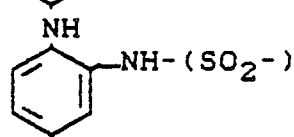


30

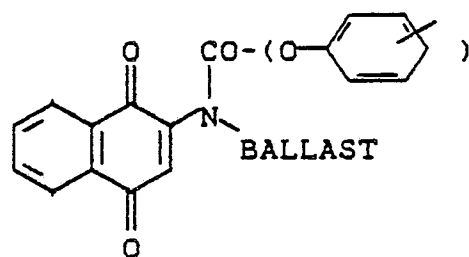
35



40

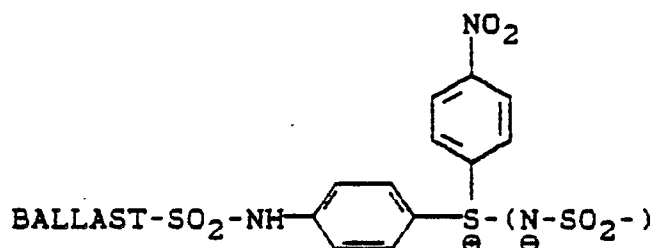
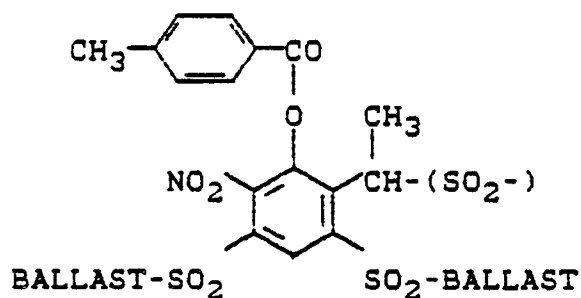
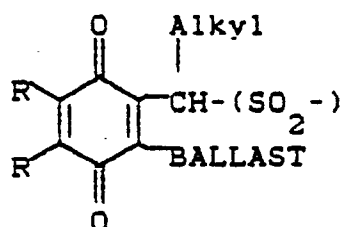
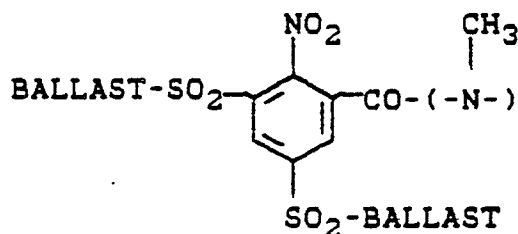
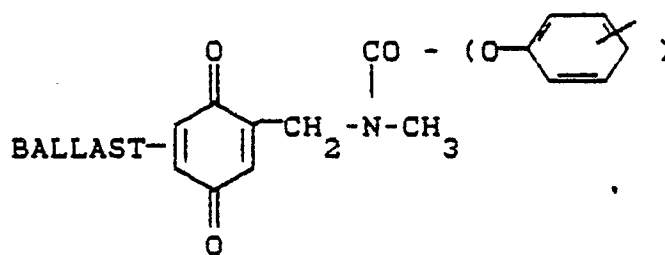


45



50

55



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

55 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 Farbabspalter

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 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:

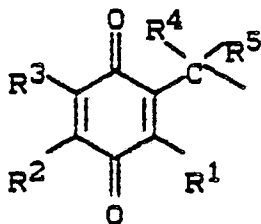
US-A-3 227 550, US-A-3 443 939, US-A-3 443 940,
DE-A-1 930 215, DE-A-2 242 762, DE-A-2 402 900,
DE-A-2 406 664, DE-A-2 505 248, DE-A-2 543 902,
DE-A-2 613 005, DE-A-2 645 656, DE-A-2 809 716,
DE-A-2 823 159, BE-A-861 241, EP-A-0 004 399,
EP-A-0 004 400, DE-A-3 008 588, DE-A-3 014 669,
EP-A-0 038 092.

