



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.²: G 03 C 7/00
G 03 C 5/54



PATENTSCHRIFT A5

616 008

21) Gesuchsnummer: 8064/71

61) Zusatz zu: 565 395

22) Anmeldungsdatum: 03.06.1971

30) Priorität(en): 05.06.1970 US 43782

24) Patent erteilt: 29.02.1980

45) Patentschrift veröffentlicht: 29.02.1980

73) Inhaber:
Polaroid Corporation, Cambridge/MA (US)

72) Erfinder:
Edwin Herbert Land, Cambridge/MA (US)

74) Vertreter:
A. Braun, Basel

54) Photographisches Aufzeichnungsmaterial.

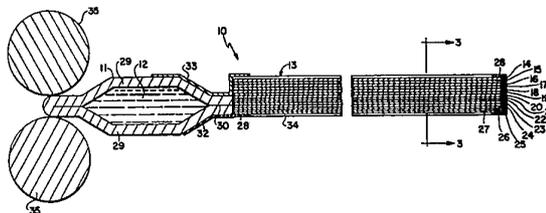
57) Das Aufzeichnungsmaterial (10) enthält der Reihe nach

- a) eine für einfallende aktinische Strahlung undurchlässige Schicht (14),
- b) eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht (16, 19, 22),
- c) eine Schicht, die eine anorganische, lichtreflektierende Pigmentdispersion (12) enthält, oder Mittel (11) zum Einbringen einer solchen Schicht,
- d) eine Bildempfangsschicht (24) und
- e) Mittel (26) zum Herabsetzen des pH-Wertes der Schicht c) während der Verarbeitung des Aufzeichnungsmaterials.

Mit der lichtempfindlichen Schicht (16, 19, 22) ist ein bilderzeugendes Material (15, 18, 21) kombiniert. Die Pigmentdispersion (12) enthält ein anorganisches lichtreflektierendes Pigment und mindestens ein optisches Filtermittel in solchen Mengen, dass die Schicht c) bei einem pH oberhalb des pKa-Wertes des Filtermittels

- 1) eine optische Transmissionsdichte $\geq 6,0$ Dichteeinheiten für einfallende Strahlung, die in Bezug auf die lichtempfindliche Schicht aktinisch ist, und
- 2) eine optische Reflexionsdichte $\leq 1,0$ Dichteeinheiten für einfallende sichtbare Strahlung aufweist. Die Mittel e) (26) setzen den pH der Schicht c) von einem pH oberhalb des pKa-Wertes auf einen pH unterhalb des pKa-Wertes des Filtermittels herab.

Das Aufzeichnungsmaterial kann nach dem Diffusionsübertragungsverfahren entwickelt werden. Dabei erhält man Bilder, insbesondere Farbbilder die sich für die reflektive Betrachtung eignen.



PATENTANSPRUCH

1. Photographisches Aufzeichnungsmaterial, enthaltend der Reihe nach eine für einfallende aktinische Strahlung undurchlässige Schicht, eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht, mit der ein bilderzeugendes Material kombiniert ist, eine Bildempfangsschicht und zwischen der Bildempfangsschicht und der lichtempfindlichen Schicht eine Schicht, die eine Dispersion eines anorganischen, lichtreflektierenden Pigmentes enthält, oder Mittel zum Einbringen einer solchen Schicht zwischen die lichtempfindliche Schicht und die Bildempfangsschicht, wobei die Pigmentdispersion ein anorganisches lichtreflektierendes Pigment und mindestens ein optisches Filtermittel in solchen Mengen enthält, dass die Schicht bei einem pH oberhalb des pKa-Wertes des optischen Filtermittels eine optische Transmissionsdichte $\geq 6,0$ Dichteeinheiten für einfallende Strahlung, die in Bezug auf die lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht aktinisch ist, und eine optische Reflexionsdichte $\leq 1,0$ Dichteeinheiten für einfallende sichtbare Strahlung aufweist, und Mittel zum Herabsetzen des pH-Wertes der die Pigmentdispersion enthaltenden Schicht von einem pH oberhalb des pKa-Wertes auf einen pH unterhalb des pKa-Wertes des optischen Filtermittels während der Verarbeitung des Aufzeichnungsmaterials.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die lichtreflektierende Pigmentdispersion vor der Entwicklung des Aufzeichnungsmaterials als Schicht zwischen der lichtempfindlichen Schicht und der Bildempfangsschicht vorliegt.

3. Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische lichtreflektierende Pigment und das optische Filtermittel in einer Behandlungsmischung enthalten sind.

4. Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es ausserdem einen durchsichtigen Träger über der Bildempfangsschicht aufweist.

5. Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mittel zum Herabsetzen des pH-Wertes der die Pigmentdispersion enthaltenden Schicht eine saure Schicht umfassen.

6. Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische lichtreflektierende Pigment Titandioxid ist.

7. Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sowohl das lichtreflektierende Pigment als auch das optische Filtermittel in alkalischer Verarbeitungsmischung praktisch nicht diffundierbar sind.

8. Aufzeichnungsmaterial nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das optische Filtermittel einen pKa-Wert ≥ 11 , vorzugsweise ≥ 12 , hat.

Das Hauptpatent bezieht sich auf ein photographisches Aufzeichnungsmaterial für Farbstoffdiffusionsverfahren, bestehend aus

a) einem Aufzeichnungsteil, der einen ersten Schichtträger mit einer oder mehreren darauf aufgebrachtten lichtempfindlichen Emulsionsschicht(en) aufweist,

b) einem Bildempfangsteil, der einen zweiten Schichtträger, der durchsichtig ist, und eine Bildempfangsschicht aufweist,

c) einem zerbrechbaren Behälter, aus dem zur Entwicklung eine darin enthaltene Entwicklerflüssigkeit schichtförmig zwischen den jeweils äussersten Schichten des Bildempfangsteils und des Aufzeichnungsteils ausgebreitet werden kann, wobei entweder in der Entwicklerflüssigkeit oder in einer Schicht zwischen der Bildempfangsschicht und der oder den lichtempfind-

lichen Emulsionsschicht(en) ein lichtreflektierender Stoff enthalten ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Entwicklerflüssigkeit oder eine oder mehrere der Schichten zwischen dem durchsichtigen Schichtträger und der oder den lichtempfindlichen Emulsionsschicht(en) eine lichtabsorbierende Substanz enthält, und dass entweder

a) die lichtabsorbierende Substanz bei einem ersten pH-Wert Licht im sichtbaren Bereich absorbiert und bei einem anderen pH-Wert kein Licht im sichtbaren Bereich mehr absorbiert oder

b) eine Schicht des Aufzeichnungsmaterials, die durch den lichtreflektierenden Stoff dem Blick entzogen wird, ein Mittel zur Verankerung der lichtabsorbierenden Substanz enthält.

Die Erfindung bezieht sich nun auf ein photographisches Aufzeichnungsmaterial, das nach dem Negativ/Positiv-Diffusionsübertragungsverfahren entwickelt werden kann und dabei Bilder, insbesondere Farbbilder, liefert, die sich für die reflektive Betrachtung (Aufsicht) eignen. Das erfindungsgemässe Aufzeichnungsmaterial enthält der Reihe nach eine für einfallende aktinische Strahlung undurchlässige Schicht, eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht, mit der ein bilderzeugendes Material kombiniert ist, eine Bildempfangsschicht und zwischen der Bildempfangsschicht und der lichtempfindlichen Schicht eine Schicht, die eine Dispersion eines anorganischen, lichtreflektierenden Pigmentes enthält, oder Mittel zum Einbringen einer solchen Schicht zwischen die lichtempfindliche Schicht und die Bildempfangsschicht, wobei die Pigmentdispersion ein anorganisches lichtreflektierendes Pigment und mindestens ein optisches Filtermittel in solchen Mengen enthält, dass die Schicht bei einem pH oberhalb des pKa-Wertes des optischen Filtermittels eine optische Transmissionsdichte $\geq 6,0$ Dichteeinheiten für einfallende Strahlung, die in Bezug auf die lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht aktinisch ist, und eine optische Reflexionsdichte $\leq 1,0$ Dichteeinheiten für einfallende sichtbare Strahlung aufweist, und Mittel zum Herabsetzen des pH-Wertes der die Pigmentdispersion enthaltenden Schicht von einem pH oberhalb des pKa-Wertes auf einen pH unterhalb des pKa-Wertes des optischen Filtermittels während der Verarbeitung des Aufzeichnungsmaterials.

Die optische Transmissionsdichte ist bekanntlich der Logarithmus des Quotienten aus einfallendem und durchgelassenem Licht. Die optische Reflexionsdichte ist bekanntlich der Logarithmus des Quotienten aus einfallendem und reflektiertem Licht.

Der Unterschied zwischen dem Aufzeichnungsmaterial nach dem Hauptpatent und dem erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterial beruht auf der Erkenntnis, dass es möglich ist, eine «synergistische» Trübung (Lichtreflexion) zu erreichen, wenn die pH-empfindliche lichtabsorbierende Substanz (das optische Filtermittel) in der gleichen Schicht vorliegt wie der lichtreflektierende Stoff (das lichtreflektierende anorganische Pigment), z. B. Titandioxid. Es handelt sich offensichtlich um einen Synergismus, da die optische Transmissionsdichte einer solchen Schicht höher ist als die Summe der Transmissionsdichten von 1) einer Schicht mit der gleichen Konzentration des optischen Filtermittels und 2) einer Schicht mit der gleichen Auftragsmenge des Pigments, wenn jedes für sich aufgetragen ist. Durch die erfindungsgemässe Massnahme erreicht man Transmissionsdichten, die weit höher liegen, als sie sich nach dem Beer'schen Gesetz ergeben würden. Es ist ausserordentlich vorteilhaft, dass man die erforderliche Trübung erhalten kann mit Hilfe einer Schicht, die Titandioxid und ein optisches Filtermittel, das für das Auge nur relativ schwach gefärbt erscheint, enthält. Dies ist auch der Grund dafür, dass bei einem pH der Schicht c) oberhalb des pKa-Wertes des Filtermittels die Reflexionsdichte unter 1,0 und die Transmissionsdichte über 6,0 liegen kann, mit anderen Worten, die Schicht des

reflektierenden Pigments so wirkt, als ob sie schwarz wäre, jedoch ein Aussehen hat, als ob sie nur schwach gefärbt wäre. Dieser Synergismus hat noch den weiteren Vorteil, dass – wenn der pH-Wert unter den pKa-Wert des Filtermittels herabgesetzt und die Farbe des Filtermittels dadurch geändert wird – die Schicht c) weiss wird, und zwar früher, als die Transmissionsdichte der Schicht c) nennenswert abnimmt. Da dieser Synergismus mit einer wesentlich geringeren Konzentration des optischen Filtermittels erreicht werden kann, als man sie üblicherweise benötigt oder zu benötigen glaubt, hat die Farbänderung einer geringen Anzahl von Molekülen des optischen Filtermittels eine weit grössere Wirkung auf die Verringerung der Reflexionsdichte (oder Farbe) als auf die Verringerung der Transmissionsdichte. Es ist daher möglich, die Schicht c) weiss erscheinen zu lassen, bevor die trübende Wirkung dieser Schicht geändert wird oder verschwindet.

Nach dem Hauptpatent und der US-PS Nr. 3 415 644 befinden sich in einem Aufzeichnungsmaterial, das sich besonders für die Herstellung von für die reflektive Betrachtung geeigneten Farbbildern durch photographische Diffusionsübertragungsentwicklung eignet, auf einem dimensionsstabilen, lichtundurchlässigen oder durchscheinenden Träger eine oder mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten, denen jeweils ein Farbbild liefernde Substanzen zugeordnet sind, die in Alkali bei einem ersten pH-Wert löslich und diffundierbar sind als Funktion des Ausmasses der punkweisen Belichtung der jeweils zugeordneten Emulsionsschichten mit einfallender aktinischer Strahlung. Die löslich gemachten, ein Farbbild liefernden Substanzen diffundieren in eine Polymerschicht, auf die eine Polymerschicht folgt, deren Azidität genügt, um eine Herabsetzung des pH-Wertes der Entwickler- oder Behandlungsmasse auf dem ersten pH-Wert zu bewirken. Bei diesem zweiten pH-Wert wird die ein Farbbild liefernde Substanz im wesentlichen nicht diffundierbar. Schliesslich folgt noch eine dimensionsstabile transparente Schicht. Nach der Belichtung mit aktinischer Strahlung kann die Entwicklung erfolgen, indem zwischen die Silberhalogenidemulsionsschicht und die Bildempfangsschicht eine alkalische Entwickler- oder Behandlungsmasse verteilt wird, die den ersten pH-Wert aufweist und ein Trübungsmittel, das einfallende Strahlung reflektiert, in einer solchen Menge enthält, dass die der Silberhalogenidemulsion zugeordnete, ein Farbbild liefernde Substanz abgeschirmt oder maskiert wird.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform weist das Aufzeichnungsmaterial einen zerstörbaren Behälter auf, der die alkalische Entwicklungs- oder Behandlungsmasse mit dem ersten pH-Wert und den lichtreflektierenden Stoff sowie die lichtabsorbierende Substanz (wie im Hauptpatent beschrieben) enthält und quer zu den Leitkanten des Aufzeichnungsmaterials so angeordnet ist, dass bei Anwendung von Druck der Behälter zerstört wird und die Masse gleichmässig zwischen den einander zugewandten Oberflächen der Bildempfangsschicht und der nächstliegenden Silberhalogenidemulsionsschicht verteilt wird.

Die zwischen der Bildempfangsschicht und der Silberhalogenidemulsion verteilte flüssige Entwicklungs- oder Behandlungsmasse durchdringt die Silberhalogenidemulsionsschichten und leitet die Entwicklung der darin infolge der Belichtung enthaltenen latenten Bilder ein. Infolge der Entwicklung der latenten Bilder werden die Farbbilder liefernden Substanzen, die den Silberhalogenidemulsionsschichten zugeordnet sind, jeweils als Funktion des Ausmasses der punkweisen Belichtung der betreffenden Silberhalogenidemulsionsschicht unbeweglich gemacht. Auf diese Weise erhält man eine bildgerechte Verteilung von beweglichen Farbbilder liefernden Substanzen, die durch Diffusion auf die Bildempfangsschicht übertragen werden kann, wodurch das gewünschte Übertragungsfarbbild erzeugt wird. Nachdem die Erzeugung des Farbbilds in der Bild-

empfangsschicht im wesentlichen erfolgt ist, wird eine ausreichender Teil der Ionen der alkalischen Entwickler- oder Behandlungsmasse durch Diffusion in eine neutralisierende Polymerschicht übertragen, wodurch die Alkalinität des Aufzeichnungsmaterials auf den zweiten pH-Wert herabgesetzt wird, bei dem die Farbbilder liefernde Substanz im wesentlichen nicht diffundierbar ist. Dadurch wird eine weitere Übertragung von Farbbilder liefernder Substanz im wesentlichen unterbunden. Die neutralisierende Polymerschicht kann gewünschtenfalls zwischen dem dimensionsstabilen lichtundurchlässigen Träger und der nächsten wesentlichen Schicht, z. B. der nächsten Silberhalogenid und zugeordnete Farbbilder liefernde Substanz enthaltenden Komponente, angeordnet sein. Man kann eine teilchenförmige, an sich bekannte polymere Säure zur Veränderung des pH-Wertes anwenden (siehe BE-PS Nr. 754 193).

Das erhaltene Übertragungsfarbbild wird wie ein Aufzeichnungsmaterial durch die dimensionsstabile, transparente Schicht gegen den Hintergrund betrachtet, der von dem in der zwischen dem Bildempfangsmaterial und der nächstliegenden Silberhalogenidemulsionsschicht befindlichen Entwicklermasse verteilten lichtreflektierenden Stoff gebildet wird. Die so gebildete lichtreflektierende Schicht maskiert wirksam die restliche Farbbilder liefernde Substanz, die in der zugeordneten Silberhalogenidemulsionsschicht nach der Entwicklung zurückbleibt. Der lichtreflektierende Stoff des Aufzeichnungsmaterials kann gegebenenfalls anfänglich als vorgeformte, für die Entwicklermasse durchlässige Schicht zwischen der Bildempfangsschicht und der nächstliegenden Silberhalogenidemulsionsschicht angeordnet sein, und zwar in einer Konzentration, die vor der Belichtung nicht ausreicht, um den Durchlass von belichtender aktinischer Strahlung zu verhindern, die aber nach der Entwicklung so viel Reflexionsvermögen ergibt, dass die restliche Farbbilder liefernde Substanz innerhalb der Silberhalogenidemulsionsschichten des Aufzeichnungsmaterials abgeschirmt wird.

Für vorliegende Erfindung sind Filmeinheiten nach dem Hauptpatent sowie den US-PS Nr. 3 415 644 und Nr. 3 573 043 besonders geeignet. Diese umfassen im wesentlichen ein mehrteiliges lichtempfindliches Element, das eine Vielzahl von Schichten aufweist. Der Reihe nach sind dies a) ein dimensionsstabiler, für einfallende aktinische Strahlung undurchlässiger Träger, b) eine oder mehrere lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten mit zugeordneten bilderzeugenden Materialien, die unter der Einwirkung der Entwicklungs- oder Behandlungsmasse als Funktion des Ausmasses der punkweisen Belichtung des Silberhalogenids mit einfallender aktinischer Strahlung diffundierbar sind, c) eine Bildempfangsschicht, in die das bilderzeugende Material diffundiert, d) Mittel zum Einbringen einer Dispersion eines anorganischen reflektierenden Pigments, die mindestens ein optisches Filtermittel enthält, zwischen die Silberhalogenidemulsionsschichten und die Bildempfangsschicht und e) Mittel zur Änderung des pH-Wertes der Filmeinheit.

