

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **87107150.2**

61 Int. Cl.4: **G 03 C 1/02, G 03 C 5/54**

22 Anmeldetag: **18.05.87**

30 Priorität: **30.05.86 DE 3618141**

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

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: **02.12.87**
Patentblatt 87/49

72 Erfinder: **Peters, Manfred, Dr., Gutenbergstrasse 25,
D-5090 Leverkusen (DE)**
Erfinder: **Becker, Manfred, Dr.,
Max-Beckmann-Strasse 94, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**
Erfinder: **Wingender, Kaspar, Rüttersweg 53,
D-5090 Leverkusen (DE)**
Erfinder: **Kaluschke, Thomas, Metzholz 76a,
D-5653 Leichlingen 1 (DE)**
Erfinder: **Klötzer, Sieghart, Dipl.-Ing., Dellbrücker
Hauptstrasse 203, D-5000 Köln 80 (DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten: **DE FR GB NL**

54 **Durch Wärmebehandlung entwickelbares farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial.**

57 Ein durch Wärmebehandlung entwickelbares farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wird hinsichtlich der D_{min}/D_{max}-Relation und der Empfindlichkeit verbessert, wenn eine Silberhalogenidemulsion verwendet wird, deren Körner mindestens drei Zonen unterschiedlicher Silberhalogenidzusammensetzung aufweisen.

EP 0 247 474 A2

5 AGFA-GEVAERT
Aktiengesellschaft D 5090 Leverkusen 1
Patentabteilung Hs-klu/c

10

Durch Wärmebehandlung entwickelbares farbfotografisches
Aufzeichnungsmaterial

15

Die Erfindung betrifft ein durch Wärmebehandlung ent-
wickelbares farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial
bestehend aus einem Schichtträger mit einer Bindemittel-
20 schicht die als Schichtzusätze mindestens eine farbge-
bende Verbindung und eine Silberhalogenidemulsion ent-
hält, deren Kristalle Zonen unterschiedlicher Halogenid-
zusammensetzung aufweisen und die im folgenden kurz
Zonenemulsion genannt wird. Durch den Einsatz der Zonen-
25 emulsion wird die Empfindlichkeit verbessert, der
Schleier gedrückt und der Verarbeitungsspielraum bei der
Wärmeentwicklung erweitert.

30 Wärmeentwickelbare fotografische Aufzeichnungsmateria-
lien mit Silberhalogenidemulsionen als lichtempfind-
lichen Zusatz sind bereits beschrieben. Eine Übersicht
über den Einsatz von Silberhalogenidemulsionen bei
thermografischen Verfahren in hydrophilen und hydro-
phoben Medien findet sich beispielsweise in Research
35 Disclosure 17029, (Juni 1978). Das Silberhalogenid kann

5 hierbei neben der Bildung des latenten Bildes selbst als
metallisches Silber zum Bildaufbau beitragen oder aber
auch als Oxidationsmittel für nachgeschaltete Farbreak-
tionen dienen. Als mögliche farbgebende Verbindungen
können u.a. konventionelle Farbkuppler oder Leukofarb-
stoffbasen, die bei Oxidation ein Farbstoffbild erzeu-
10 gen, in Frage kommen.

Als farbgebende Verbindung eignen sich in besonderem
Maße solche, die in nicht-diffundierender Form in die
Schicht eines fotografischen Aufzeichnungsmaterials
15 eingelagert werden können und als Folge der Entwicklung
einen diffusionsfähigen Farbstoff freizusetzen vermögen
(Farbabspalter). Die besondere Eignung solcher Farbab-
spalter beruht auf dem Umstand, daß die bildmäßig frei-
gesetzten Farbstoffe auf besondere Bildempfangsschichten
20 übertragen werden können unter Bildung eines brillanten
Farbbildes, das nicht von störendem Bildsilber oder Sil-
berhalogenid überlagert ist und dementsprechend keiner
Nachbehandlung bedarf. Durch Kombination des Wärmeent-
wicklungsverfahrens mit dem Farbdiffusionsverfahren er-
25 gibt sich somit ein vorteilhaftes Schnellverfahren zur
Herstellung farbiger Bilder. Ein hierfür geeignetes
Aufzeichnungsmaterial ist beispielsweise beschrieben in
DE-A-32 15 485.

30 Nach dieser Veröffentlichung wird ein Aufzeichnungsmate-
rial mit einer Schicht, die eine Kombination aus Silber-
halogenid, Silberbenzotriazol, einem Farbabspalter und
Guanidintrichloracetat (Basenspender) enthält, bildmäßig
belichtet und anschließend in Kontakt mit einem Bild-
35

empfangsblatt einer Wärmebehandlung unterworfen, wobei
5 der bildmäßig freigesetzte Farbstoff auf das Bildem-
pfangsblatt übertragen wird. Für die Herstellung mehr-
farbiger Bilder müssen mehrere solcher Kombinationen
vorhanden sein, wobei das Silberhalogenid in jeder die-
10 ser Kombinationen für einen anderen Spektralbereich des
Lichtes empfindlich ist und entsprechend seiner Spek-
tralempfindlichkeit einen Farbabspalter zugeordnet ent-
hält, der einen Farbstoff einer anderen Farbe freisetzt,
meist einer Farbe, die komplementär ist zu der Farbe des
15 Lichtes, für die das betreffende Silberhalogenid eine
überwiegende Empfindlichkeit aufweist. Solche Zuord-
nungen können in verschiedenen Schichten übereinander
angeordnet sein.