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

Besonders geeignete oxidierbare Farbabspalter sind beispielsweise in DE-A-2 645 656 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 Elektronendonorvorläuferverbindung, die in diesem Fall neben dem Farbabspalter und dem lichtempfindlichen Silberhalogenid in der gleichen Bindemittelschicht enthalten ist. Auch im Fall der Verwendung von reduzierbaren Farbabspaltern in Kombination mit 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 erfindungsgemäßes Aufzeichnungsmaterial, das reduzierbare Farbabspalter mit einem Trägerrest der folgenden Formel enthält:



"Carquin"

worin bedeuten

R¹ Alkyl oder Aryl;

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

R³ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Hydroxyl, Halogen wie Chlor oder Brom, Amino, Alkylamino, Dialkylamino einschließlich cyclischer Aminogruppen (wie Piperidino, Morpholino), Acylamino, Alkylthio, Alkoxy, Aroxy, Sulfo, oder eine Gruppierung, die zusammen mit R² einen ankondensierten Ring vervollständigt;

R⁴ Alkyl;

5 R⁵ Alkyl oder vorzugsweise Wasserstoff,

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

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

Die in begrenzter Menge vorliegende Elektronendonoverbindung wird unter den Bedingungen der
15 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 Elektronendonoverbindung.

Als Elektronendonoverbindung sind beispielsweise nicht oder nur wenig diffundierende Derivate des
20 Hydrochinons, des Benzisoxazolons, des p-Aminophenols oder der Ascorbinsäure (z.B. Ascorbylpalmitat) beschrieben worden (DE-A-2 809 716).

Weitere Beispiele für Elektronendonoverbindungen 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 und EP-A-0 124 915 und Research Disclosure 24 305 (Juli 1984) bekannt. Es hat sich gezeigt, daß die genannten Elektronendonoverbindungen auch unter den
25 Bedingungen der Wärmeentwicklung den an sie gerichteten Anforderungen genügen und daher auch als Elektronendonoverbindungen im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignet sind. Besonders geeignet sind solche Elektronendonoverbindungen, die erst unter den Bedingungen der Wärmeentwicklung in der Schicht aus entsprechenden Elektronendonovorläuferverbindungen gebildet werden, d.h. Elektronendonoverbindungen, die in dem Aufzeichnungsmaterial vor der Entwicklung nur in einer verkappten Form
30 vorliegen, in der sie praktisch unwirksam sind. Unter den Bedingungen der Wärmeentwicklung werden dann die zunächst unwirksamen Elektronendonoverbindungen in ihre wirksame Form überführt, indem beispielsweise bestimmte Schutzgruppen hydrolytisch abgespalten werden. Im vorliegenden Fall werden auch die erwähnten Elektronendonovorläuferverbindungen als Elektronendonoverbindung verstanden.

In einer weiteren Ausführungsform können auch kupplungsfähige Farbabspalter eingesetzt werden, die
35 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
40 sind beispielsweise in US-A-3 227 550 beschreiben. Bei den Farbabspaltern kann es sich desweiteren auch um polymere Kuppler, vom Farbstoff freisetzenden Typ, handeln, wie sie beispielsweise in DE-A-34 22 455 beschrieben sind.

In einer weiteren Ausführungsform kann die farbgebende Verbindung auch ein sogenannter Entwicklerfarbstoff sein, d.h. eine Verbindung, die sowohl einen Farbstoffrest wie auch einen durch belichtetes
45 Silberhalogenid oder durch Entwickleroxidaionsprodukte oxidierbaren und dadurch immobilisierbaren Rest enthält. Im allgemeinen ist der oxidierbare Rest ein Hydrochinonrest. Derartige Entwicklerfarbstoffe, die in Verbindung mit üblichen Silberhalogenidemulsionen ein positives Übertragungsbild liefern, sind lange bekannt und beispielsweise in DE-B-1 196 075, US-A-2 983 606, US-A-3 415 644 und US-A-3 594 164 beschrieben; sie wurden auch bereits beschrieben in Verbindung mit einem Verfahren, bei dem die Entwick-
50 lung durch Wärmebehandlung durchgeführt wird, z.B. EP-A-0 192 272.