Es wurde nun unerwarteterweise gefunden, dass es möglich ist, eine verbesserte Filmeinheit mit in etwa dem gleichen Aufbau wie oben, die nach der Belichtung in Gegenwart von aktinischem Licht entwickelt werden kann, herzustellen, wenn man als lichtreflektierenden Stoff, der nach der Belichtung zwischen der Bildempfangsschicht und der nächstliegenden Silberhalogenidemulsionsschicht vorliegt, eine Dispersion eines anorganischen lichtreflektierenden Pigments verwendet, die in Form einer Schicht zwischen der Bildempfangsschicht und der nächstliegenden Silberhalogenidemulsionsschicht angeordnet ist; dabei enthält die Dispersion das Pigment in einer Konzentration, die an sich unzureichend ist, um bei einem pH-Wert über dem pKa-Wert des optischen Filtermittels wirksam den Durchlass von aktinischer Strahlung durch diese Schicht zur

Silberhalogenidemulsionsschicht zu verhindern, sowie mindestens ein optisches Filtermittel in einer Konzentration, die an sich ebenfalls nicht ausreicht, um den Durchlass von aktinischer Strahlung zu verhindern, wobei die Konzentrationen von einzelnen und additiv nicht genügen, um den Durchlass von einfallender aktinischer Strahlung zu verhindern, aber im Gemisch synergistisch den Durchlass von aktinischer Strahlung verhindern.

Erfindungsgemäss kann das optische Filtermittel in einer Konzentration angewandt werden, die 1) für sich allein oder theoretisch in Kombination mit dem anorganischen lichtreflektierenden Pigment gemäss dem Beer'schen Gesetz ($D_T = \epsilon \cdot C \cdot l$, worin D_T die Transmissionsdichte, ϵ der Extinktionskoeffizient des optischen Filtermittels, C die Konzentration des Filtermittels und l der Strahlenweg ist) nicht die erforderliche Transmissionsdichte ergibt, aber empirisch in Kombination mit dem Pigment den Durchlass von für die Silberhalogenidemulsionsschichten aktinischer Strahlung, die durch die Dispersionschicht auffällt, während der Entwicklung in Gegenwart von aktinischer Strahlung wirksam verhindert, und 2) so gering ist, dass die Transferbilderzeugung gegen den Hintergrund, der durch das reflektierende Pigment gebildet wird, im wesentlichen sofort betrachtet werden kann. Diese wirksame minimale Filtermittelkonzentration erleichtert besonders die Beschleunigung des «Aufklarens» infolge des Unsichtbarwerdens des Filtermittels durch Herabsetzung des pH-Wertes der Umgebung von einem Wert über auf einen Wert unter dem pKa-Wert des Filtermittels.

Es zeigte sich, dass sich das erfindungsgemässe Aufzeichnungsmaterial besonders eignet 1) für die Entwicklung in Gegenwart von aktinischer Strahlung, weil die Silberhalogenidemulsionsschichten an den Oberflächen, von denen aus die Belichtung erfolgt, durch das Vorhandensein der Pigmentdispersion gegen Belichtung geschützt sind, und 2) für die gleichzeitige Betrachtung des Übertragungsbildes in der Bildempfangsschicht wegen der geringen Reflexionsdichte der das lichtreflektierende Pigment enthaltenden Schicht nach der Belichtung der Silberhalogenidemulsionsschicht und der in situ-Bildung der Pigmentschicht. Erfindungsgemäss ist also die im wesentlichen augenblickliche Betrachtung der Übertragungsbilderzeugung gegen einen Hintergrund in Form der das reflektierende Pigment enthaltenden Schicht mit minimaler Verunreinigung möglich; die minimale Verunreinigung ergibt sich durch die geringe Konzentration des im wesentlichen maskierten reflektierenden Pigmentes, die, wie jetzt festgestellt wurde, zur Verhinderung des Durchlasses von Schleierbildung hervorruferender aktinischer Strahlung durch die reflektierende Schicht und damit zum Schutz der Silberhalogenidemulsionsschicht während des Übertragungsvorgangs genügt. Die «de minimus»-Konzentration des optischen Filtermittels, die unerwarteterweise wirksam den Durchlass von Licht zu verhindern vermag, wenn das Filtermittel in inniger Beziehung und Dispersion mit dem reflektierenden Pigment vorliegt, optimiert die Beseitigung der minimalen Reflektivitätsverunreinigung, die unter diesen Umständen von dem Filtermittel herrührt, bei Herabsetzung des pH-Wertes der Umgebung von dem Wert, bei dem das optische Filtermittel Strahlung absorbiert, auf den Wert, bei dem das Filtermittel im wesentlichen optisch unwirksam ist.

Mehrfarbige Bilder können erhalten werden, wenn man auf verschiedene Weise farbbilderzeugende Komponenten in Diffusions-Übertragungsverfahren verwendet. Nach einer derartigen Methode erhält man ein mehrfarbiges Übertragungsbild mit Hilfe von z. B. Entwicklerfarbstoffen als farbbilderzeugendes Material, indem man ein mehrschichtiges lichtempfindliches Element (siehe z. B. US-PS Nr. 3 415 644) anwendet, in dem mindestens 2 selektiv sensibilisierte lichtempfindliche Teilschichten auf einem einzigen Filmträger gleichzeitig und ohne Trennung entwickelt werden und die Diffusion auf eine einzige

gemeinsame Bildempfangsschicht erfolgt. Geeignete Anordnungen dieser Art umfassen einen Träger mit einer rotsensibilisierten Silberhalogenid-Emulsionsschicht, einer grünsensibilisierten Silberhalogenid-Emulsionsschicht und einer blausensibilisierten Silberhalogenid-Emulsionsschicht, denen jeweils ein Blaugrün-Entwicklerfarbstoff, ein Purpur-Entwicklerfarbstoff und ein Gelb-Entwicklerfarbstoff zugeordnet sind. Die Entwicklerfarbstoffe können in den Silberhalogenidemulsionsschichten z. B. in Form von Teilchen vorliegen, oder man kann sie in Form einer Schicht hinter der entsprechenden Silberhalogenidemulsionsschicht vorsehen. Jedes Paar von Silberhalogenidemulsionsschicht und zugeordneter Entwicklerfarbstoffschicht wird gegebenenfalls durch geeignete Zwischenschichten, z. B. eine Schicht aus Gelatine oder Polyvinylalkohol von anderen Paaren getrennt. In manchen Fällen kann es wünschenswert sein, ein Gelbfilter vor der grüneempfindlichen Emulsion vorzusehen. Ein solches Gelbfilter kann in einer Zwischenschicht angeordnet werden. Gewünschtenfalls kann jedoch ein Gelb-Entwicklerfarbstoff mit geeigneten Spektraleigenschaften verwendet werden, der in einem solchen Zustand vorliegt, dass er auch als Gelbfilter wirkt. In solchen Fällen sind getrennte Gelbfilterschichten nicht erforderlich.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterials eignet sich speziell für die Herstellung von mehrfarbigen Übertragungsbildern; das Aufzeichnungsmaterial umfasst auf einem dimensionsstabilen lichtundurchlässigen Träger mindestens 2 selektiv sensibilisierte Silberhalogenidemulsionsschichten mit zugeordneten farbbilderzeugenden Materialien vorbestimmter Farbe, z. B. Entwicklerfarbstoffen des oben erläuterten Typs, die in Entwicklungs- oder Behandlungsmassen als Funktion des Ausmasses der punkweisen Belichtung der zugeordneten Silberhalogenidemulsionsschichten löslich und diffundierbar sind, eine Polymer-schicht, die durch das farbbilderzeugende Material anfärbbar ist, sowie eine dimensionsstabile transparente Schicht.

Im Hinblick auf die Tatsache, dass die bevorzugten farbbilderzeugenden Materialien - wie oben erwähnt - Farbstoffe aufweisen, die Silberhalogenid zu entwickeln vermögen, wird die Erfindung der Einfachheit und Klarheit halber im weiteren anhand derartiger Farbstoffe näher erläutert, ohne dass damit die Erfindung auf diese beispielhaft genannten Farbstoffe beschränkt sein soll. Darüber hinaus wird auch der Aufbau eines Aufzeichnungsmaterials im Detail angegeben, wobei die zuletzt erwähnte Ausführungsform angewandt wird, ohne dass damit eine Beschränkung des Erfindungsgegenstandes auf derartig aufgebaute Aufzeichnungsmaterialien beabsichtigt ist.

Entwicklerfarbstoffe sind, wie oben erwähnt, Substanzen, die im gleichen Molekül sowohl das chromophore System eines Farbstoffs als auch eine Silberhalogenid entwickelnde funktionelle Gruppe enthalten. Unter einer «Silberhalogenid entwickelnden funktionellen Gruppe» ist eine Gruppierung zu verstehen, die belichtetes Silberhalogenid zu entwickeln vermag; vorzugsweise handelt es sich um eine Hydrochinonylgruppe. Weitere geeignete Gruppierungen sind o-Dihydroxyphenylgruppen sowie o- oder p-Aminohydroxyphenylgruppen. Im allgemeinen enthält die Gruppierung eine benzoide entwickelnde Gruppe, das heisst eine aromatische entwickelnde Gruppe, die bei der Oxidation chinoide Substanzen oder Chinone liefert.

Die Entwicklerfarbstoffe werden vorzugsweise im Hinblick auf ihre Fähigkeit ausgewählt, für die subtraktive Farbphotographie brauchbare Farben zu erzeugen, das heisst - wie oben erwähnt - Blaugrün, Purpur und Gelb. Die Entwicklerfarbstoffe können sich in den entsprechenden Silberhalogenidemulsionen oder gemäss einer bevorzugten Ausführungsform in einer getrennten Schicht hinter der entsprechenden Silberhalogenidemulsionsschicht befinden. Diese Entwicklerfarbstoffe können beispielsweise in einer Schicht hinter der entsprechenden Silberhalogenidemulsionsschicht enthalten sein und aufge-

bracht werden mit Hilfe einer Lösung, die etwa 0,5 bis 8 Gew.-% Entwicklerfarbstoff in einem filmbildenden natürlichen oder synthetischen Polymer, wie Gelatine, Polyvinylalkohol und dergleichen, das für die zur Diffusionsübertragung verwendete flüssige Entwickler- oder Behandlungsmasse durchlässig ist, verteilt enthält.

Die das für mehrere Farben lichtempfindliche Laminat bildenden Silberhalogenidemulsions-Teilschichten haben vorzugsweise eine überwiegende spektrale Empfindlichkeit für getrennte Bereiche des Spektrums, wobei jeder Teilschicht ein Farbstoff zugeordnet ist, der als Silberhalogenid-Entwickler wirkt und vorzugsweise in der reduzierten Form nur bei einem ersten pH-Wert im wesentlichen löslich ist und der nach der Entwicklung einen spektralen Absorptionsbereich aufweist, der im wesentlichen komplementär zu dem Bereich der überwiegenden Empfindlichkeit der zugeordneten Emulsionsteilschicht ist.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind jede Silberhalogenidemulsions-Teilschicht und der ihr zugeordnete Farbstoff von den restlichen Teilschichten und den diesen zugeordneten Farbstoffen durch getrennte, für alkalische Lösungen durchlässige polymere Zwischenschichten getrennt.

Bei dieser bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Silberhalogenidemulsions-Teilschicht lichtempfindliches Silberhalogenid, das in Gelatine dispergiert ist, und hat eine Schichtdicke von etwa 0,6 bis 6 μm ; ist der Farbstoff dispergiert in einer wässrigen alkalischen Lösung eines polymeren Bindemittels, vorzugsweise Gelatine, und liegt als getrennte Schicht von etwa 1 bis 7 μm Dicke vor; sind die für alkalische Lösungen durchlässigen polymeren Zwischenschichten, vorzugsweise aus Gelatine, etwa 1 bis 5 μm dick; ist die anfärbbare polymere Schicht durchsichtig und hat eine Dicke von etwa 6,3 bis 10 μm (0,25 bis 0,4 mil); und sind die dimensionsstabilen lichtundurchlässigen und transparenten Schichten für alkalische Lösungen undurchlässig, für die Dämpfe der Entwicklermasse durchlässig und haben eine Dicke von etwa 50 bis 152 μm (2 bis 6 mil). Es wird darauf hingewiesen, dass die oben genannten relativen Dimensionen der einzelnen Schichten je nach Bedarf abgeändert werden können.

Bei der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterials für die Herstellung von mehrfarbigen Übertragungsbildern können die Kombinationen von Silberhalogenidemulsion und zugeordnetem Entwicklerfarbstoff des lichtempfindlichen Aufzeichnungsmaterials als sogenannte «Tripack» vorliegen, der üblicherweise eine rottempfindliche Emulsion in Kombination mit einem blaugrünen Farbstoff auf einem dimensionsstabilen lichtundurchlässigen Träger, eine blauempfindliche Emulsion in Kombination mit einem gelben Farbstoff im grössten Abstand von dem Träger und eine grünempfindliche Emulsion in Kombination mit einem Purpurfarbstoff zwischen den beiden obigen Kombinationen enthält; jedoch ist diese Reihenfolge nicht zwingend.

Das erfindungsgemässe Aufzeichnungsmaterial wird nun anhand der Zeichnung noch weiter erläutert, wobei gleiche Komponenten in allen Figuren mit gleichen Bezugsziffern bezeichnet sind.

Fig. 1 ist eine perspektivische Darstellung eines erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterials.

Die Fig. 2, 4 und 6 sind schematische vergrösserte Schnittdarstellungen des Aufzeichnungsmaterials von Fig. 1 entlang der Linie 2-2, um die Anordnung der einzelnen Elemente während der dargestellten 3 Stufen der Durchführung eines Diffusionsübertragungsprozesses zwecks Herstellung eines mehrfarbigen Übertragungsbildes zu zeigen. Die Dicke der einzelnen Materialien ist nicht massstabgerecht, sondern vergrössert dargestellt. Fig. 2 zeigt die Situation bei der Belichtung, Fig. 4 die Situation bei der Entwicklung und Fig. 6 das Verfahrensprodukt.

Die Fig. 3, 5 und 7 sind schematische, weiter vergrösserte Schnittdarstellungen des Aufzeichnungsmaterials von Fig. 2, 4 bzw. 6 entlang der Linien 3-3 bzw. 5-5 bzw. 7-7.

Die Fig. 8, 9 und 10 zeigen die Kurven der spektralen Absorptionseigenschaften von einzelnen, erfindungsgemäss verwendeten pH-empfindlichen optischen Filtermitteln, wobei die optische Reflexionsdichte gegen die Wellenlänge in nm aufgetragen ist, in bestimmten Zeitintervallen während der Durchführung des Diffusionsübertragungsverfahrens.

Fig. 11 ist eine weitere Kurve, in der für die Filtermittel aus den Fig. 8, 9 und 10 die optische Reflexionsdichte bei ihren Werten für λ_{max} gegen die Entwicklungszeit aufgetragen ist, wobei sich die Kurve A auf das Filtermittel von Fig. 8, die Kurve B auf das Filtermittel von Fig. 9 und die Kurve C auf das Filtermittel von Fig. 10 bezieht.

In Fig. 1 ist perspektivisch ein erfindungsgemässes Aufzeichnungsmaterial 10 (im folgenden als Filmeinheit bezeichnet) dargestellt, dessen schematische Schnittdarstellungen entlang der Schnittlinien 2-2 bzw. 3-3 bzw. 5-5 bzw. 7-7 in den Fig. 2 bis 7 erläutert sind. Die Filmeinheit 10 enthält einen zerstörbaren Behälter 11, der vor der Entwicklung die wässrige Entwicklungs- oder Behandlungsmasse 12 enthält, sowie ein lichtempfindliches Laminat 13, das der Reihe nach eine dimensionsstabile lichtundurchlässige Schicht 14, die vorzugsweise eine für aktinische Strahlung undurchlässige flexible Folie ist, eine Blaugrün-Entwicklerfarbstoffschicht 15, eine rottempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht 16, eine Zwischenschicht 17, eine Purpur-Entwicklerfarbstoffschicht 18, eine grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht 19, eine Zwischenschicht 20, eine Gelb-Entwicklerfarbstoffschicht 21, eine blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht 22, eine Hilfsschicht 23, die ein zusätzliches Silberhalogenid entwickelndes Mittel enthalten kann, eine Bildempfangsschicht 24, eine Abstandsschicht 25, eine neutralisierende Schicht 26 und eine dimensionsstabile transparente Schicht 27, vorzugsweise eine aktinische Strahlung durchlassende flexible Folie.

Der strukturelle Zusammenhalt des Laminats 13 kann mindestens teilweise durch das Haftvermögen zwischen den einzelnen Schichten aufrechterhalten werden, doch sollte das Haftvermögen an einer Grenzfläche zwischen der Bildempfangsschicht 24 und der nächstliegenden Silberhalogenidemulsionsschicht, z. B. der Schicht 24 und der Hilfsschicht 23 (Fig. 2 bis 7), geringer sein als dasjenige an der Grenzfläche zwischen den restlichen Schichten des Laminats, um die Verteilung der Entwicklerlösung 12 zwischen der Bildempfangsschicht 24 und der nächstliegenden Silberhalogenidemulsionsschicht zu erleichtern. Der Zusammenhalt des Laminats kann auch ganz oder teilweise durch verbindende Mittel verbessert oder hervorgerufen werden, die sich z. B. um die Ränder des Laminats 13 herum befinden und die Schichten des Laminats intakt halten, ausgenommen an der Grenzfläche zwischen den Schichten 23 und 24 während der Verteilung der Entwicklermasse 12 zwischen diesen Schichten. Wie aus den Figuren hervorgeht, kann es sich bei den verbindenden Mitteln um bei Druckerzeugung klebende Klebstreifen 28 handeln, die die Laminatschichten an ihren Rändern befestigen und/oder zusammenhalten. Der Klebstreifen 28 hält auch nach der Einwirkung von Druck auf den Behälter 11 und der Verteilung von dessen Inhalt zwischen den beiden Schichten die Entwicklerlösung 12 zwischen der Bildempfangsschicht 24 und der nächstliegenden Silberhalogenidemulsionsschicht. Unter diesen Umständen verhindert der Klebstreifen 28 auch wirksam den Austritt von flüssiger Entwicklermasse aus dem Laminat der Filmeinheit, und zwar während und nach der Entwicklung.

Zerstörbare Behälter 11 können in üblicher Weise ausgeführt werden (US-PS Nr. 2 543 181, 2 634 886, 3 653 732, 2 723 051, 3 056 492, 3 056 491, 3 152 515 und dergleichen). Im allgemeinen weisen derartige Behälter rechteckige Stücke von

flüssigkeits- und luftundurchlässigem Folienmaterial auf, die der Länge nach unter Bildung von zwei Wänden 29 gefaltet und miteinander versiegelt sind, wobei ein Hohlraum entsteht, der die Entwicklermasse 12 aufnimmt. Die Schweissnaht 30 wird schwächer gemacht als die Schweissnaht 31, so dass sie bei Einwirkung von Druck auf die Wände 29 zerstört wird und den Inhalt des Behälters freigibt.