Silberhalogenidemulsionen, die bei thermografischen
20 Farbdiffusionsverfahren Verwendung finden, werden in EP-
A-O 123 913 aufgeführt. Beschrieben werden Silber-
halogenidemulsionen mit einem Iodidgehalt zwischen 4 bis
40 mol-%, wobei es sich um Mischkristalle handelt. Die
Emulsionen weisen laut Röntgenbeugungsdiagramm keine
25 Zonen mit reinem Silberiodid auf. Hervorgehoben wird die
schnelle Entwicklungskinetik und gute Empfindlichkeit
der Emulsionen.

Nicht ohne Probleme ist jedoch der Bildschleier, der
30 vielfach noch zu hoch liegt. Dies wird besonders deut-
lich bei thermischer Belastung beispielsweise bei ver-
längerten Prozeßzeiten, die zu einer deutlichen Erhöhung
der Schleierwerte führen. Hierdurch wird der Verar-

35

- 5 beitungsspielraum für ein derartiges Material stark
eingeengt, was naturgemäß ein Problem für die Gleich-
mäßigkeit der Bildergebnisse darstellt. Auch die Emp-
findlichkeit derartiger Aufzeichnungsmaterialien bedarf
der Verbesserung.
- 10 Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein fotothermo-
grafisches Aufzeichnungsmaterial zu schaffen, das ein
niedriges Schleierniveau aufweist. Ein weiteres Ziel der
Erfindung besteht darin, ein wärmeentwickelbares foto-
grafisches Aufzeichnungsmaterial zu schaffen, das eine
15 hohe Schleierstabilität hat, die das Aufzeichnungsma-
terial gegenüber Prozessschwankungen weniger anfällig
macht. Ein weiteres Ziel besteht darin, ein Aufzeich-
nungsmaterial mit einer verbesserten D_{min}/D_{max} -Relation
zu entwickeln. Ein weiteres Ziel der Erfindung ist
20 schließlich, ein Aufzeichnungsmaterial mit einer verbes-
serten Empfindlichkeit herzustellen.

Diese Ziele und Vorteile der Erfindung werden durch
fotothermografische Aufzeichnungsmaterialien mit Silber-
25 halogenidemulsionen erreicht, deren Körner wenigstens
drei Zonen unterschiedlicher Halogenidzusammensetzung
aufweisen (wie nachstehend erläutert), wobei der Über-
gang zwischen zwei jeweils benachbarten Zonen kontinu-
ierlich oder diskontinuierlich (sprunghaft) erfolgen
30 kann. Im einfachsten Fall weisen die Körner einen Kern,
eine äußere Hülle und eine dazwischen angeordnete dritte
Zone auf. Zwischen Kern und äußerer Hülle können jedoch
auch zwei, drei oder mehr Zonen angeordnet sein. Jede

35

5 Zone unterscheidet sich von der oder den unmittelbar be-
nachbarten Zonen durch die spezielle Halogenidzusammen-
setzung. Unter einer Zone ist ein zusammenhängender Be-
reich zu verstehen, der sich über mindestens 0,5 mol-%
des gesamten Silberhalogenids eines jeden Kornes er-
streckt und in dem die Silberhalogenidzusammensetzung
10 weitgehend konstant ist. An den Grenzflächen zwischen
zwei benachbarten Zonen kann die Silberhalogenidzu-
sammensetzung einen Gradienten aufweisen. Die Grenze ist
in diesem Fall dadurch definiert, daß an dieser Stelle
15 die Silberhalogenidzusammensetzung dem Mittelwert der
Silberhalogenidzusammensetzungen in den homogenen
Bereichen der beiden benachbarten Zonen entspricht.

Die einzelnen Zonen können Einschlüsse anderer Zusammen-
setzung, insbesondere solche mit einem höheren Iodidge-
halt enthalten. Jede einzelne Zone kann als Halogenid,
20 Chlorid, Bromid oder Iodid sowie Gemische davon ent-
halten. Sofern ein Gradient hinsichtlich des Iodidge-
haltes vorhanden ist, ist bei einer bevorzugten Aus-
führungsform der Iodidgehalt im Kern oder in der Umge-
bung des Kernes höher als in einer weiter außenliegenden
25 Zone. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform be-
steht der Kern im wesentlichen aus Silberbromid, die
äußerste Zone aus einer Silberbromidiodidemulsion mit
relativ wenig Iodid, z.B. im Bereich zwischen 0 und 10
30 mol-%, und wenigstens eine dazwischenliegende Zwischen-
zone aus einer Silberbromidiodidemulsion mit einem
relativ hohen Silberiodidgehalt, insbesondere von wenig-
stens 5 mol-%. In einer ganz besonders bevorzugten Aus-
führungsform enthält wenigstens eine zwischen Kern und
35 äußerster Hülle liegende Zone eine Silberbromidiodid-
emulsion mit 7 bis 40 mol-% Iodid.