Die genannten wesentlichen Bestandteile des farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials, nämlich die Silberhalogenidemulsion und die farbgebende Verbindung, z.B. ein Farbabspalter, gegebenenfalls in Kombi-
nation mit einer Elektronendonoverbindung, liegen nebeneinander in einem Bindemittel dispergiert vor. Hierbei kann es sich gleichermaßen um hydrophobe wie hydrophile Bindemittel handeln, letztere sind
55 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.

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

Die lichtempfindliche Bindemittelschicht enthält für die Erzeugung monochromer Farbbilder zugeordnet zu dem lichtempfindlichen Silberhalogenid einen oder auch mehrere Farbabspalter, aus denen Farbstoffe einer bestimmten Farbe freigesetzt werden. Die insgesamt resultierende Farbe kann sich durch Mischung mehrerer Farbstoffe ergeben. Auf diese Weise ist es auch möglich, durch genau abgestimmte Abmischung mehrerer Farbabspalter unterschiedlicher Farbe schwarzweiße Bilder zu erzeugen. Zur Herstellung mehrfarbiger Farbbilder enthält das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung mehrere, d.h. in der Regel drei, Zuordnungen von Farbabspalter und jeweils unterschiedlich spektral sensibilisierten Silberhalogenid, wobei bevorzugt jeweils der Absorptionsbereich des aus dem Farbabspalter freigesetzten Farbstoffes mit dem Bereich der spektralen Empfindlichkeit des zugeordneten Silberhalogenids im wesentlichen übereinstimmt. Die verschiedenen Zuordnungen aus Farbabspalter und zugeordnetem Silberhalogenid können in verschiedenen Bindemittelschichten des farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials untergebracht sein, wobei sich bevorzugt zwischen diesen verschiedenen Bindemittelschichten Trennschichten aus einem wasserdurchlässigen Bindemittel, z.B. Gelatine, befinden, die beispielsweise einen Scavenger für Entwicklungs-oxidationsprodukte enthalten, die im wesentlichen die Funktion haben, die verschiedenen Zuordnungen voneinander zu trennen und auf diese Weise einer Farbverfälschung entgegenzuwirken. In einem solchen Fall enthält das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung beispielsweise eine lichtempfindliche Bindemittelschicht, in der das darin enthaltene Silberhalogenid durch spektrale Sensibilisierung überwiegend rotempfindlich ist und in der ein Blaugrünfarbabspalter enthalten ist, eine weitere lichtempfindliche Bindemittelschicht, in der das darin enthaltene Silberhalogenid durch spektrale Sensibilisierung überwiegend grünempfindlich ist und in der ein Purpurfarbstoffabspalter enthalten ist, und eine dritte lichtempfindliche Bindemittelschicht, in der das darin enthaltene Silberhalogenid aufgrund der Eigenempfindlichkeit oder durch spektrale Sensibilisierung überwiegend blauempfindlich ist und in der ein Gelbfarbstoffabspalter enthalten ist. Die Sensibilisierungszuordnung kann auch geändert sein, was beispielsweise dann von Vorteil sein kann, wenn die bildmäßige Belichtung nicht mit natürlichem sichtbarem Licht, sondern mit CRT-, Laser- oder Leuchtdiodenlicht, oder auch mit infrarotem Licht vorgenommen wird.

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

Unter einem komplexen Coazervat wird eine Dispersionsform verstanden, bei der eine Mischung der wesentlichen Bestandteile in eine gemeinsame Umhüllung aus einem gehärteten Bindemittel eingeschlossen ist. Solche Dispersionen werden auch als Paketemulsion bezeichnet. Sie werden durch komplexe Coazervation erhalten.

Methoden zur Herstellung einer Paketemulsion, in der eine farbbildende Substanz durch komplexe Coazervation eingearbeitet ist, sind beispielsweise beschrieben in US-A-3 276 869 und US-A-3 396 026. Die Verwendung von Paketemulsionen in wärmeentwickelbaren Aufzeichnungsmaterialien ist beispielsweise in DE-A-35 10 685 beschrieben.