Wie aus den Fig. 1, 2 und 3 entnommen werden kann, ist der Behälter 11 fixiert und erstreckt sich quer zu der Leitkante des lichtempfindlichen Laminats 13, so dass die Entleerung des Inhalts 12 zwischen die Bildempfangsschicht 24 und die nächstliegende Schicht bei Anwendung von Druck auf den Behälter 11 in nur einer Richtung erfolgt. Nach der Fig. 2 ist der Behälter 11 so quer zu der Leitkante des Laminats 13 angeordnet, dass sein längsversiegelter Rand 30 gegen die Grenzfläche zwischen der Bildempfangsschicht 24 und der Hilfsschicht 23 gerichtet ist. Nach Fig. 1, 2 und 4 ist der Behälter 11 mit Hilfe von Verlängerungsstücken 32 des Klebstreifens 28, die sich über einen Teil einer der Behälterwände 29 erstrecken, in Kombination mit einem weiteren Halteorgan, wie einem Klebstreifen 33, der sich über einen Teil der Oberfläche des Laminats 13 erstreckt, der im allgemeinen die gleiche Fläche hat wie der vom Klebstreifen 28 bedeckte Teil, an dem Laminat 13 fixiert.

Nach Fig. 6 hat das Verlängerungsstück 32 des Klebstreifens 28 vorzugsweise solche Abmessungen, dass nach z. B. manueller Abtrennung des Behälters 11 und des Klebstreifens 33 nach Verteilen der Entwicklermasse 12 von der restlichen Filmeinheit 10 das Verlängerungsstück 32 über den Rand des Laminats 13, der vorher von dem Klebstreifen 33 bedeckt war, gefaltet werden kann, um den Zusammenhalt des Laminats z. B. während den bei Lagerung und Anwendung der entwickelten Filmeinheit unvermeidlichen Biegebeanspruchungen aufrechtzuerhalten und eine geeignete Maske oder einen geeigneten Rahmen für die Betrachtung des Übertragungsbildes durch den Bildausschnitt der transparenten Schicht 27 zu bilden.

In dem Behälter befindet sich eine wässrige alkalische Lösung mit einem pH-Wert und einer Lösungsmittelkonzentration, bei der die Entwicklerfarbstoffe löslich und diffundierbar sind. Die Lösung enthält ein lichtreflektierendes anorganisches Pigment und mindestens ein optisches Filtermittel bei einem pH-Wert über dem pK_a-Wert des Filtermittels in einer Menge, die genügt, damit nach der Verteilung eine Schicht entsteht, die eine optische Transmissionsdichte $\geq 6,0$ und eine optische Reflexionsdichte $\leq 1,0$ hat, so dass sie die Belichtung der lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten 16, 19 und 22 durch die während der Entwicklung in Gegenwart von aktinischer Strahlung auf die dimensionsstabile transparente Schicht 27 auffallende aktinische Strahlung verhindert und die augenblickliche Betrachtung der Farbbilderzeugung in der Bildempfangsschicht 24 während und nach der Übertragung ermöglicht. Die Entwicklung der Filmeinheit kann somit nach Verteilung der Entwicklerlösung in Gegenwart von aktinischer Strahlung stattfinden, weil die Silberhalogenid-Emulsionsschichten des Laminats gegen einfallende Strahlung genügend geschützt sind, und zwar auf der einen Hauptfläche durch die lichtundurchlässige Behandlungs- oder Entwicklungsmasse und auf der anderen Hauptfläche durch die dimensionsstabile lichtundurchlässige Schicht. Wenn die oben erwähnten Klebstreifen ebenfalls lichtundurchlässig sind, so wird auch der Einfall von aktinischer Strahlung auf die Emulsionsschicht(en) von den Rändern her verhindert.

Das reflektierende Pigment wird zweckmässig so ausgewählt, dass es einen Hintergrund liefert, der sich für die Betrachtung des Entwicklerfarbstoff-Übertragungsbildes eignet, das in der anfärbbaren Polymerschicht gebildet wird. Im allgemeinen kann zwar im wesentlichen jedes beliebige reflektierende Pigment verwendet werden, bevorzugt wird jedoch ein Pigment, das die Farbabstimmung des Übertragungsbildes

des nicht nachteilig beeinflusst, insbesondere ein Pigment, das gefällig aussieht und keine Hintergrundverfärbung («background noise signal») ergibt, die den Informationsgehalt des Bildes verschlechtert oder verringert. Besonders geeignet sind diejenigen reflektierenden Pigmente, die einen weissen Hintergrund für die Betrachtung des Übertragungsbildes ergeben, insbesondere diejenigen, die man herkömmlicherweise als Hintergrund für photographische Abzüge anwendet, speziell Pigmente, die die für die Reflexion von einfallender Strahlung erwünschten optischen Eigenschaften haben.

In dem erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterial kann man als reflektierende Pigmente beispielsweise Bariumsulfat, Zinksulfid, Titandioxid, Bariumstearat, Silberschuppen, Silicate, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Zirkoniumacetylacetat, Natriumzirkoniumsulfat, Kaolin oder Glimmer verwenden. Wegen seiner besonders hohen Reflexionswirkung ist Titandioxid ein besonders geeignetes reflektierendes Pigment.

In Ausführungsformen des erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterials, bei denen die Dispersion als vorgeformte Schicht zwischen der Bildempfangsschicht und der nächstliegenden Silberhalogenidemulsionsschicht vorliegt, ist die Pigmentschicht vorzugsweise so transparent, dass die für die Belichtung angewandte Strahlung durch die Pigmentschicht durchtreten kann; sie kann in diesem Fall als reflektierendes Pigment Titandioxid enthalten, das, wenn es vor der Belichtung von Anfang an in der Filmeinheit vorhanden ist, eine Korngrößenverteilung von durchschnittlich $\leq 0,2 \mu\text{m}$ Durchmesser, vorzugsweise $\leq 0,05 \mu\text{m}$ aufweist. Diese bevorzugten Materialien agglomerieren sich bei Berührung mit der wässrigen alkalischen Behandlungs- oder Entwicklungsmasse vorzugsweise zu Teilchen mit einem Durchmesser von über etwa $0,2 \mu\text{m}$ und werden in der Regel in einer Menge von etwa 21,5 bis 107,5 mg/dm² (200 bis 1000 mg/sq.ft.) aufgetragen. In diesem Falle liegt das reflektierende Pigment in einer Menge vor, die nicht genügt, um die Belichtung der Emulsionsschichten durch auf die dimensionsstabile transparente Schicht der Filmeinheit einfallendes aktinisches Licht zu verhindern, die jedoch genügt, um nach der Entwicklung den Silberhalogenidemulsionsschichten zugeordneten Entwicklerfarbstoff von dem Übertragungsbild abzusichern. Bei einer bevorzugten Ausführungsform derartiger Filmeinheiten hat das Pigment, wie Titandioxid, anfänglich eine relativ geringe Korngrösse, so dass während der Belichtung eine unerwartet hohe Durchlässigkeit für Strahlung durch die reflektierende Schicht erzielt wird, während nach der Berührung mit einer alkalischen Behandlungs- oder Entwicklungsmasse und der Agglomeration der Pigmentteilchen ein hohes Lichtreflexionsvermögen und eine gute Maskierwirkung vorhanden sind.

Als reflektierende Pigmente werden im allgemeinen diejenigen verwendet, die in der betreffenden Masse während und nach der photographischen Verarbeitung im wesentlichen unbeweglich bleiben, insbesondere diejenigen, die in der Schicht, in der sie enthalten sind, Dispersionen von unlöslichen und nicht diffundierbaren anorganischen Pigmenten bilden.

Gewünschtenfalls kann das reflektierende Pigment somit ganz oder teilweise in einer polymeren Grundmasse, die für die Entwicklungs- oder Behandlungsmasse durchlässig ist, wie z. B. Gelatine und/oder beliebige andere polymere Grundmassen dieses Typs, wie sie in der Beschreibung als geeignetes Bindemittel bezeichnet sind, aber auch in einer oder mehreren Schichten der Filmeinheit, die voneinander getrennt sein oder aneinander angrenzen können und sich zwischen der Bildempfangsschicht und der nächstliegenden Silberhalogenidemulsionsschicht befinden, verteilt sein, sofern diese Verteilung und Konzentration die oben erwähnte Maskierungswirkung nach der Entwicklung hervorruft. Das reflektierende Pigment kann jedoch am Ende auch ganz oder teilweise in dem Rest der Behandlungs- oder Entwicklungsmasse vorliegen, der sich zwi-

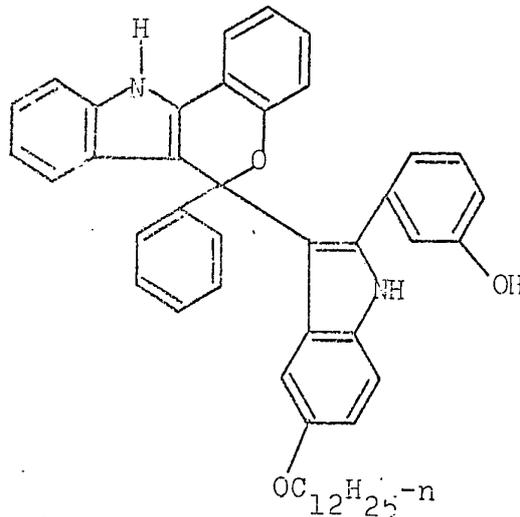
schen der Bildempfangsschicht und den nächstliegenden Silberhalogenidemulsionsteilschichten mit dem zugeordneten farbbilderzeugenden Material befinden.

Als optisches Filtermittel wird zweckmässig eine Substanz gewählt, die bei einem pH oberhalb ihres pKa-Wertes maximale Spektralabsorption von Strahlung bei den Wellenlängen zeigt, für die die lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten(en) der Filmeinheit sensibilisiert ist bzw. sind, und die innerhalb der Pigmentdispersion im wesentlichen unbeweglich oder undiffundierbar sind, während sie ihre Wirksamkeit als Strahlungsfiler ausüben, um die optische Wirkung der Dispersion als Strahlungsfilereinheit aufrechtzuerhalten und zu verbessern und um ihre Diffusion in die und ihre örtliche Anreicherung in der Bildempfangsschicht zu verhindern, wodurch die Wirksamkeit der Pigmentdispersion als Hintergrund, gegen den die Bilderzeugung augenblicklich betrachtet werden kann, während der Anfangsstufen der Diffusions-Übertragungsentwicklung der Filmeinheit vermindert würde, indem das Filtermittel die von der Dispersion reflektierte sichtbare Strahlung absorbiert, ehe der pH-Wert der Umgebung unter den pKa-Wert des Filtermittels herabgesetzt wird. Entsprechend dem spektralen Empfindlichkeitsbereich der zugeordneten Silberhalogenidemulsionsschicht(en) kann das optische Filtermittel

einen oder mehrere Filterfarbstoffe aufweisen, deren Absorption zu diesen Silberhalogenidemulsionsschichten komplementär ist, um einen wirksamen Schutz gegen physikalische Schleierbildung bewirkende Strahlung während der Entwicklung zu bieten. Berücksichtigt man, dass die Absorption des Filtermittels infolge Verunreinigung des reflektierenden Pigmenthintergrunds die Bildbetrachtungseigenschaften beeinträchtigt, so erweist es sich als besonders günstig, wenn die gewählten Filtermittel ihre stärkste spektrale Absorption bei dem pH-Wert, bei dem Entwicklung stattfindet, und ihre geringste Absorption bei einem pH-Wert unter demjenigen, der sich bei der Übertragungsbilderzeugung ergibt, aufweisen. Demzufolge wählt man zweckmässig ein oder mehrere optische Filtermittel, deren pKa-Wert unter dem pH-Wert bei der Entwicklung, jedoch über dem pH-Wert nach der Übertragungsbilderzeugung liegt und die sich für die Verwendung in der Mindestkonzentration eignen, die erforderlich ist, um eine optische Transmissionsdichte $\geq 6,0$ bei Wellenlängen, bei denen die Silberhalogenidemulsion maximal empfindlich ist, und auf keinen Fall eine Reflektionsdichte $\leq 1,0$ bei diesen Wellenlängen zu erhalten.

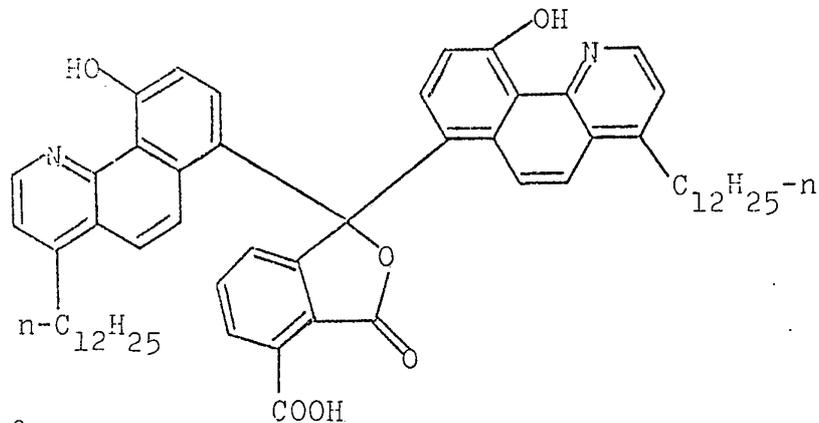
Als Beispiele für erfindungsgemäss verwendbare pH-empfindliche optische Filtermittel können die folgenden genannt werden.

(1)



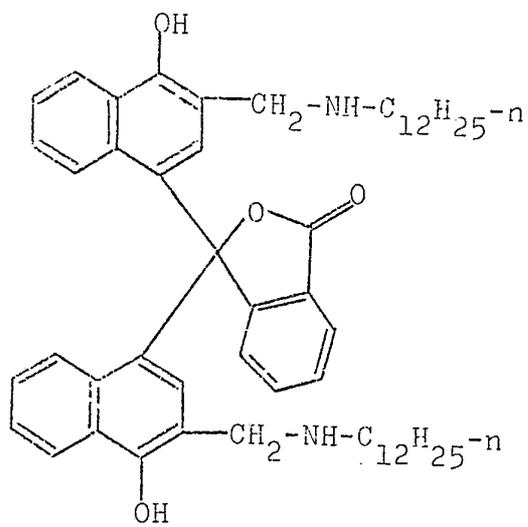
pKa = 13,8

(2)



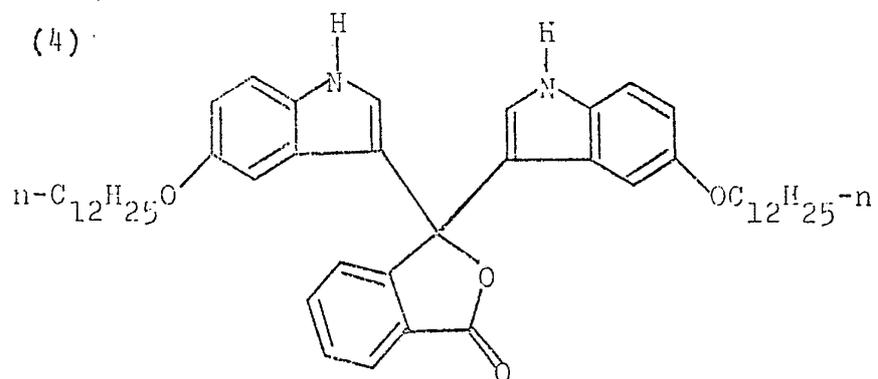
pKa = 13,8

(3)

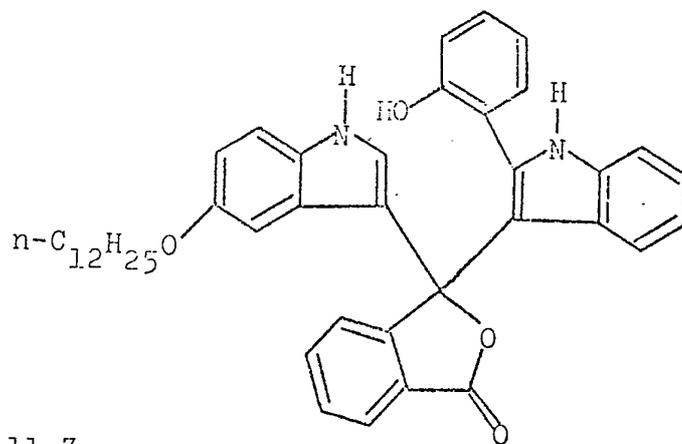


pK ~ 7

(4)

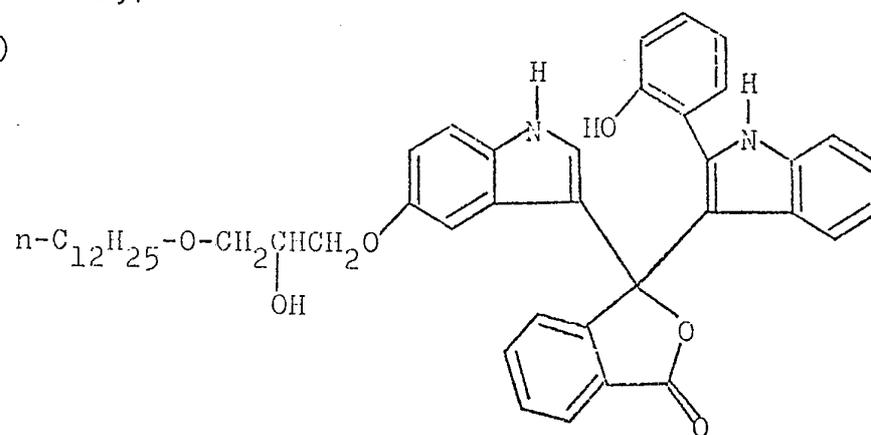


(5)



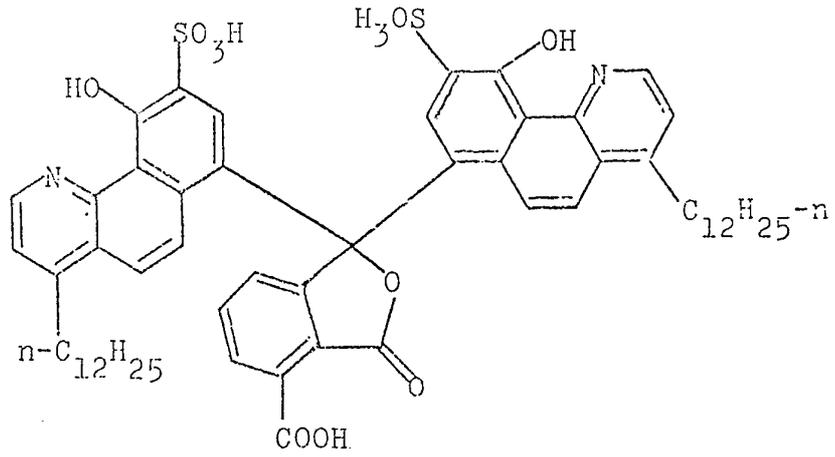
pKa = 11,7

(6)



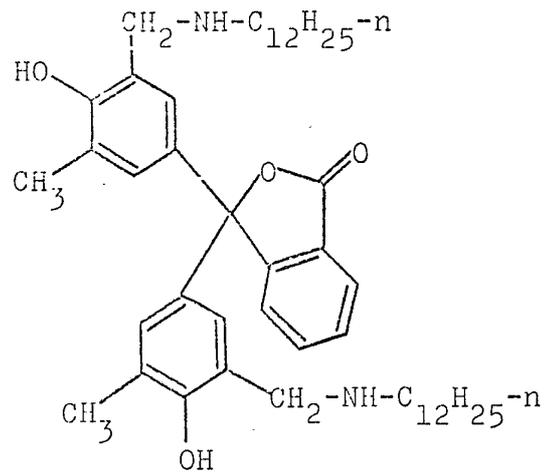
pKa = 11,7

(7)

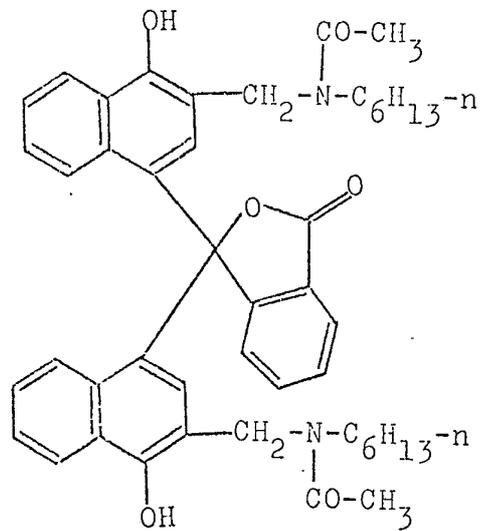


pKa = 13,9

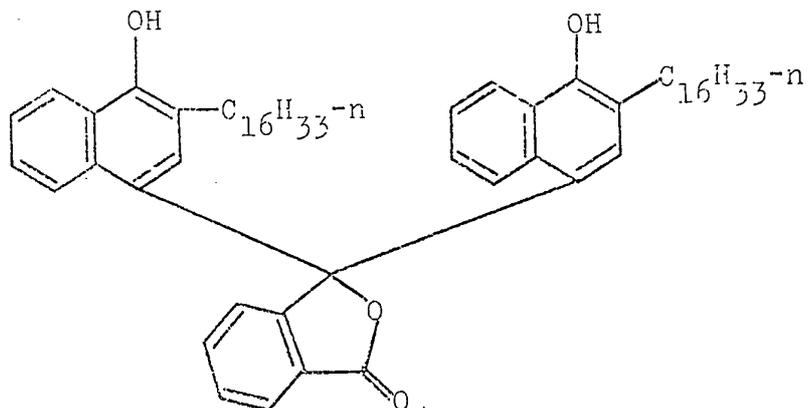
(8)



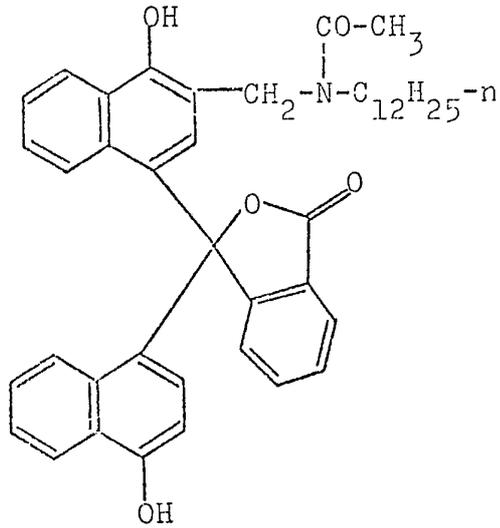
(9)



(10)

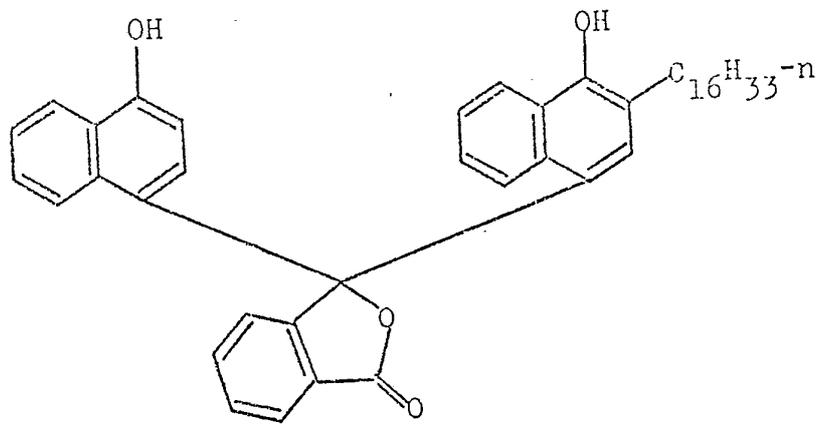


(11)



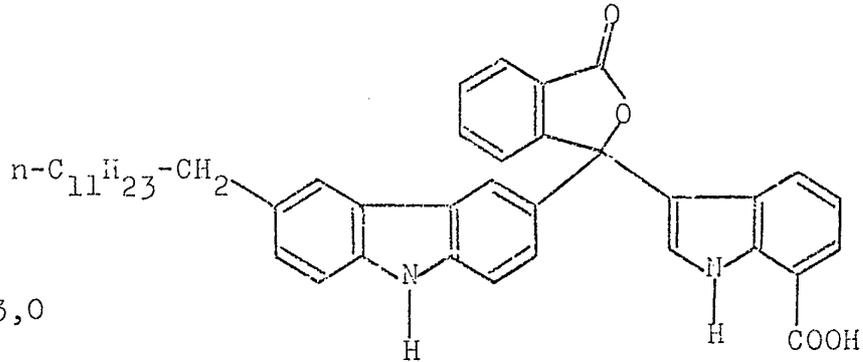
pKa = 9,2

(12)



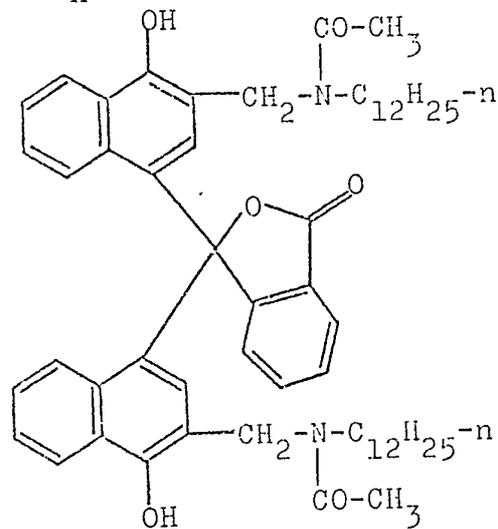
pKa = 10,1

(13)



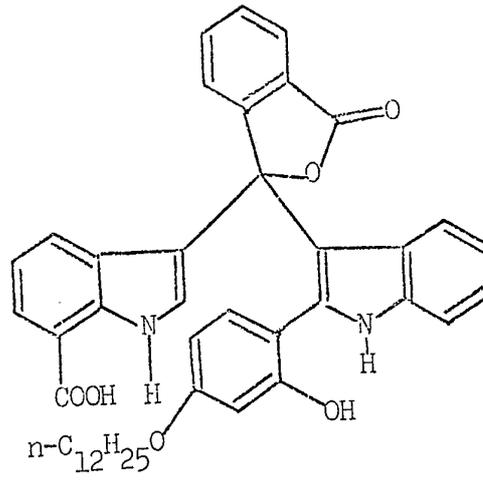
pKa = 13,0

(14)



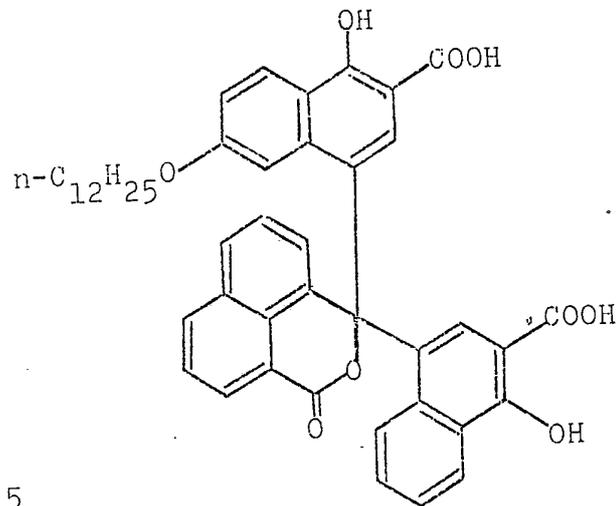
pKa = 10,1

(15)



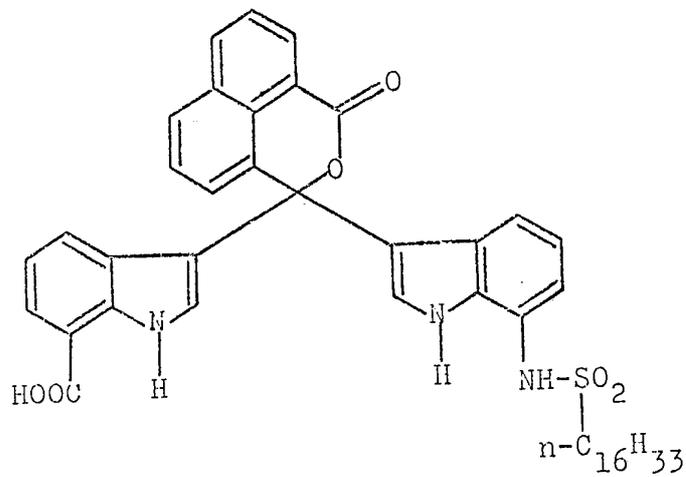
pKa = 13,3

(16)



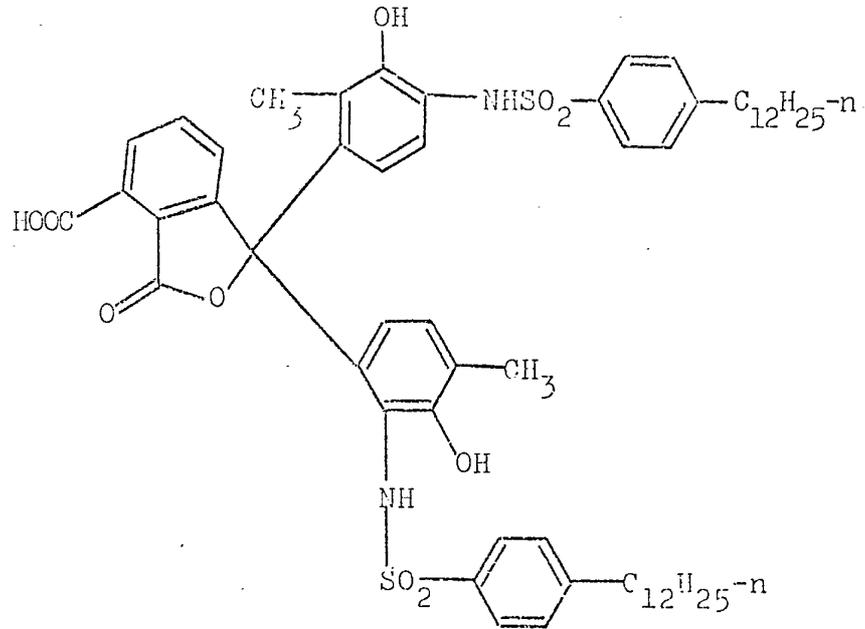
pKa = 13,5

(17)



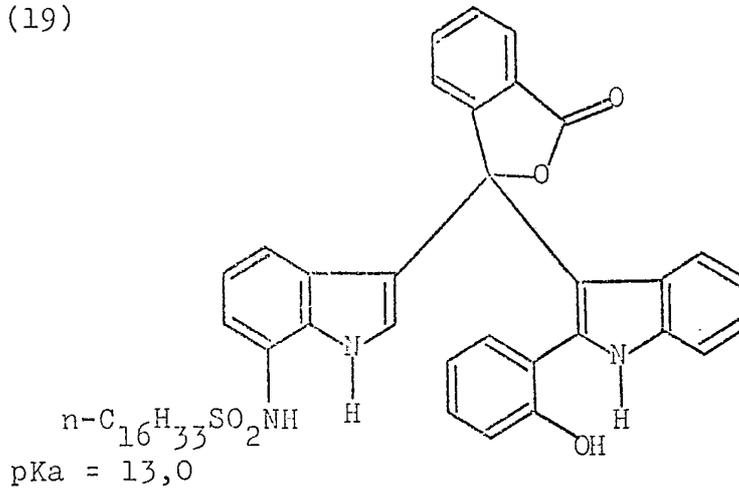
pKa = 12,9

(18)



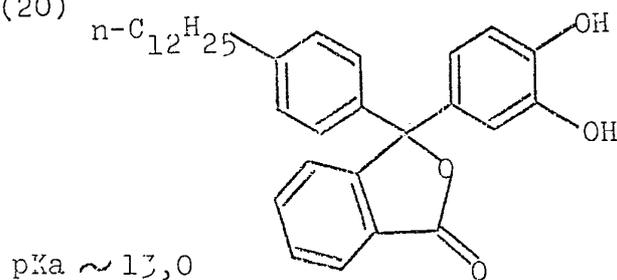
pKa = 12,9

(19)



pKa = 13,0

(20)

pKa \sim 13,0

Im allgemeinen bevorzugt man Trübungsmittel (Pigmente) und Filtermittel, die während und nach der photographischen Entwicklung in den betreffenden Massen unbeweglich bleiben, insbesondere diejenigen, die nicht löslich und nicht diffundierbar sind.

Wie im Hauptpatent und den oben genannten US-Patenten erwähnt, enthält eine flüssige Entwicklungs- oder Behandlungsmasse für die Herstellung mehrfarbiger Diffusions-Übertragungsbilder normalerweise mindestens eine wässrige Lösung einer alkalischen Substanz, z. B. Diäthylamin, Natriumhydroxid

oder Natriumcarbonat, die vorzugsweise einen pH-Wert über 12 hat, und besonders bevorzugt auch eine die Viskosität erhöhende Verbindung, die ein filmbildendes Material darstellt, das nach Ausbreiten und Trocknen einen relativ festen und relativ beständigen Film bildet. Zu den bevorzugten bekannten filmbildenden Materialien gehören hochmolekulare Polymere, wie Polymere von wasserlöslichen Äthern, die in Bezug auf eine alkalische Lösung inert sind, z. B. eine Hydroxyäthylcellulose oder Natriumcarboxymethylcellulose. Als brauchbar werden auch filmbildende Materialien oder Verdickungsmittel bezeichnet, deren Fähigkeit zur Erhöhung der Viskosität praktisch

nicht beeinflusst wird, wenn sie lange Zeit in Lösung vorliegen. Das filmbildende Material ist in der Entwicklungs- oder Behandlungsmasse vorzugsweise in Mengen enthalten, die der Masse eine Viskosität von über 100 cP, vorzugsweise in der Größenordnung von 100 000 bis 200 000 cP, bei einer Temperatur von etwa 24 °C verleihen.

Bei der Durchführung eines Mehrfarben-Diffusionsübertragungsverfahrens unter Verwendung der Filmeinheit 10 wird diese auf die Fläche 34 (Fig. 2) einfallender, für das lichtempfindliche Laminat 13 aktinischer Strahlung ausgesetzt. Nach der Belichtung wird die Filmeinheit 10 entwickelt (Fig. 2 und 4), indem man sie zwischen in einem geeigneten Abstand einander gegenüber angeordneten Walzen 35 hindurchführt, um Druck auf den Behälter 11 auszuüben und das Reißen der Längsnaht 30 und die Verteilung der alkalischen Entwicklungs- oder Behandlungsmasse 12 zwischen der das Vorprodukt des reflektierenden Pigmentes enthaltenden Schicht 25 und der Hilfschicht 23 zu bewirken. Die Masse 12 enthält ein anorganisches lichtreflektierendes Pigment und ein optisches Filtermittel und hat einen pH-Wert über dem pKa-Wert des Filtermittels, bei dem die Blaugrün-, Purpur- und Gelb-Entwicklerfarbstoffe löslich und diffundierbar sind als Funktion des Ausmasses der punktuellen Belichtung der rotempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht 16 bzw. der grünempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht 19 bzw. der blauempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht 22.