Die Verwendung von Paketemulsionen ermöglicht erfindungsgemäß die Zusammenfassung mehrerer Emulsionsanteile schließlich der betreffenden Farbabspalter in einer einzigen Bindemittelschicht, ohne daß die spektrale Zuordnung verloren geht und hierdurch eine Farbverfälschung auftritt. Dies ist deswegen möglich, weil das Ausmaß der Belichtung eines bestimmten Silberhalogenidteilchens nahezu ausschließlich bestimmend wird für das Ausmaß der Farbstofffreisetzung aus demjenigen Farbabspalter, der sich in dem gleichen Coazervatteilchen (Paket) befindet wie das Silberhalogenid. Die Verwendung von Paketemulsionen ermöglicht somit die Unterbringung je einer blauempfindlichen, einer grünempfindlichen und einer rotempfindlichen Silberhalogenidemulsion und jeweils spektral zugeordneten Farbabspaltern in der gleichen Bindemittelschicht, ohne daß eine schwerwiegende Farbverfälschung befürchtet werden muß.

Über die bereits genannten Bestandteile hinaus kann das erfindungsgemäß verwendete farbfotografische Aufzeichnungsmaterial weitere Bestandteile und Hilfsstoffe enthalten. Diese weiteren Bestandteile bzw. Hilfsstoffe können in einer lichtempfindlichen Schicht oder in einer nicht empfindlichen Schicht enthalten sein.

Solche Hilfsstoffe sind beispielsweise Hilfsentwickler. Diese Hilfsentwickler haben im allgemeinen entwickelnde Eigenschaften für belichtetes Silberhalogenid; im vorliegenden Fall wirken sie sich in erster Linie förderlich auf die zwischen dem belichteten Silberhalogenid und dem Reduktionsmittel ablaufenden

Reaktionen aus, wobei das Reduktionsmittel im Falle der Verwendung oxidierbarer Farbabspalter mit letzteren identisch sein kann, bzw. im Fall der Verwendung reduzierbarer Farbabspalter seinerseits mit dem Farbabspalter reagiert. Da diese Reaktion hauptsächlich in einem Übertrag von Elektronen bestehen, werden die Hilfsentwickler auch als Elektronenübertragungsmittel (electron transfer agent; ETA) bezeichnet.

5 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
10 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.

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

Das lichtempfindliche Element kann in manchen Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens
20 auch eine Bildempfangsschicht enthalten, insbesondere dann, wenn nicht bereits das nicht-lichtempfindliche die Basenvorläuferverbindung enthaltende blattförmige Material eine solche Bildempfangsschicht enthält. Die in solchen Bildempfangsschichten verwendeten Beizmittel wurden bereits erwähnt. Die Bildempfangsschicht kann in diesem Fall oberhalb der lichtempfindlichen Schichten angeordnet sein oder auch unterhalb zwischen den lichtempfindlichen Schichten und den Schichtträger. In beiden Fällen ist der Schichtträger
25 transparent und es befindet sich weiterhin zwischen der Bildempfangsschicht und den lichtempfindlichen Schichten eine alkalidurchlässige pigmenthaltige lichtreflektierende Bindemittelschicht, die der optischen Trennung zwischen Negativ und Positiv und als ästhetisch ansprechender Bildhintergrund für das übertragene positive Farbbild dient.

Bei integralen Schichteinheiten aus lichtempfindlichem Element und Bildempfangselement können auch
30 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
35 können die für fotografische Materialien üblichen konventionellen Härtungsmittel sowie Schnell- und Soforthärter eingesetzt werden. Geeignete Härtungsmittel sind beispielsweise in DE-A24 39 551 beschreiben.