Die alkalische Entwicklungs- oder Behandlungsmasse 12 dringt in die Emulsionsschichten 16, 19 und 22 ein und leitet die Entwicklung der latenten Bilder in den betreffenden Emulsionen ein. Die Blaugrün-, Purpur- und Gelb-Entwicklerfarbstoffe der Schichten 15, 18 und 21 werden als Funktion der Entwicklung der zugeordneten Silberhalogenidemulsionsschichten unbeweglich, vorzugsweise im wesentlichen infolge ihrer Überführung aus der reduzierten Form in die relativ unlösliche und nicht diffundierbare oxidierte Form. Man erhält dadurch eine bildgerechte Verteilung von beweglichen, löslichen und diffundierbaren Blaugrün-, Purpur- und Gelb-Entwicklerfarbstoffen als Funktion des Ausmasses der punktuellen Belichtung der zugeordneten Emulsionen. Mindestens ein Teil der bildgerecht verteilten beweglichen Blaugrün-, Purpur- und Gelb-Entwicklerfarbstoffe wird durch Diffusion in die anfärbbare Polymerschicht 24 übertragen, wodurch ein mehrfarbiges Farbstoff-Übertragungsbild entsteht, das betrachtet werden kann gegen den Hintergrund, der von dem in der restlichen Entwicklermasse 12 vorhandenen reflektierenden Pigment und dem Blaugrün-, Purpur- und Gelb-Entwicklerfarbstoff, die der blauempfindlichen Emulsionsschicht 22, der grünempfindlichen Emulsionsschicht 19 und der rotempfindlichen Emulsionsschicht 16 zugeordnet bleiben, gebildet wird. Nachdem die Bilderzeugung im wesentlichen beendet ist, wird ein ausreichender Anteil der Ionen der wässrigen alkalischen Entwickler- oder Behandlungsmasse 12 durch Diffusion durch die durchlässige polymere Bildempfangsschicht 24 und die durchlässige Abstandsschicht 25 in die neutralisierende Polymerschicht 26 übertragen, wodurch der pH-Wert des Systems als Funktion der Neutralisation auf einen Wert herabgesetzt wird, bei dem die Blaugrün-, Purpur- und Gelb-Entwicklerfarbstoffe in der reduzierten Form im wesentlichen nicht diffundierbar sind. Dadurch erhält man ein beständiges, mehrfarbiges Farbstoff-Übertragungsbild und erfolgt die Entfärbung des optischen Filtermittels durch Herabsetzung des pH-Wertes wesentlich unter den pKa-Wert des Filtermittels, so daß eine maximale Reflexion, bezogen auf die Pigment-Konzentration, erzielt wird.

Die alkalische Lösung, die eine Komponente der Behandlungs- oder Entwicklungsmasse darstellt, die sich zwischen dem lichtempfindlichen Element und der Bildempfangsschicht befindet, dringt somit in die Emulsionsschichten ein und leitet die Entwicklung der darin enthaltenen latenten Bilder ein. In

den belichteten Bereichen werden die zugeordneten Entwicklerfarbstoffe infolge der Entwicklung der latenten Bilder unbeweglich. Dieses Unbeweglichwerden beruht anscheinend mindestens teilweise auf einer Änderung der Löslichkeit, insbesondere in alkalischen Lösungen, der Entwicklerfarbstoffe bei der Oxidation. Es kann jedoch auch zum Teil einer Gerbwirkung von oxidiertem Entwickler auf die Emulsion und zum Teil einem örtlichen Verbrauch von Alkali infolge der Entwicklung zuzuschreiben sein. In den nicht belichteten oder teilweise belichteten Bereichen der Emulsionen bleiben die zugeordneten Entwicklerfarbstoffe nicht umgesetzt und diffundierbar, so daß eine bildgerechte Verteilung von nicht oxidiertem Entwicklerfarbstoff, gelöst in der flüssigen Entwicklungs- oder Behandlungsmasse, als Funktion des Ausmasses der punktuellen Belichtung der Emulsion entsteht. Mindestens ein Teil dieser bildgerechten Verteilung von nicht oxidiertem Entwicklerfarbstoff wird durch Aufsaugen auf eine darüber angeordnete Bildempfangsschicht übertragen. Oxidierter Entwicklerfarbstoff ist von der Übertragung im wesentlichen ausgeschlossen. In das Bildempfangsmaterial erfolgt eine Diffusion von nicht oxidiertem Entwicklerfarbstoff aus der entwickelten Emulsion, ohne daß eine nennenswerte Störung der bildgerechten Verteilung desselben eintritt. Auf diese Weise erhält man ein umgekehrtes oder positives Farbbild des entwickelten Bildes. Nach Verteilung der Behandlungs- oder Entwicklungsmasse 12 kann der Behälter 11, wie oben beschrieben, manuell von der restlichen Filmeinheit entfernt werden, wobei das in Fig. 6 dargestellte Produkt erhalten wird.

Filmeinheiten, die den in den Figuren gezeigten ähnlich sind, kann man beispielsweise herstellen, indem man einen mit Gelatine überzogenen, etwa 0,1 mm dicken, lichtundurchlässigen Filmträger aus Polyäthylenterephthalat der Reihe nach mit folgenden Schichten überzieht:

1. eine Schicht des Blaugrün-Entwicklerfarbstoffs 1,4-Bis-[[β -hydrochinonyl- α -methyl-äthylamino]-5,8-di-hydroxy-anthrachinon, dispergiert in Gelatine; Auftragsmenge etwa 8,6 mg/dm² Farbstoff und etwa 10,7 mg/dm² Gelatine;
 2. eine rotempfindliche Gelatine-Emulsion von Silberjodidbromid; Auftragsmenge etwa 24 mg/dm² Ag und etwa 0,35 mg/dm² Gelatine;
 3. eine Schicht aus Acrylatlatex (Handelsprodukt AC-61 von Rohm and Haas Co.) sowie Polyacrylamid; Auftragsmenge etwa 16,1 mg/dm² AC-61 und etwa 0,5 mg/dm² Polyacrylamid;
 4. eine Schicht des Purpur-Entwicklerfarbstoffs 2-[p-(β -Hydrochinonyläthyl)-phenylazo]-4-isopropoxy-1-naphthol, dispergiert in Gelatine; Auftragsmenge etwa 7,5 mg/dm² Farbstoff und etwa 12,9 mg/dm² Gelatine;
 5. eine grünempfindliche Gelatineemulsion von Silberjodidbromid; Auftragsmenge etwa 12,9 mg/dm² Ag und etwa 6,45 mg/dm² Gelatine;
 6. eine Schicht aus Acrylatlatex (Handelsprodukt B-15 von Rohm and Haas Co.) und Polyacrylamid; Auftragsmenge etwa 10,7 mg/dm² B-15 und 1 mg/dm² Polyacrylamid;
 7. eine Schicht des Gelb-Entwicklerfarbstoffs 4-[p-(β -Hydrochinonyläthyl)-phenylazo]-3-(N-n-hexylcarboxamido)-1-phenyl-5-pyrazolon und des Hilfsentwicklers 4'-Methylphenylhydrochinon, dispergiert in Gelatine; Auftragsmenge etwa 5,35 mg/dm² Farbstoff, etwa 1,6 mg/dm² Hilfsentwickler und etwa 5,35 mg/dm² Gelatine;
 8. eine blauempfindliche Gelatineemulsion von Silberjodidbromid; Auftragsmenge etwa 8 mg/dm² Ag und etwa 8 mg/dm² Gelatine; und
 9. eine Gelatineschicht; Auftragsmenge etwa 5,35 mg/dm².
- Dann kann ein transparenter, etwa 0,1 mm dicker Filmträger aus Polyäthylenterephthalat nacheinander mit den folgenden beispielhaften Schichten überzogen werden:
1. ein Gemisch von Polyäthylen-Maleinsäure-Mischpolymer und Polyvinylalkohol im Gewichtsverhältnis 7 : 3 bei einer Auf-

tragsmenge von etwa 150 mg/dm² als Schicht eines sauren Polymeren;

2. ein Pffropfmischpolymer von Acrylamid und Diacetonacrylamid auf einen Polyvinylalkohol im Molverhältnis 1 : 3,2 : 1 bei einer Auftragsmenge von etwa 86 mg/dm² als polymere Abstandsschicht; und

3. ein Gemisch von Polyvinylalkohol und Poly-4-vinylpyridin im Gewichtsverhältnis 2 : 1 bei einer Auftragsmenge von etwa 97 mg/dm², enthaltend etwa 2,15 mg/dm² Phenylmercaptotetrazol, als polymere Bildempfangsschicht.

Die so erhaltenen beiden Komponenten kann man nun an ihren Rändern mit Hilfe eines bei Druckanwendung klebenden Klebstreifens verbinden, der sich um die Ränder des resultierenden Laminates herum, in Kontakt mit ihnen und über sie erstreckt.

Ein zerstörbarer Behälter, der eine äussere Schicht aus Bleifolie und eine Innenauskleidung aus Polyvinylchloridfolie aufweist und eine wässrige alkalische Behandlungslösung enthält, die aus 100 ml Wasser, 11,2 g Kaliumhydroxid, 3,4 g hochviskoser Hydroxyäthylcellulose (Handelsprodukt «Natrastol 250» der Hercules Powder Co.), 2,7 g N-Phenyläthyl- α -picoliniumbromid, 1,15 g Benzotriazol, 50,0 g Titandioxid, A) 2,08 g des optischen Filtermittels (5), B) 0,52 g des optischen Filtermittels (12) und C) 1,18 g des optischen Filtermittels (14) besteht, kann dann an der Leitkante jedes der Lamine mit einem bei Druckanwendung klebenden Klebstreifen derartig befestigt werden, dass bei Ausübung von Druck auf den Behälter dessen Inhalt nach Zerstörung der Schweissnaht am Rand des Behälters zwischen der polymeren Bildempfangsschicht und der nächstliegenden Gelatineschicht verteilt werden kann.

Die Filmeinheiten können dann über Stufenkeile zur selektiven Filterung von auf die transparente Polyäthylterephthalat-schicht einfallender Strahlung belichtet und anschliessend entwickelt werden, indem man die belichteten Filmeinheiten durch geeignete Organe zum Ausüben von Druck, wie in geeignetem Abstand einander gegenüber angeordnete Walzen, hindurchführt, um die Zerstörung des Behälters und die Verteilung seines Inhalts zu bewirken. Während der Entwicklung kann man die Erzeugung des mehrfarbigen Farbstoff-Übertragungsbildes durch die transparente Polyäthylterephthalat-schicht gegen den Titandioxid-Hintergrund betrachten, der durch die Verteilung der pigmenthaltigen Entwicklungsmasse zwischen der Schicht 9 und der polymeren Bildempfangsschicht entsteht. Innerhalb von etwa 90 sec ist die Erzeugung des mehrfarbigen Farbstoff-Übertragungsbildes im wesentlichen beendet und zeigt dieses die gewöhnlichsten Eigenschaften, nämlich Leuchtkraft, Farbton, Sättigung und Farbtrennung. Die Bilderzeugung kann unmittelbar nach der Verteilung der Behandlungs- oder Entwicklungsmasse beobachtet werden, weil die lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten gegen einfallende Strahlung durch die optische Transmissionsdichte $\geq 6,0$ Dichteeinheiten der Behandlungsmasse geschützt ist und das Titandioxid einen reflektierenden Hintergrund darstellt, da die Masse eine optische Reflexionsdichte von $\leq 1,0$ Dichteeinheiten hat.

In den Fig. 8 bis 11 ist die Abnahme der optischen Reflexionsdichte pro Einheit der Entwicklungszeit infolge der in situ Herabsetzung des pH von einem Anfangswert über dem pKa-Wert des betreffenden optischen Filtermittels auf einen Wert wesentlich unterhalb des pKa-Wertes des Filtermittels graphisch dargestellt.

Fig. 8 und die Kurve A von Fig. 11 beziehen sich auf die Aufklarzeit (die Abnahme der optischen Reflexionsdichte in Abhängigkeit von der Zeit) für das oben erwähnte optische Filtermittel A, wobei die Fig. 8 die Abnahme der optischen Reflexionsschicht über den gesamten Absorptionsbereich des Filtermittels und Fig. 11 die Aufklarzeit als Funktion der optischen Reflexionsdichte bei der Wellenlänge der maximalen Absorp-

tion der betreffenden Verbindung zeigt. Fig. 9 und die Kurve B von Fig. 11 bzw. Fig. 10 und die Kurve C von Fig. 11 zeigen die analogen Daten für die oben erwähnten optischen Filtermittel B und C während der Ausführung des photographischen Diffusionsübertragungsverfahrens in der oben beschriebenen Weise.

Die anfängliche optische Transmissionsdichte, die mit einer praktisch gleichen Entwicklungsmasse wie oben bei den Wellenlängen der maximalen Absorption der zuletzt genannten optischen Filtermittel bei Messung in situ in Form einer zusammengesetzten Formulierung erhalten wird, beträgt etwa 6,2 bzw. 6,2 bzw. 6,1 Dichteeinheiten, wovon etwa 1,25 bzw. 1,15 bzw. 1,10 Dichteeinheiten dem Titandioxidgehalt der Masse zuzuschreiben sind, während der Rest von den optischen Filtermitteln bei einem pH-Wert über deren pKa-Werten beige-steuert wird.

In Abwesenheit von Titandioxid betragen die optischen Transmissionsdichten, die von den optischen Filtermitteln bei den Wellenlängen ihrer Absorptionen herrühren, etwa 2,4 bzw. 2,05 bzw. 2,3. Daraus ergibt sich, dass die Addition der optischen Transmissionsdichten der einzelnen Filtermittel zu der optischen Transmissionsdichte des Titandioxids theoretisch nicht ausreicht, um den geforderten Mindestwert der optischen Transmissionsdichte von $\geq 6,0$ Dichteeinheiten zu erreichen, dass Pigment und optisches Filtermittel erfindungsgemäss kombiniert aber unerwarteterweise optische Transmissionsdichten ergeben, die der mathematischen Gleichung $D_T = \epsilon \cdot C (1 + \Delta l)$ entsprechen, wobei D_T , ϵ , C und l die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Wie erwähnt, muss der pH-Wert der zu Anfang verwendeten alkalischen Entwicklungs- oder Behandlungslösung über den pKa-Werten der optischen Filtermittel liegen, d. h. über dem pH-Wert, bei dem etwa 50% der Filtermittel in der weniger absorbierenden Form und etwa 50% in der stärker absorbierenden Form vorliegen. Bevorzugt werden ein pKa-Wert von ≥ 11 , insbesondere ≥ 12 , und ein pH-Wert, bei dem die Entwicklerfarbstoffe löslich und diffundierbar sind. Obwohl der jeweils anzuwendende pH-Wert für einen beliebigen Entwicklerfarbstoff und ein beliebiges optisches Filtermittel oder eine beliebige Gruppe von Entwicklerfarbstoffen und Filtermitteln leicht empirisch ermittelt werden kann, sind die besonders vorteilhaften Entwicklerfarbstoffe in der reduzierten Form bei pH-Werten über 9 löslich und bei pH-Werten unter 9 relativ unlöslich und in der oxidierten Form bei im wesentlichen jedem beliebigen alkalischen pH-Wert relativ unlöslich. Jedes System kann also leicht auf diese bevorzugten Entwicklerfarbstoffe abgestimmt werden. Obzwar, wie oben bereits erwähnt, die Entwicklungsmasse vorzugsweise ein filmbildendes, die Viskosität erhöhendes Mittel enthält, um das Aufstreichen der Masse zu erleichtern und die aufgestrichene Masse nach der Verteilung als strukturell beständige Schicht des Laminats halten zu können, ist es nicht nötig, dass die Masse eine solche Komponente enthält.

Wie erwähnt, kann die Filmeinheit auch neutralisierende Mittel, wie eine Schicht einer polymeren Säure des oben diskutierten Typs, aufweisen, um die Alkinität der Behandlungs- oder Entwicklungslösung von einem pH-Wert über den pKa-Wert des gewählten optischen Filtermittels, bei dem die Farbstoffe löslich sind, auf einen pH-Wert unter dem pKa-Wert des Filtermittels, bei dem die Farbstoffe im wesentlichen nicht diffundierbar sind, herabzusetzen, wodurch das Farbstoff-Übertragungsbild vorteilhafterweise weiter stabilisiert und sein Reflexionsvermögen optimiert wird. In diesem Falle kann die neutralisierende Schicht ein feinteiliges, sauber reagierendes Reagens, das innerhalb der Filmeinheit angeordnet ist, oder eine Schicht von polymerer Säure, die z. B. eine Dicke von etwa 7,6 bis 38 μ m (0,3 bis 1,5 mil) hat und zwischen dem transparenten Träger und der Bildempfangsschicht und/oder dem lichtundurchlässi-

gen Filmträger und der nächstliegenden Emulsionsschicht mit zugeordnetem Farbstoff angeordnet ist, sein; die Filmeinheit kann auch, wie bereits erwähnt, eine polymere Abstand- oder Sperrschicht, die z. B. eine Dicke von etwa 2,5 bis 17,8 μm (0,1 bis 0,7 mil) hat und unmittelbar angrenzend an die neutralisierende Schicht an der von der betreffenden Trägerschicht abgewandten Seite angeordnet ist, aufweisen.

Geeignete Schichten von polymeren Säuren für die Filmeinheiten sind z. B. aus der US-PS Nr. 3 362 819 bekannt; diese enthalten vorzugsweise eine inerte Zeiteinstellungs- oder Abstandsschicht zwischen der Schicht von polymerer Säure, die auf einem polymeren Träger vorliegt, und der Bildempfangsschicht.

Wie in der zuletzt genannten US-PS angegeben, kann die Schicht von polymerer Säure Polymere enthalten, die saure Gruppen, wie Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppen, die mit Alkalimetallen, wie Natrium, Kalium usw., oder organischen Basen, insbesondere quaternären Ammoniumbasen, wie Tetramethylammonium-hydroxid, Salze zu bilden vermögen, oder potentiell säurebildende Gruppen, wie Anhydrid- oder Lacton-Gruppen, oder andere Gruppen, die mit Basen zu reagieren und diese zu binden vermögen, enthalten. Die sauer reagierende Gruppe bleibt selbstverständlich in der Polymerschicht. Bei den in der US-PS offenbarten bevorzugten Ausführungsformen enthält das Polymer freie Carboxylgruppen und die Übertragungs-Entwicklermasse Natrium- und/oder Kaliumionen in hoher Konzentration. Die als die brauchbarsten bezeichneten sauren Polymeren enthalten freie Carboxylgruppen sind in Wasser in Form der freien Säure unlöslich und bilden wasserlösliche Natrium- und/oder Kaliumsalze. Das Polymer kann auch Carbonsäureanhydrid-Gruppen enthalten, von denen vorzugsweise mindestens ein Teil vor der Aufsaugung in freie Carboxylgruppen umgewandelt werden. Die am leichtesten zugänglichen sauren Polymere sind Cellulosederivate oder Vinylpolymerisate, jedoch kann man auch andere Polymere verwenden. Beispiele von gemäss Hauptpatent verwendbaren sauren Polymeren sind Halbester von zweibasischen Säuren und Cellulose, die freie Carboxylgruppen enthalten, z. B. Celluloseacetat-hydrogenphthalat, Celluloseacetat-hydrogenglutarat, Celluloseacetat-hydrogensuccinat, Äthylcellulose-hydrogensuccinat, Äthylcelluloseacetat-hydrogensuccinat und Celluloseacetat-hydrogensuccinat-hydrogenphthalat, ferner Äther und Ester von Cellulose oder mit Sulfoanhydriden, wie o-Sulfo-benzoesäureanhydrid, modifizierte Cellulose, Polystyrolsulfonsäure, Carboxymethylcellulose, Polyvinyl-hydrogenphthalat, Polyvinylacetat-hydrogenphthalat, Polyacrylsäure, Acetale von Polyvinylalkohol mit carboxy- oder sulfosubstituierten Aldehyden, z. B. o-, m- oder p-Benzaldehyd-sulfonsäure oder -carbonsäure, Teilester von Äthylen/Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, Teilester von Methylvinyläther/Maleinsäureanhydrid-Copolymeren usw.