Das lichtempfindliche Element (= erstes blattförmiges Material) wird bildmäßig belichtet, gegebenenfalls durch den Schichtträger, wenn dieser transparent ist. Zur Verarbeitung wird entweder das lichtempfindliche Element oder das nichtlichtempfindliche Blatt (= zweites blattförmiges Material) oder beide mit einer
40 ausreichenden Menge Wasser oder einer überwiegend aus Wasser bestehenden Flüssigkeit befeuchtet, worauf die beiden Materialien beschichtungsseitig zusammengelegt und erwärmt werden. Die wäßrige Flüssigkeit kann gegebenenfalls Netzmittel und/oder Kalkschutzmittel enthalten. Nach erfolgter Entwicklung und Übertragung des Farbbildes in die Bildempfangsschicht werden die beiden blattförmigen Materialien
45 voneinander getrennt; das übertragene Farbbild ist dann je nach Ausgestaltung als Aufsichtsbild oder Diapositiv sichtbar.

Beispiel 1

50 Ein lichtempfindliches Element A eines farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials für das Farbdiffusionsverfahren wurde durch Auftragen der nachstehend beschriebenen Schichten auf eine transparenten Schichtträger aus Polyethylenterephthalat hergestellt. Die Mengenangaben beziehen sich dabei jeweils auf 1 m².

55

Schicht 1

Eine Schicht mit einer grünsensibilisierten, mit Schwefel gereiften Silberhalogenidemulsion aus 0,5 g AgNO_3 (20 mol-% AgCl , 80 mol-% AgBr ; mittlerer Korndurchmesser $0,41 \mu\text{m}$), mit 0,05 g 5-Methylbenzotriazol, 0,01 g der Verbindung ST, 0,32 g des Farbabspalters M-1 (emulgiert in 0,16 g Diethylauramid), 0,06 g der Verbindung SC und 1,0 g Gelatine.

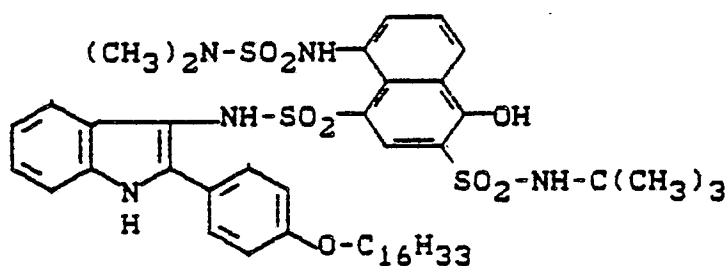
Schicht 2

Eine Zwischenschicht aus 1,4 g Gelatine mit 0,3 g der Verbindung SC, 0,035 g 4,4-Dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolidone, 0,008 Natriumsulfit, 0,1 g 1-Phenyl-5-cyanethylthiotetrazol und 0,03 g der Verbindung WA.

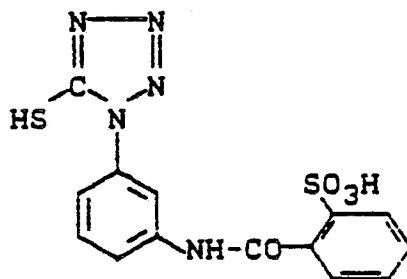
Schicht 3

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

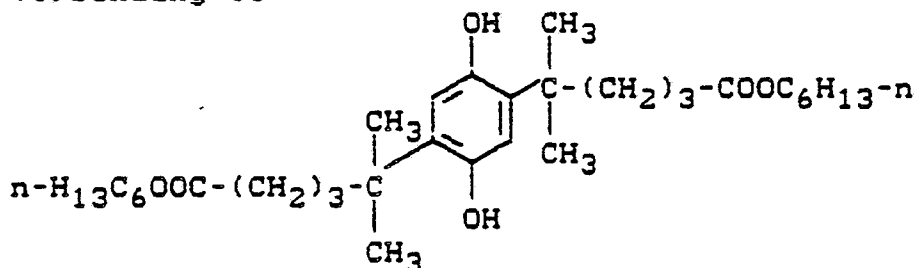
Farbabspalter M-1



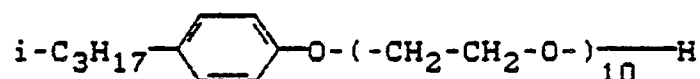
Verbindung ST



Verbindung SC



Verbindung WA



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

5

Schicht 1

Eine Schicht mit 4 g Guanidiniumcarbonat, 0,007 g der Verbindung WA und 3 g Gelatine.

10

Schicht 2

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.

15

Schicht 3

20

Eine Zwischenschicht mit 1 g Gelatine.

Schicht 4

25

Eine Härtungsschicht mit 0,09 g Triacrylformal und 0,85 Gelatine.

Die Verarbeitung erfolgte in der Weise, daß das durch einen Stufenkeil belichtete Aufzeichnungsmaterial 3 s in Wasser getaucht und anschließend in schichtseitigem Kontakt mit dem Bildempfangselement 30 s auf 90 °C erwärmt wurde. Danach wurden beide Elemente wieder voneinander getrennt. Auf dem Bildempfangselement wurde eine purpurfarbene Negativabbildung der Belichtungsvorlage erhalten. Bei Messung hinter Grünfilter lag die Minimaldichte bei 0,12 und die Maximaldichte bei 1,78.

30

Beispiel 2-16

35

Das Bildempfangselement B aus Beispiel 1 wurde für die Beispiele 2-16 dahingehend geändert, daß das Guanidiniumcarbonat durch eine äquivalente Menge der erfindungsgemäß verwendeten Salze(S-) ersetzt wurde. Die erhaltenen Übertragsfarbdichten (Dmin und Dmax) sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

40

45

50

55

Tabelle

5	Beispiel	Salz (S-)	Auftrag g/m ²	Dichte	
				Dmin	Dmax
	1	Guanidincarbonat	4,0	0,12	1,78
10	2	1	3,0	0,15	1,60
	3	7	5,1	0,09	1,88
	4	8	5,6	0,11	1,39
15	5	16	4,4	0,12	1,87
	6	32	7,6	0,14	2,16
	7	39	6,0	0,20	2,33
	8	40	6,8	0,86	2,32
20	9	42	7,3	0,12	1,69
	10	47	6,36	0,15	2,26
	11	48	6,8	0,24	2,23
25	12	53	5,3	0,10	1,65
	13	54	4,5	0,09	1,44
	14	56	4,25	0,15	2,03
30	15	57	8,4	0,10	1,57
	16	58	8,4	0,10	1,64

35

Beispiel 17

Besonders vorteilhaft sind die Salze schwach acider organischer Verbindungen bezüglich ihrer Lagerstabilität. In Abhängigkeit vom Feuchtgehalt der Schichten bzw. vom Feuchtgehalt der Umgebung ist deren Neigung an die Oberfläche zu diffundieren und dort auszukristallisieren sehr gering. Folgende Salze wurden wie in Beispiel 1 beschrieben in die Schicht 1 des Bildempfangselementes B eingelagert und bei hoher Feuchte gelagert. Die Ergebnisse (visuelle Beurteilung) sind in folgender Tabelle angegeben.

45

50

55

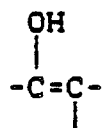
Tabelle

Salz	frisch	2 Tage 81% r.F./22° C	7 Tage 90% r.F./35° C
Guanidincarbonat	glänzend	matt	matt
Kaliumcarbonat	glänzend	matt	matt
S-14	glänzend	glänzend	glänzend
S-33	glänzend	glänzend	glänzend
S-40	glänzend	glänzend	glänzend
S-48	glänzend	glänzend	glänzend
S-53	glänzend	glänzend	glänzend
S-54	glänzend	glänzend	glänzend
S-55	glänzend	glänzend	glänzend
S-56	glänzend	glänzend	matt

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von farbigen Bildern nach dem fotografischen Farbdiffusionsverfahren, bei dem ein erstes blattförmiges Material, das auf einem Schichtträger mindestens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und mindestens eine farbgebende Verbindung enthält, die in der Lage ist, bei Entwicklung bildmäßig einen diffusionsfähigen Farbstoff zu liefern, und/oder ein zweites nichtlichtempfindliches blattförmiges Material, das eine Basenvorläuferverbindung enthält, mit einer wäßrigen Flüssigkeit befeuchtet werden/wird, die beiden blattförmigen Materialien in beschichtungsseitigem Kontakt miteinander auf 50 bis 120° C erwärmt und anschließend voneinander getrennt werden, dadurch gekennzeichnet, daß das zweite blattförmige Material in mindestens einer Bindemittelschicht als Basenvorläuferverbindung ein Salz einer schwach aciden organische Verbindung und einer starken organischen Base enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die schwach acide organische Verbindung mindestens eine der folgenden Gruppen aufweist.