Wie bereits erwähnt, beträgt der pH-Wert der Behandlungs- oder Entwicklungsmasse vorzugsweise mindestens 12 bis 14 und ist der pKa-Wert des gewählten optischen Filtermittels folglich vorzugsweise in der Größenordnung von 13 und darüber. Das Polymer der neutralisierenden Schicht soll nach dem Hauptpatent mindestens so viel Säuregruppen enthalten, dass der pH-Wert der Bildschicht am Ende der Aufsaugzeit von etwa 12 bis 14 auf 11 oder darunter, vorzugsweise innerhalb einer kurzen Zeit nach dem Aufsaugen auf etwa 5 bis 8 herabgesetzt ist. Dies bedeutet natürlich, dass die Wirkung der polymeren Säure genau so eingestellt werden muss, dass sie weder die Entwicklung des negativen Bildes noch die Bildübertragung der nicht oxidierten Entwicklerfarbstoffe stört. Der pH-Wert der Bildschicht muss daher auf einem für die Übertragung geeigneten Wert, z. B. 12 bis 14, gehalten werden, bis das Farbstoffbild erzeugt worden ist, wonach der pH-Wert sehr schnell auf einen Wert gesenkt werden muss, der unterhalb desjenigen

liegt, bei dem die Farbstoffübertragung erzielt werden kann, z. B. mindestens etwa 11, vorzugsweise etwa 9 bis 10. Nicht oxidierte Entwicklerfarbstoffe, die als entwickelnde funktionelle Gruppen Hydrochinonylgruppen enthalten, diffundieren in Form der Natrium- oder anderen Alkalisalze aus der negativen Bildschicht in die positive Bildschicht. Die Diffusionsgeschwindigkeit dieser farbbilderzeugenden Materialien ist daher mindestens teilweise eine Funktion der Alkalikonzentration. Es ist daher erforderlich, dass der pH-Wert der Bildschicht z. B. in der Größenordnung von 12 bis 14 gehalten wird, bis die erforderliche Menge an Farbstoff übertragen ist. Die anschliessende pH-Wert-Herabsetzung bewirkt neben der sehr vorteilhaften Erhöhung der Bildbeständigkeit einen sehr wichtigen Vorgang im photographischen Verfahren, indem sie die weitere Übertragung von Farbstoff im wesentlichen beendet.

Um eine vorzeitige Herabsetzung des pH-Wertes während der Übertragung zu vermeiden, die sich z. B. als unerwünschte Verringerung der Dichte des positiven Bildes zeigt, sollen die Säuregruppen nach dem Hauptpatent in der Polymerschicht so verteilt sein, dass die Geschwindigkeit, mit der sie für das Alkali verfügbar werden, regelbar ist, z. B. als Funktion der Quellgeschwindigkeit der Polymerschicht, die ihrerseits wieder in direkter Beziehung zur Diffusionsgeschwindigkeit der Alkaliionen steht. Die angestrebte Verteilung der Säuregruppen in der Polymerschicht kann man erreichen durch Mischen von Polymeren mit Säuregruppen mit damit verträglichen Polymeren ohne Säuregruppen oder mit geringerer Konzentration der Säuregruppen oder durch Verwendung nur eines sauren Polymeren, das aber einen relativ geringen Anteil an Säuregruppen aufweist. Diese Ausführungsformen werden im Hauptpatent an Hand (a) eines Gemisches von Celluloseacetat und Celluloseacetat-hydrogenphthalat und (b) eines Celluloseacetat-hydrogenphthalats mit einem viel geringeren Anteil an Phthalylgruppen als das zuerst erwähnte Celluloseacetat-hydrogenphthalat erläutert.

Im Hauptpatent wird auch angegeben, dass die die polymere Säure enthaltende Schicht ein wasserunlösliches Polymer, vorzugsweise einen Celluloseester, enthalten kann, der zur Regelung oder Beeinflussung der Geschwindigkeit dient, mit der sich das Alkalisalz der Polymeren bildet. Beispiele hierfür sind Celluloseacetat, Celluloseacetobutyrat usw. Die Wahl des oder der Polymeren für irgendeine gegebene Ausführungsform geschieht natürlich im Hinblick auf eine angemessene Nass- und Trockenfestigkeit. Erforderlichen- oder gewünschtenfalls kann man zur Verbesserung der Haftung der Schichten aneinander während der Lagerung und Verwendung geeignete Grundüberzüge anwenden.

Zur zeitlichen Steuerung (Zeiteinstellung) der pH-Wert-Senkung durch die Schicht von polymerer Säure kann nach dem Hauptpatent eine inerte Abstandsschicht, die z. B. Polyvinylalkohol oder Gelatine aufweist, dienen. Diese zeitliche Steuerung beruht gemäss Angaben im Hauptpatent auf der Geschwindigkeit, mit der das Alkali durch die inerte Abstandsschicht diffundiert. Dort wird angegeben, dass der pH-Wert erst herabgesetzt wird, nachdem das Alkali die Abstandsschicht passiert hat, d. h., dass keine signifikante pH-Wert-Senkung durch das blosse Eindiffundieren in die Zwischenschicht erfolgt, dass aber der pH-Wert ziemlich rasch abfällt, sobald das Alkali durch die Abstandsschicht hindurch diffundiert.

Wie in der US-PS Nr. 3 362 819 angegeben, bewirkt das Vorhandensein einer solchen inerten Abstandsschicht die Ausgleichung der verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten über einen breiten Temperaturbereich, z. B. durch Verhinderung einer vorzeitigen pH-Wert-Senkung, wenn die Aufsaugung bei Temperaturen über Raumtemperatur, z. B. bei 35 bis 38 $^{\circ}\text{C}$, erfolgt. Durch Verwendung einer inerten Abstandsschicht wird, wie in dieser US-PS erwähnt, die Geschwindigkeit, mit der das Alkali für die Bindung in der polymeren Säure

zur Verfügung steht, eine Funktion der Alkali-Diffusionsgeschwindigkeiten.

Jedoch sollte, wie in der US-PS Nr. 3 455 686 angegeben, die vorstehend erwähnte Geschwindigkeit, mit der die Kationen der alkalischen Entwicklungs- oder Behandlungsmasse, d. h. die Alkalionen, für die Bindung in der polymeren Säure zur Verfügung stehen, vorzugsweise mit steigenden Temperaturen bei der Übertragungsentwicklung abnehmen, damit die Diffusionsübertragungsfarbsverfahren in einem ausgedehnten Bereich von Umgebungstemperaturen von Änderungen des positiven Übertragungsbildes relativ unabhängig sind.

Es wurde dort speziell festgestellt, dass die Geschwindigkeit der Diffusion von Alkali durch eine permeable, inerte, polymere Abstandsschicht mit steigender Entwicklungstemperatur in dem Masse ansteigt, dass z. B. bei relativ hohen Übertragungstemperaturen (das heisst Übertragungstemperaturen über etwa 27 °C) eine vorzeitige Senkung des pH-Wertes der Übertragungsentwicklungsmasse eintritt, die mindestens zum Teil auf die schnelle Diffusion des Alkalis aus dem Farbstoffübertragungsbereich und seine anschliessende Neutralisation bei Berührung mit der polymeren Säureschicht beruht. Es wurde angegeben, dass dies besonders für Alkali gilt, das eine inerte Abstandsschicht durchquert, deren Alkalidurchlässigkeit in dem Temperaturbereich, in dem optimale Übertragungsentwicklung stattfindet, optimal ist. Umgekehrt wird angegeben, dass die zuletzt genannte Abstandsschicht bei Temperaturen unterhalb des optimalen Übertragungsentwicklungsbereiches, z. B. unter etwa 5 °C, eine wirksame Diffusionsspererschicht ist, die zeitweise den Durchtritt von Alkali mit temperaturverringerten Diffusionsgeschwindigkeiten verhindert, und dass sie den hohen pH-Wert des Übertragungsentwicklungsbereiches so lange aufrechterhält, dass die Bildung von Flecken im Übertragungsbild und die daraus resultierende Verschlechterung der Farbschärfe des positiven Übertragungsbildes erleichtert wird.

Es wird ferner in der US-PS Nr. 3 455 686 festgestellt, dass die oben erwähnten Mängel des positiven Übertragungsbildes durch zu langes Aufrechterhalten des hohen pH-Wertes und/oder vorzeitige pH-Wert-Senkung vermieden werden, wenn man die inerte Abstandsschicht des Bildempfangsmaterials durch eine Abstandsschicht ersetzt, deren Permeabilität umgekehrt proportional zur Temperatur ist, d. h. ein polymeres filmbildendes Material aufweist, das bei steigender Temperatur eine abnehmende Durchlässigkeit für gelöste, aus dem Alkali stammende Kationen, wie Alkalimetall- und quaternäre Ammoniumionen, aufweist.

Beispiele von Polymeren, von denen angegeben wurde, dass sie eine zur Temperatur umgekehrt proportionale Alkalidurchlässigkeit haben, sind Hydroxypropylpolyvinylalkohol, Polyvinylmethyläther, Polyäthylenoxid, Polyvinylloxazolidon, Hydroxypropylmethylcellulose, Isopropylcellulose, partielle Acetale von Polyvinylalkohol, wie partielles Polyvinylbutyral, partielles Polyvinylformal, partielles Polyvinylacetal, partielles Polyvinylpropional und dergleichen.

Die zuletzt genannten Acetale von Polyvinylverbindungen enthalten, wie dort angegeben wird, im allgemeinen gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffketten mit einem Molekulargewicht von mindestens 1000, vorzugsweise etwa 1000 bis 50 000, und einen Acetalisierungsgrad von etwa 10 bis 30 % bzw. 10 bis 30 % bzw. 20 bis 80 % bzw. 10 bis 40 % der theoretisch vorhandenen «polymeren» Hydroxylgruppen der Polyvinylalkohole, und umfassen gewünschtenfalls auch gemischte Acetale.

Gewünschtenfalls kann ein Gemisch von Polymeren, z. B. ein Gemisch von Hydroxypropylmethylcellulose und partiellem Polyvinylbutyral, verwendet werden.

Die Verwendung der beschriebenen und bevorzugten erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien in den beschriebenen Farbdiffusionsübertragungsverfahren ermöglicht die Her-

stellung eines hochbeständigen Übertragungsbildes, und zwar mindestens zum Teil durch Vermeiden der oben diskutierten Nachteile der bekannten Produkte und Verfahren, indem man die Lösungsmittelkonzentration in der Behandlungs- oder Entwicklungsmasse, nachdem das Übertragungsbild im wesentlichen erzeugt worden ist, von einem Wert, bei dem Farbstoffdiffusion und -übertragung möglich ist, auf einen Wert, bei dem die Farbstoffübertragung unmöglich ist, bringt. Man erhält beständige Farbübertragungsbilder ohne Rücksicht darauf, ob die Filmeinheit während der Belichtung, Entwicklung, Betrachtung und Lagerung als Laminat zusammenbleibt. Demzufolge kann man mit Hilfe der Erfindung über einen besonders breiten Bereich von Entwicklungstemperaturen mehrfarbige Übertragungsbilder erhalten, die die angestrebten maximalen und minimalen Dichten des Farbstoff-Übertragungsbildes, Gelb-, Purpur- und Blaugrün-Farbsättigung, rote, grüne und blaue Farbtöne sowie Farbtrennung aufweisen. Diese unerwarteten Vorteile kommen zu den Vorteilen bei der Herstellung hinzu, die durch Verwendung des erfindungsgemässen Farbaufzeichnungsmaterials erhalten werden und die sich ohne weiteres aus den Eigenschaften desselben ergeben, z. B. Vorteile hinsichtlich der wirksameren Ausnützung der Ausgangsmaterialien und Komponenten, besonders einfache Herstellung des Films und Kamerakonstruktion und einfachere und wirksamere Verwendung des Films.

Als dimensionsstabile Trägerschichten können beliebige, übliche lichtundurchlässige und transparente, starre oder flexible Produkte mit der oben erwähnten erforderlichen Flüssigkeitsundurchlässigkeit und Dampfurchlässigkeit verwendet werden, die sowohl synthetische als auch von Naturprodukten abgeleitete Filme sein können. Besonders geeignet sind flexible polymere Materialien, die für wässrige alkalische Lösungen undurchlässig und für Wasserdampf durchlässig sind, wie dampfdurchlässige polymere Folien aus Äthylenglycolterephthalat, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyamiden, Polymethacrylsäure-methyl- und -äthylester, Cellulosederivaten, wie Celluloseacetat, -triacetat, -nitrat, -propionat, -butyrat, -aceto- propionat oder -acetobutytrat, für alkalische Lösungen undurchlässigen, wasserdampfdurchlässigen Papieren, vernetztem Polyvinylalkohol, regenerierter Cellulose und dergleichen.

Als Bildempfangsschichten kann man beliebige aus Lösungen anfärbbare Polymere verwenden, wie Nylon-Polyamide, z. B. N-Methoxymethylpolyhexamethylenadipamid, partiell hydrolysiertes Polyvinylacetat, gegebenenfalls weichgemachte Polyvinylalkohole, Celluloseacetat mit Füllstoff, wie Celluloseacetat und Ölsäure 1 : 1, Gelatine und andere ähnliche Materialien. Bevorzugte Materialien enthalten Polyvinylalkohol oder Gelatine, die ein Farbstoffbeizmittel, wie Poly-4-vinylpyridin, enthalten (s. US-PS Nr. 3 148 061).

Die verwendete flüssige Entwicklungs- oder Behandlungsmasse kann einen Hilfsentwickler oder Entwicklungsbeschleuniger, wie p-Methylaminophenol, 2,4-Diaminophenol, p-Benzylaminophenol, Hydrochinon, Tolhydrochinon, Phenylhydrochinon, 4-Methylphenylhydrochinon usw. enthalten. Man kann auch mehrere Hilfsentwickler oder Entwicklungsbeschleuniger verwenden, wie einen 3-Pyrazolidon-Entwickler und einen benzoiden Entwickler (s. US-PS Nr. 3 039 869). Beispiele geeigneter Kombinationen von Hilfsentwicklern sind 1-Phenyl-3-pyrazolidon in Kombination mit p-Benzylaminophenol oder mit 2,5-Bis-äthylenimino-hydrochinon. Diese Hilfsentwickler können sich in der flüssigen Entwickler- oder Behandlungsmasse befinden oder anfänglich in einer oder mehreren beliebigen der Silberhalogenid-Emulsionsteilschichten, der Teilschichten, die die Entwicklerfarbstoffe enthalten, der Zwischenschichten und der Deckschicht, der Bildempfangsschicht oder in beliebigen anderen Hilfsschichten der Filmeinheit vorliegen. Mindestens ein Teil des bei der Entwicklung oxidierten Entwicklerfarbstoffs kann infolge einer Reaktion, z. B. einer Energieübertragungsre-

aktion mit dem Oxidationsprodukt eines oxidierten Hilfsentwicklers, der seinerseits durch die Entwicklung des belichteten Silberhalogenids oxidiert worden ist, oxidiert und unbeweglich gemacht werden. Eine solche Reaktion von oxidiertem Entwickler mit nicht oxidiertem Entwicklerfarbstoff regeneriert den Hilfsentwickler für weitere Umsetzungen mit belichtetem Silberhalogenid.

Ausserdem kann die Entwicklung in Gegenwart einer Oniumverbindung, insbesondere einer quaternären Ammoniumverbindung, durchgeführt werden (s. US-PS Nr. 3 173 786).

Es ist klar, dass die relativen Mengen der Komponenten der Diffusions-Übertragungs-Entwicklermasse nach Bedarf geändert werden können. So können die beschriebenen Entwicklermassen durch Verwendung anderer Konservierungsmittel, Alkalien usw. modifiziert werden, sofern die Masse anfänglich den erforderlichen hohen ersten pH-Wert und die erforderliche Lösungsmittelkonzentration hat. Gewünschtenfalls kann die Entwicklungs- oder Behandlungsmasse weitere Komponenten, wie Verzögerer, Beschleuniger und dergleichen enthalten. Die Konzentration der einzelnen Komponenten kann ebenfalls innerhalb weiter Grenzen schwanken, und gewünschtenfalls können vor der Belichtung anpassbare Komponenten in einer getrennten durchlässigen Schicht des lichtempfindlichen Materials und/oder in der lichtempfindlichen Emulsion vorliegen.

In allen Beispielen sind die Prozente auf das Gewicht bezogen.

Eine umfangreiche Zusammenstellung von Entwicklerfarbstoffen, die sich besonders für das Diffusions-Übertragungsverfahren eignen, enthalten die US-PS Nr. 2 983 606 und die darin erwähnten hängigen US-Patentanmeldungen, insbesondere die Tabelle von US-Patentanmeldungen in Spalte 27. Weitere US-PS, die spezifische Entwicklerfarbstoffe für Diffusions-Übertragungsverfahren beschreiben, sind die US-PS Nr. 2 983 605, 2 992 106, 3 047 386, 3 076 808, 3 076 820, 3 077 402, 3 126 280, 3 131 061, 3 134 762, 3 134 765, 3 135 604, 3 135 605, 3 135 606, 3 135 734, 3 141 772, 3 142 565 usw.

Weitere Beispiele von synthetischen filmbildenden permeablen Polymeren, die sich besonders für die Aufnahme von dispergiertem Entwicklerfarbstoff eignen, sind Nitrocarboxymethylcellulose (US-PS Nr. 2 992 104), ein Acylamidobenzolsulfester eines partiellen Sulfobenzals von Polyvinylalkohol (US-PS Nr. 3 043 692), Polymere von α,β -ungesättigten N-Alkylcarboxamiden und Mischpolymere von α,β -ungesättigten N-Alkylcarboxamiden mit α,β -ungesättigten N-Hydroxylalkylcarboxamiden (US-PS Nr. 3 069 263), Mischpolymere von Vinylphthalimid mit α,β -ungesättigten Carbonsäuren (US-PS Nr. 3 061 428), Mischpolymere von N-Vinylpyrrolidonon mit α,β -ungesättigten Carbonsäuren, sowie Terpolymere von N-Vinylpyrrolidonon mit α,β -ungesättigten Carbonsäuren und Alkylestern von α,β -ungesättigten Carbonsäuren (US-PS Nr. 3 044 873), Mischpolymere von α,β -ungesättigten N,N-Dialkylcarboxamiden mit α,β -ungesättigten Carbonsäuren, die entsprechenden Amide solcher Säuren sowie Mischpolymere von α,β -ungesättigten N-Aryl- oder N-Cycloalkylcarboxamiden mit α,β -ungesättigten Carbonsäuren (US-PS Nr. 3 069 296) und dergleichen.

Die Entwicklungsfarbstoffdispersion kann nicht nur nach herkömmlichen Verfahren zur direkten Dispergierung eines teilchenförmigen festen Materials in einer polymeren oder kolloidalen Grundmasse, wie Mahlen in einer Kugelmühle und dergleichen, sondern auch a) durch Lösen des Farbstoffs in einem geeigneten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und Verteilen der resultierenden Lösung in einem polymeren Bindemittel, gegebenenfalls mit nachfolgender Entfernung des oder der verwendeten Lösungsmittel, z. B. durch Abdampfen, wenn das oder die verwendeten Lösungsmittel einen genügend tiefen Siedepunkt haben, oder Auswaschen, wenn die Löslichkeit des oder der verwendeten Lösungsmittel in dem Wasch-

medium, z. B. Wasser, genügend verschieden von der Löslichkeit der restlichen Bestandteile der Mischung sind, und/oder b) durch Lösen sowohl des polymeren Bindemittels als auch des Farbstoffs in einem gemeinsamen Lösungsmittel hergestellt werden.

Eine detaillierte Diskussion von Verfahren zur Verteilung von Lösungen in Lösungsmitteln des oben beschriebenen Typs und eine umfangreiche Zusammenstellung der herkömmlichen Lösungsmittel, die vom Fachmann zur Verteilung von photographischen farberzeugenden Materialien in polymeren Bindemitteln, speziell zur Herstellung von Schichten, die Bestandteil photographischer Filmeinheiten sind, verwendet werden, findet sich in den US-PS Nr. 2 269 158, 2 322 027, 2 304 939, 2 304 940, 2 801 171 usw.

Die Erfindung wurde bisher anhand der Verwendung von Entwicklerfarbstoffen, d. h. den bevorzugten bilderzeugenden Materialien, erläutert. Es ist jedoch offensichtlich, dass bei der praktischen Ausführung der Erfindung auch andere, weniger bevorzugte bilderzeugende Materialien anstelle der bevorzugten Entwicklerfarbstoffe angewandt werden können. Z. B. können farbbilderzeugende Materialien verwendet werden, wie sie in den US-PS Nr. 2 647 049, 2 661 293, 2 698 244, 2 698 798, 2 802 735, 3 148 062, 3 227 550, 3 227 551, 3 227 552, 3 227 554, 3 243 294, 3 330 655, 3 347 671, 3 352 672, 3 364 022, 3 443 939, 3 443 940, 3 443 941, 3 443 943 usw. beschrieben sind, worin Farbdiffusions-Übertragungsverfahren unter Anwendung von Farbkupplern diskutiert werden, bei denen mindestens zum Teil ein oder mehrere Farbtentwickler mit einem oder mehreren Farbbildnern oder Farbkupplern umgesetzt werden, so dass in der darüber angeordneten Bildempfangsschicht ein Farbstoff-Übertragungsbild erzeugt wird. Man kann auch Verfahren anwenden, wie sie in den US-PS Nr. 2 774 668 und 3 087 817 diskutiert werden, worin Farbdiffusions-Übertragungsverfahren beschrieben werden, bei denen die bildgerechte unterschiedliche Übertragung vollständiger Farbstoffe nach den dort angegebenen Mechanismen angewandt wird, um in der anliegenden Bildempfangsschicht ein Farbstoff-Übertragungsbild zu erzeugen, und die somit die Verwendung von bilderzeugenden Materialien umfassen, die anfänglich in der Filmeinheit ganz oder zum Teil unlöslich und undiffundierbar vorliegen und während der Entwicklung als direkte oder indirekte Funktion der Belichtung diffundieren.

Die Silberhalogenid-Kristalle für die Herstellung der lichtempfindlichen Gelatine-Silberhalogenid-Emulsionen, die für die Herstellung der Filmeinheit verwendet werden, können hergestellt werden durch Umsetzung eines wasserlöslichen Silbersalzes, wie Silbernitrat, mit mindestens einem wasserlöslichen Halogenid, wie Ammonium-, Kalium- oder Natriumbromid, vorzugsweise zusammen mit dem entsprechenden Jodid, in einer wässrigen Lösung eines Peptisiermittels, wie einer kolloidalen Gelatinelösung; Digerieren der Dispersion bei höherer Temperatur, um das Kristallwachstum zu begünstigen; Auswaschen der wasserlöslichen Salze entweder durch Abkühlen der Dispersion, Überführen der abgesetzten Dispersion in nadel-förmige Körper und Waschen dieser Körper mit kaltem Wasser oder mit Hilfe eines beliebigen anderen Ausflockungsverfahrens zur Entfernung von unerwünschten Bestandteilen, z. B. mittels der Verfahren der US-PS Nr. 2 614 928, 2 614 929, 2 728 662 usw.; Nachreifen der Dispersion bei erhöhter Temperatur in Kombination mit dem Zusatz von Gelatine und verschiedenen Hilfsstoffen, z. B. den chemischen Sensibilisatoren nach den US-PS Nr. 1 574 944, 1 623 499, 2 410 689, 2 597 856, 2 597 915, 2 487 850, 2 518 698, 2 521 926 usw.; wobei alle diese Stufen nach den herkömmlichen Verfahrensweisen ausgeführt werden, wie sie von C. B. Neblette in *Photography, Its Materials and Processes*, 6. Aufl., 1962, beschrieben wurden.

Die optische Sensibilisierung der Silberhalogenid-Kristalle in den Emulsionen kann erfolgen, indem man die Emulsions-

masse mit den gewählten sensibilisierenden Farbstoffen, die in einer wirksamen Konzentration in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Methanol, Äthanol, Aceton, Wasser und dergleichen, gelöst sind, in Berührung bringt, und zwar nach den üblichen Verfahrensweisen, wie sie von F. M. Hammer in *The Cyanine Dyes and Related Compounds* beschrieben wurden.

In die Emulsionsformulierung können weitere fakultative Additive, wie Auftragshilfsmittel, Härter, Viskositätserhöhende Mittel, Stabilisatoren, Konservierungsmittel usw., z. B. die im folgenden angegebenen, nach den herkömmlichen Verfahren auf dem Gebiet der Herstellung von photographischen Emulsionen eingebracht werden.

Das lichtempfindliche Material der photographischen Emulsionen besteht vorzugsweise aus einem kristallinen Silberhalogenid, z. B. Silberchlorid und/oder Silberjodid und/oder Silberbromid, oder einem gemischten Silberhalogenid, wie Silberchloridbromid, Silberchloridjodidbromid oder Silberjodidbromid, mit verschiedenen Verhältnissen der Halogenide zueinander und verschiedenen Silberkonzentrationen.

Als Bindemittel für die Emulsionsteilschichten kann die oben erwähnte Gelatine ganz oder zum Teil durch ein anderes kolloidales Material, wie Albumin, Casein oder Zein, oder durch Harze, z. B. Cellulosederivate, wie sie in den US-PS Nr. 2 322 085 und 2 327 808 beschrieben sind, Polyacrylamide, wie sie in der US-PS Nr. 2 541 474 beschrieben sind, Vinylpolymerisate und dergleichen ersetzt werden.

Bei bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung verwendet man lichtempfindliche Silberhalogenid-Emulsionen, die einen Diffusionsübertragungsverfahren-Belichtungsindex ≥ 50 ergeben. Dieser Index gibt den richtigen Lichtwert für ein Diffusionsübertragungsverfahren an, auf den ein Belichtungsmesser, der auf den ASA-Belichtungsindex geeicht ist, eingestellt werden muss, damit er die richtigen Belichtungsdaten für die Erzeugung von Farbübertragungsabzügen von befriedigender Qualität liefert. Der Diffusionsübertragungsverfahren-Belichtungsindex beruht auf einer charakteristischen Schwärzungskurve, die die ursprüngliche Belichtung der photographischen Silberhalogenid-Emulsionen zu den aus der Kurve entnommenen Dichten beim resultierenden Übertragungsbild in Beziehung setzt. Somit beruht der Diffusionsübertragungsverfahren-Belichtungsindex auf der Belichtung, die eine lichtempfindliche Silberhalogenid-Emulsion für Farbdiffusions-Übertragungsverfahren erhalten muss, um ein annehmbares Farbübertragungsbild zu erhalten. Er ist eine direkte Richtschnur für die Belichtung, die in einer Kamera eingestellt werden muss, damit die Filmeinheit richtig belichtet wird.

Die Erfindung wurde bisher anhand der bevorzugten lichtempfindlichen Komponenten beschrieben, die mindestens zwei selektiv sensibilisierte lichtempfindliche Teilschichten aufweisen, die planparallel aufeinanderliegen, speziell anhand des bevorzugten dreischichtigen («tripack») Aufbaus, der eine rotempfindliche, eine grünempfindliche und eine blauempfindliche Silberhalogenid-Emulsionsteilschicht aufweist, denen jeweils ein blaugrüner, ein purpurner und ein gelber Entwick-

lerfarbstoff zugeordnet ist. Die lichtempfindliche Komponente der Filmeinheit kann mindestens zwei Gruppen von selektiv sensibilisierten winzigen lichtempfindlichen Elementen, die in Form eines lichtempfindlichen Rasters angeordnet sind, enthalten, wobei jedem der winzigen lichtempfindlichen Elemente z. B. ein geeigneter Entwicklerfarbstoff in oder hinter dem entsprechenden Teil der Silberhalogenid-Emulsion zugeordnet ist. Im allgemeinen enthält ein geeignetes lichtempfindliches Raster winzige rot-sensibilisierte, grün-sensibilisierte und blau-sensibilisierte Emulsionselemente, die nebeneinander in Rasterform angeordnet sind und denen ein blaugrüner, ein purpurner bzw. ein gelber Entwicklerfarbstoff zugeordnet ist.

Nach der Erfindung können auch ein schwarzer Entwickler-Farbstoff oder ein Gemisch von Entwicklerfarbstoffen für die Erzeugung von schwarz-weißen Übertragungsbildern angewandt werden. Z. B. können Entwicklerfarbstoffe der drei subtraktiven Farben im geeigneten Mischungsverhältnis, so dass die Farben zusammen schwarz ergeben, angewandt werden.

Der in dieser Beschreibung gebrauchte Ausdruck «positives Bild» soll nicht im engen Sinne verstanden werden, sondern es soll zum Ausdruck gebracht werden, dass das auf der Bildempfangsschicht erzeugte Bild in bezug auf das Bild in den lichtempfindlichen Emulsionsschichten «umgekehrt» im positiv-negativen Sinne ist. Als Beispiel einer anderen Bedeutung von «positives Bild» ergibt sich bei der Annahme, dass das lichtempfindliche Element über ein Dianegativ mit aktinischer Strahlung belichtet wurde. In diesem Fall ist das latente Bild in den Emulsionsschichten ein positives und das in der Bildempfangsschicht erzeugte Farbstoffbild ein negatives. Der Ausdruck «positives Bild» soll jedoch auch ein solches Bild in der Bildempfangsschicht umfassen.

Es ist klar, dass infolge des Aufbaus der bevorzugten Filmeinheit das bei gerichteter Belichtung der Filmeinheit mit dem gewählten Motiv und Entwicklung erhaltene Übertragungsbild ein geometrisch umgekehrtes Bild des Motivs ist. Will man somit ein nicht-umgekehrtes Übertragungsbild erhalten, so muss die Belichtung der Filmeinheit über ein bildumkehrendes optisches System, wie eine Kamera, die ein bildumkehrendes optisches System aufweist, erfolgen.

Ausser den oben beschriebenen notwendigen Schichten kann die Filmeinheit natürlich zwischen den notwendigen Schichten auch eine oder mehrere Unterschichten enthalten, die ihrerseits ein oder mehrere Additive, wie Weichmacher, enthalten, z. B. zur Verbesserung der Haftung oder dergleichen. Auch können eine oder mehrere der oben beschriebenen Schichten aus zwei oder mehr Teilschichten der gleichen oder verschiedener Komponenten bestehen, die benachbart oder getrennt voneinander sein können, z. B. zwei oder mehr neutralisierende Schichten oder dergleichen, von denen eine sich zwischen der Schicht, die die das blaugrüne Bild erzeugende Komponente enthält, und dem dimensionsstabilen lichtundurchlässigen Träger befinden kann.