$$-\text{COOH}$$


(als Bestandteil eines
aromatischen Ringes)

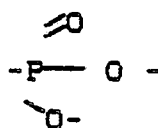
$$-\text{SO}_2-\text{NH}-$$

$$-\text{NH}-$$

(als Ringglied eines
aromatischen Ringes)

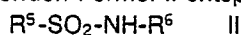
$$-\text{SO}_2 - \text{CH}_2 - \text{X}$$

- CO - NH - X
 - CO - CH₂ - X
 worin X für -CO-, -SO₂-
 oder



steht.

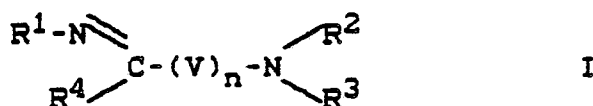
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die schwach acide Verbindung der folgenden Formel II entspricht



worin R⁵ für Alkyl, Aryl oder eine heterocyclische Gruppe und R⁶ für einen Rest wie R⁵ oder Wasserstoff steht.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß die starke organische Base Guanidin oder ein Amidin ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die starke organische Base eine Verbindung der folgenden Formel I ist

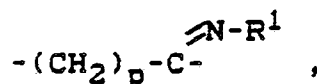


worin bedeuten

R¹, R², R³ H oder Alkyl;

R⁴ H, Alkyl, Aryl, eine Aminogruppe oder eine Guanidinogruppe

oder R¹ bedeutet zusammen mit R² eine Alkylengruppe mit 2, 3 oder 4 C-Atomen und/oder R³ bedeutet zusammen mit R⁴ eine Alkylengruppe mit 3, 4 oder 5 C-Atomen, eine Vinylengruppe, eine Divinylengruppe oder eine Gruppe der Formel



worin R¹ die angegebene Bedeutung hat und p 2, 3 oder 4 bedeutet;

oder R² bedeutet zusammen mit R³ eine gegebenenfalls durch ein Heteroatom unterbrochene Alkylengruppe mit 4,5 oder 6 C-Atomen;

V eine Vinylengruppe;

n 0 oder 1.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die in dem ersten blattförmigen Material verwendete farbgebende Verbindung ein redoxaktiver Farbabspalter der folgenden Formel ist

BALLAST - REDOX -FARBSTOFF,

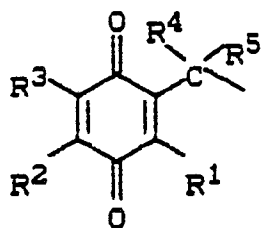
worin bedeuten

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.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein reduzierbarer Farbabspalter mit einem Trägerrest der folgenden Formel verwendet wird



"Carquin"

worin bedeuten

R¹ Alkyl oder Aryl;

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

R³ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Hydroxyl, Halogen wie Chlor oder Brom, Amino, Alkylamino, Dialkylamino einschließlich cyclischer Aminogruppen (wie Piperidino, Morpholino), Acylamino, Alkylthio, Alkoxy, Aroxy, Sulfo, oder eine Gruppierung, die zusammen mit R² einen ankondensierten Ring vervollständigt;

R⁴ Alkyl;

20 R⁵ Alkyl oder vorzugsweise Wasserstoff,

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

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zweite nichtlichtempfindliche blattförmige Material eine durch diffundierende Farbstoffe anfärbbare Schicht enthält.

25 9. Nichtlichtempfindliches blattförmiges Material zur Verwendung in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1-8, bestehend aus einem Schichtträger und mindestens einer Bindemittelschicht, die ein Salz einer schwach aciden organischen Verbindung und einer starken organischen Base enthält.