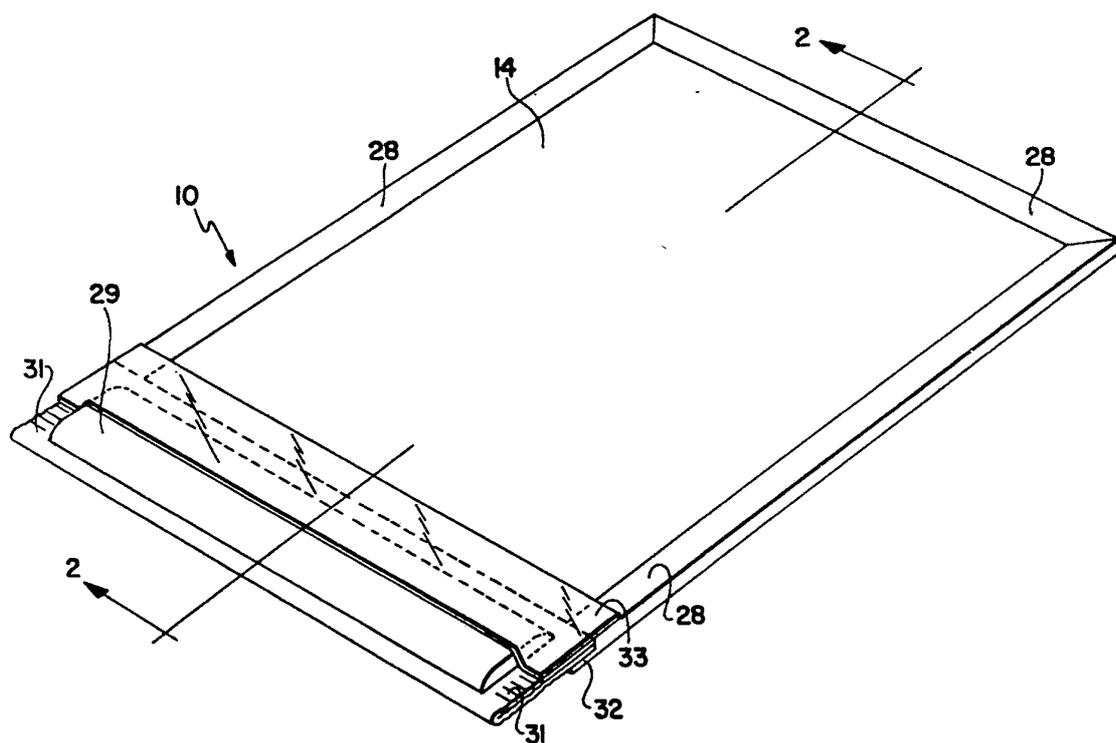


FIG. 1

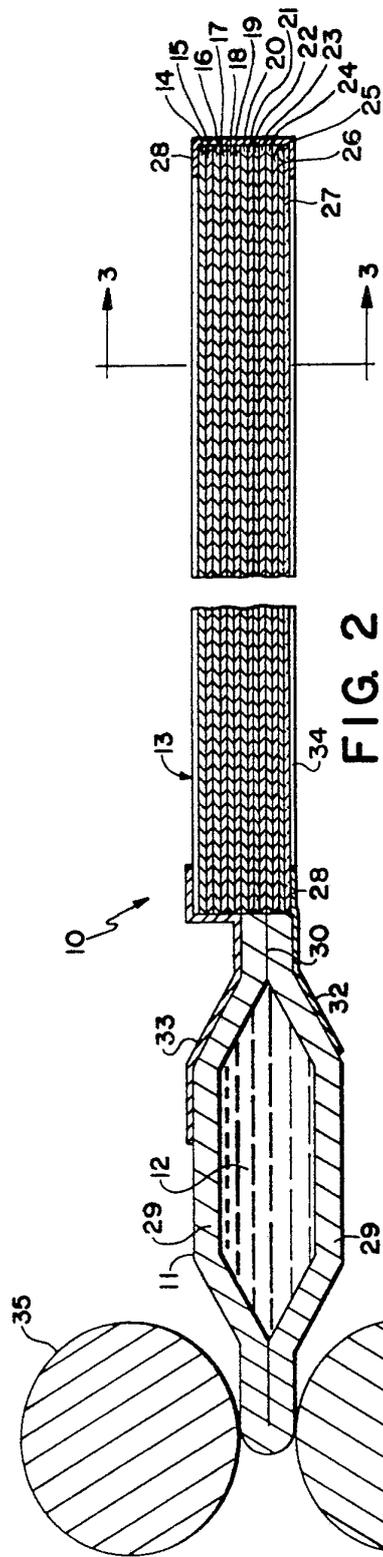


FIG. 2

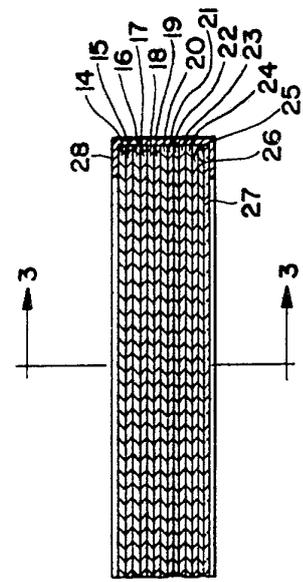
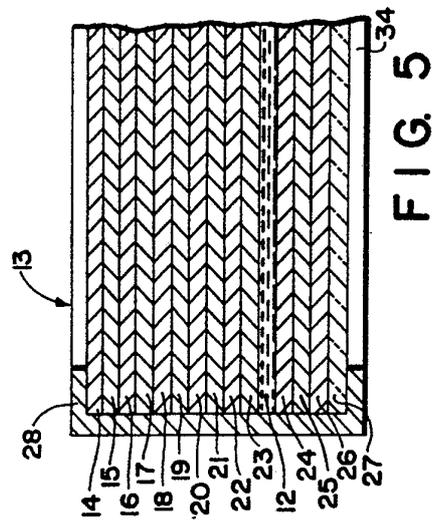
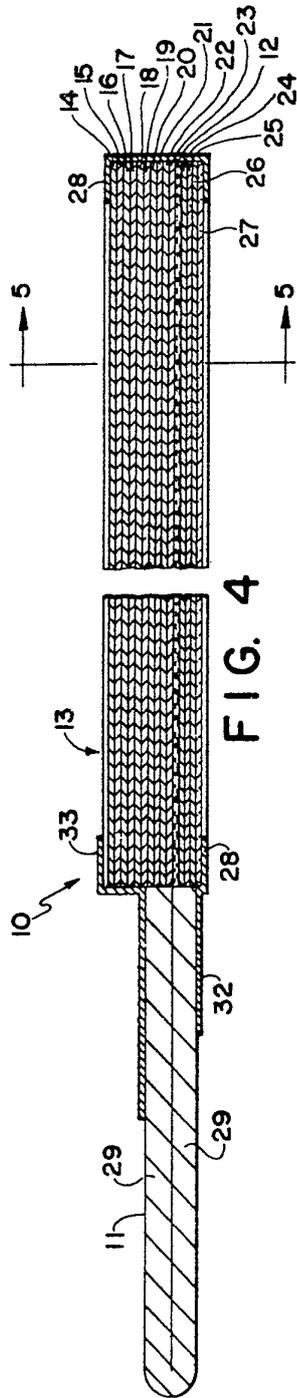


FIG. 3



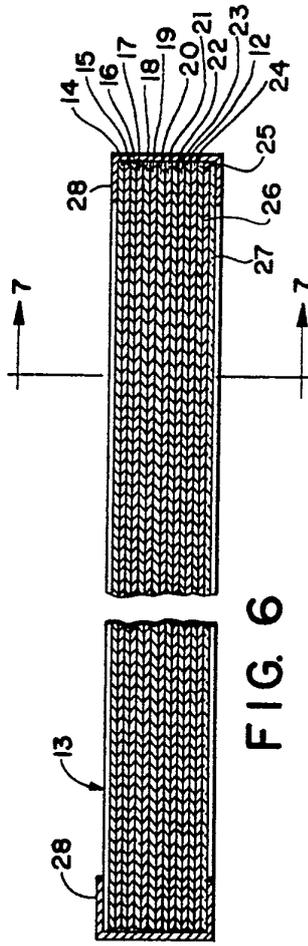


FIG. 6

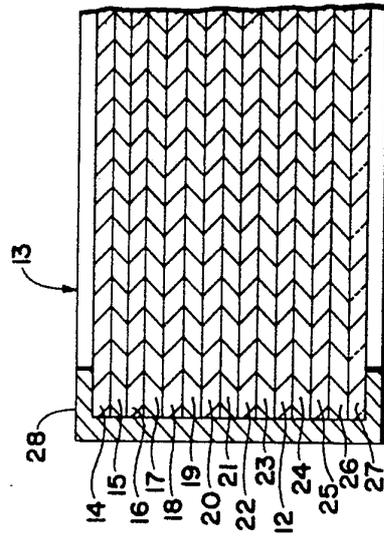


FIG. 7

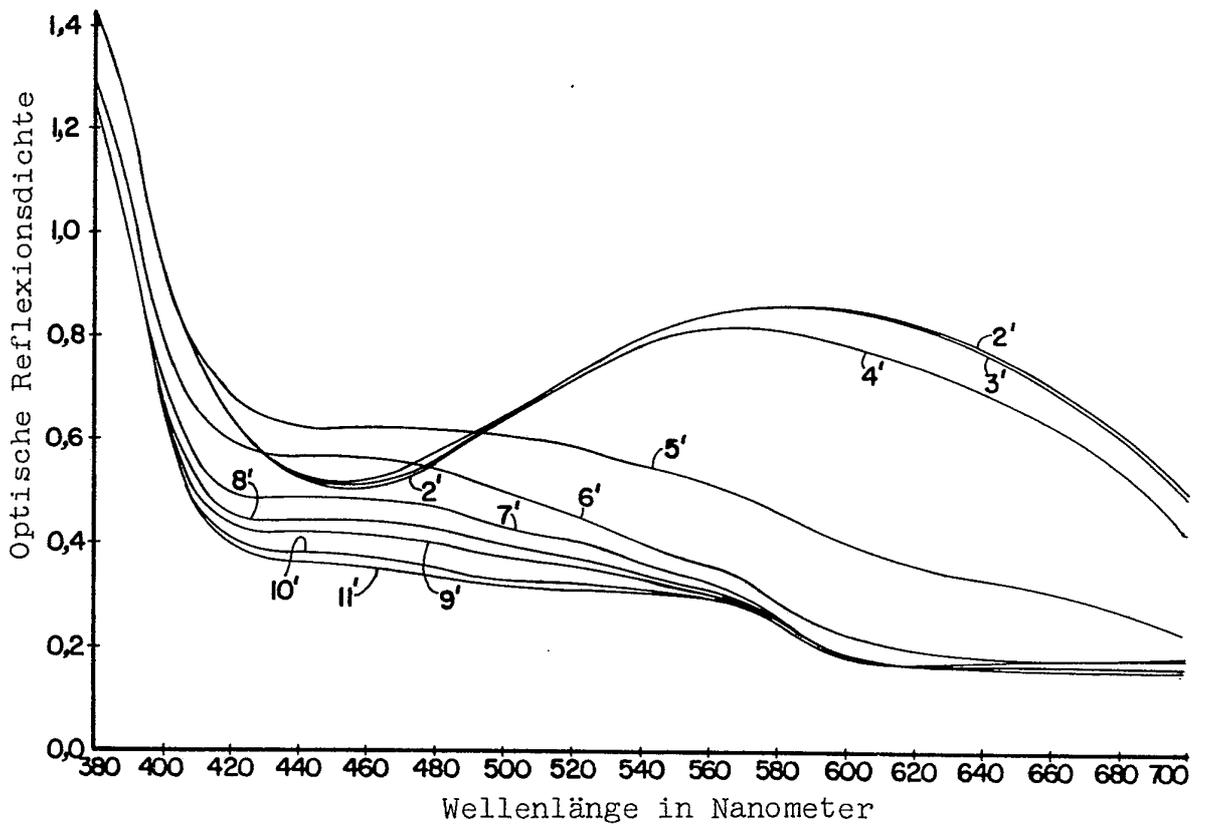
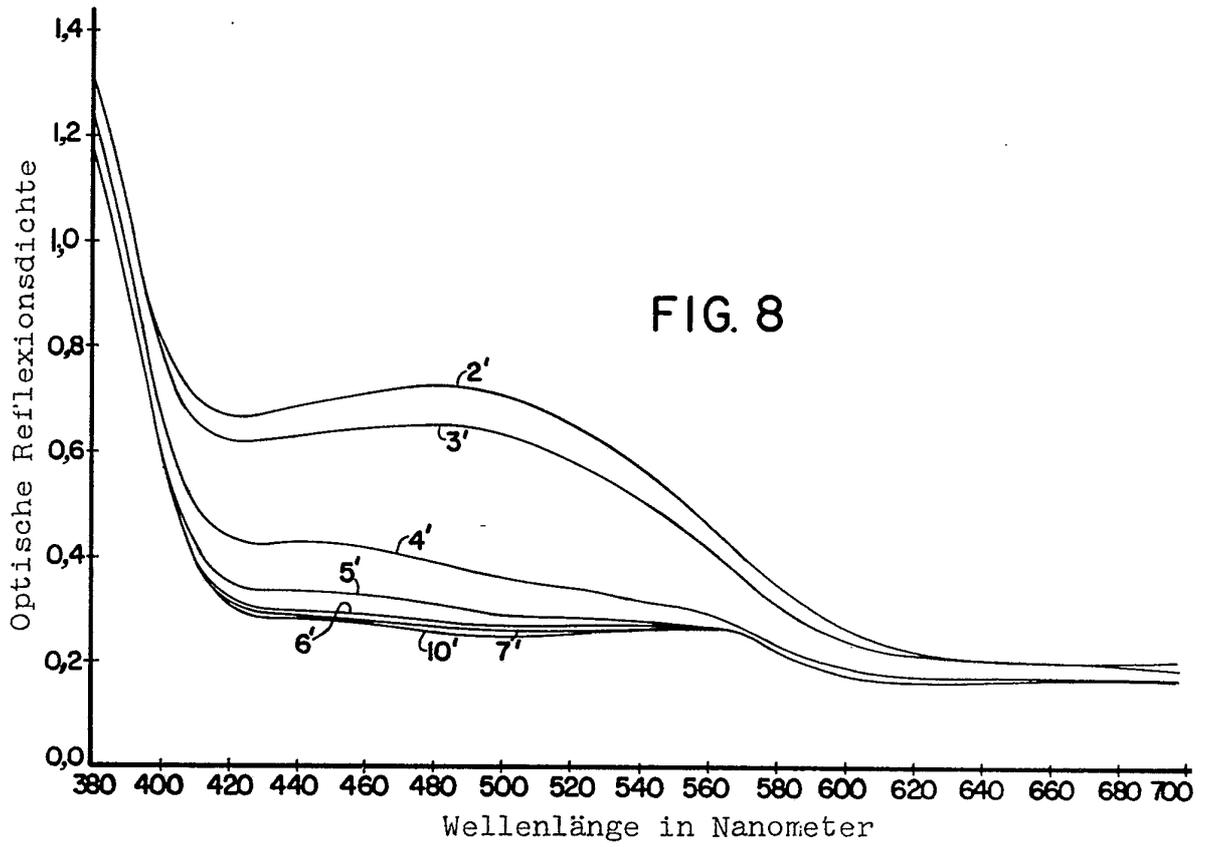


FIG. 9

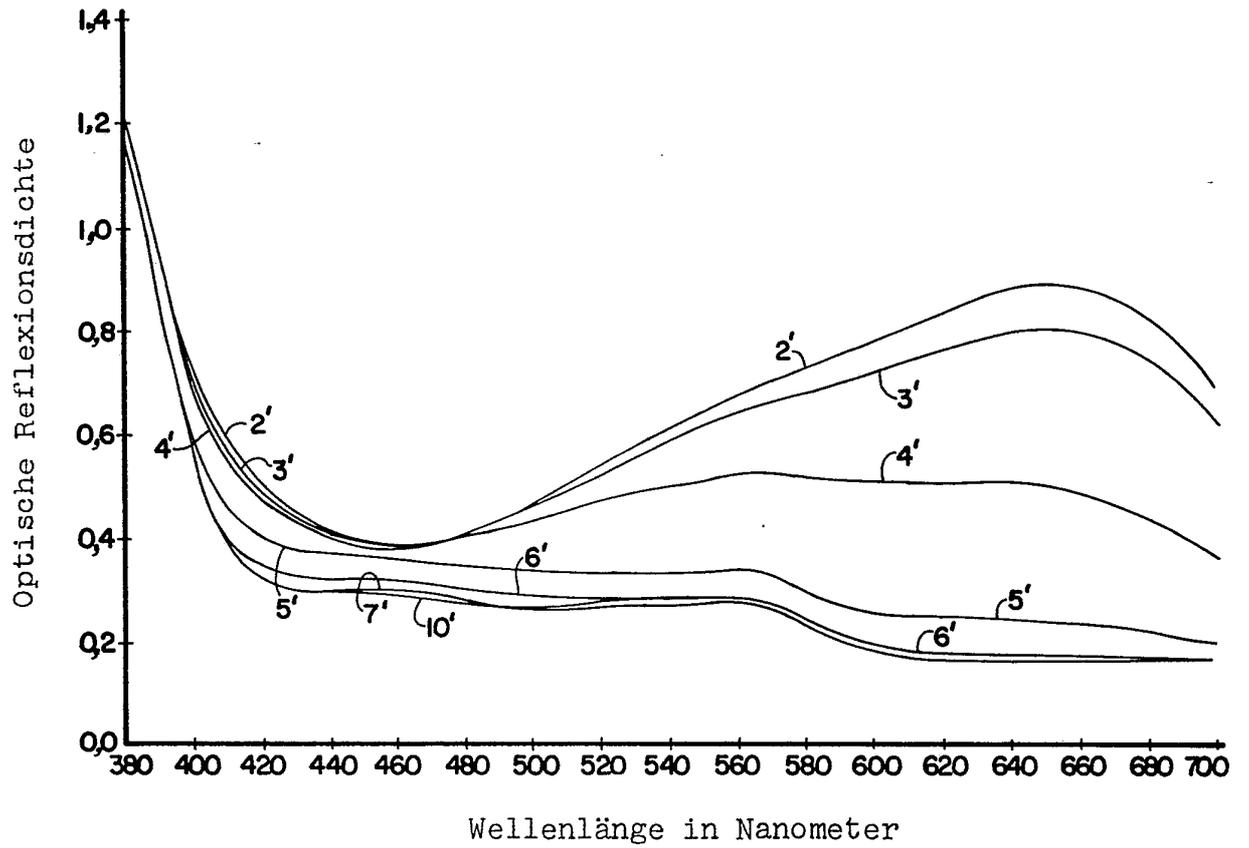


FIG. 10

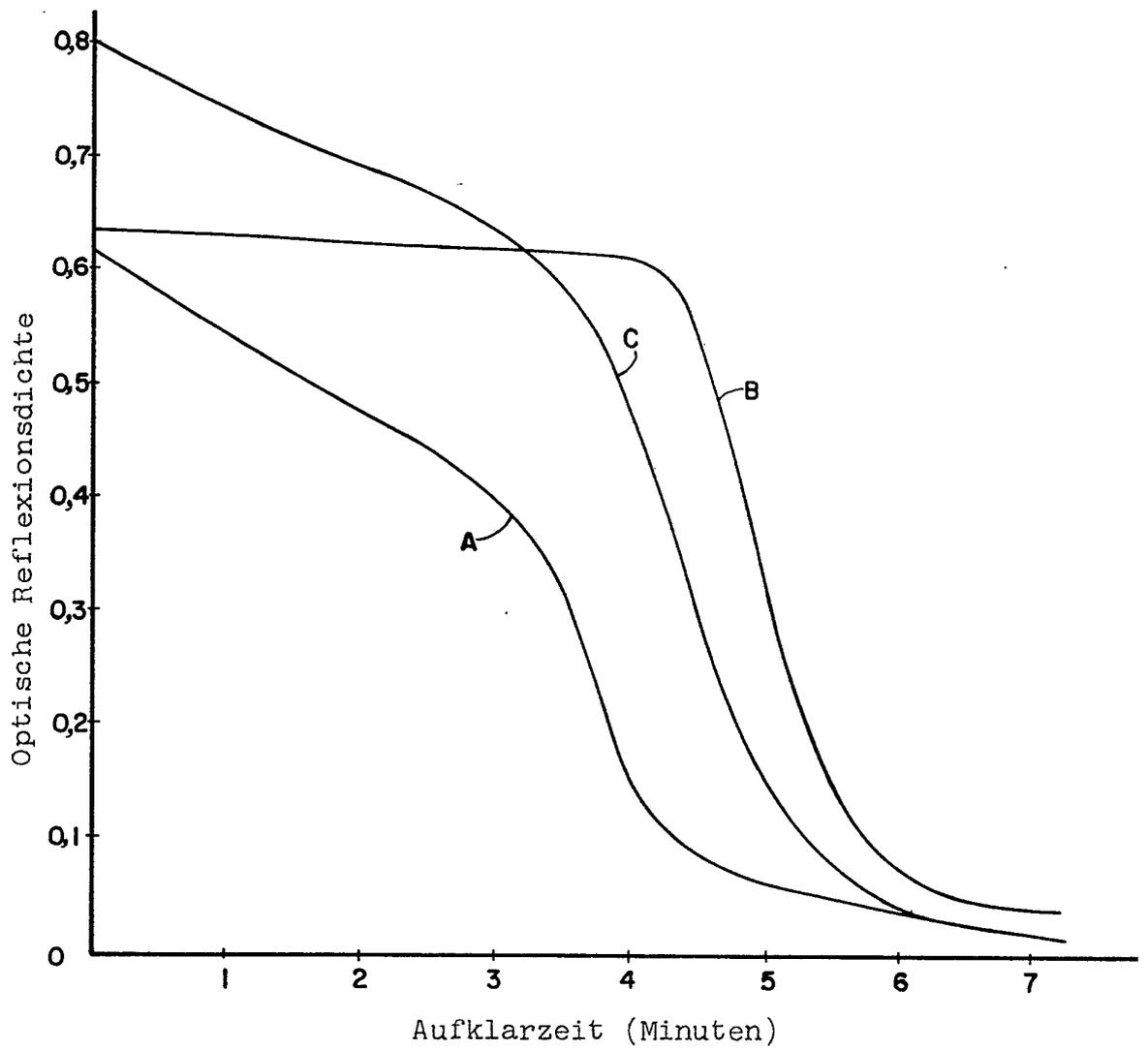


FIG. II