A-G 5145

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Silberhalogenidkörner so aufgebaut, daß von der Korn-
oberfläche zum Kornzentrum hin wenigstens drei Zonen
unterschiedlicher Halogenidzusammensetzung aufeinander
folgen und der lokale Iodidgehalt an wenigstens einer
10 Stelle, die nicht an der Oberfläche und nicht im Zentrum
liegt, ein Maximum annimmt, wobei die Differenz zwischen
dem Iodidgehalt der Zone mit dem höchsten Iodidgehalt
und dem Iodidgehalt der weiter vom Kornzentrum entfernten
Zone mit dem niedrigsten Iodidgehalt mindestens 6
15 mol-%, vorzugsweise mindestens 8 mol-% und in einer ganz
besonders bevorzugten Ausführungsform mindestens 9 mol-%
beträgt und der molare Anteil (Molenbruch) der Zonen,
in denen der Iodidgehalt ein Maximum annimmt, zwischen
10 und 60% liegt, bevorzugt zwischen 15 bis 50% und ganz
besonders bevorzugt zwischen 20 und 40 %.

20 Soweit überwiegend Chloridbromidemulsionen verwendet
werden, besteht eine bevorzugte Ausführungsform darin,
daß im Innern des Kornes mindestens eine Zone vorhanden
ist, deren Chloridgehalt höher ist als der Chloridgehalt
25 der benachbarten Zonen. Der globale Chloridgehalt dieser
Emulsionen liegt vorzugsweise zwischen 0,5 und 95 mol-%,
der maximale lokale Chloridgehalt zwischen 20 und 100
mol-%.

30 Der mittlere Durchmesser der Kugel, deren Volumen gleich
dem Volumen der Silberhalogenidkörner der erfindungsge-
mäß zu verwendenden Silberhalogenidemulsionen ist, liegt
vorzugsweise zwischen 0,15 μm und 2,3 μm , insbesondere
zwischen 0,2 μm und 1,3 μm .

35

Die Silberhalogenidkörner können in einem beliebigen
5 Habitus vorliegen, z.B. als Würfel, Oktaeder, Tetra-
dekaeder usw.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um
überwiegend kompakte Kristalle, die z.B. kubisch oder
10 oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen. Sie
lassen sich dadurch kennzeichnen, daß sie im wesent-
lichen eine Dicke von mehr als 0,15 μm aufweisen. Das
durchschnittliche Verhältnis von Durchmesser zu Dicke
ist bevorzugt kleiner als 8:1, wobei der Durchmesser des
15 Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises,
dessen Kreisinhalt gleich der projizierten Fläche des
Kornes ist.

Die Kanten und Ecken der Silberhalogenidkörner können
20 abgerundet sein. Die Silberhalogenidkörner können eine
oder mehrere Zwillings Ebenen aufweisen, auf wenigstens
einer ihrer Oberflächen Vertiefungen aufweisen oder mit
Warzen ausgestattet sein. Die Korngrößenverteilung der
Silberhalogenidkörner kann monodispers, oligodispers
25 oder polydispers sein.

Die Silberhalogenidemulsionen können mittels der üb-
lichen Verfahrensweisen (z.B. Einfacheinlauf, Doppel-
30 einlauf, mit konstantem oder beschleunigtem Stoffzu-
fluß) hergestellt werden. Besonders bevorzugt ist die
Herstellung nach dem Doppeleinlaufverfahren unter Steue-
rung des pAg-Wertes. Verwiesen wird auf die Research
Disclosure 17643 (Dezember 1978), Abschnitte I und II.

35

5 Während der Fällung können fotografisch aktive Verbindungen, wie Verbindungen von Kupfer, Thallium, Blei, Wismut, Cadmium, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin, Gold, Schwefel, Selen und Tellur, anwesend sein.

10 Die Emulsionen sind bevorzugt an der Kornoberfläche zu einer hohen Oberflächenempfindlichkeit chemisch sensibilisiert. Es ist aber auch möglich, zusätzlich wenigstens eine der inneren Zonen vor Abschluß des Kornwachstums chemisch zu sensibilisieren. Zur chemischen Sensibilisierung können die bekannten Methoden verwendet werden, z.B. mit aktiver Gelatine oder mit Verbindungen von Schwefel, Selen, Tellur, Gold, Palladium, Platin, Iridium, wobei die pAg -Werte zwischen 4 und 10, die pH -Werte zwischen 3,5 und 9 und die Temperaturen zwischen 30° C und 90° C schwanken können; die chemische Sensibilisierung kann in Gegenwart von heterocyclischen Stickstoffverbindungen wie Imidazolen, Azaindenen, Azapyridazinen und Azapyrimidinen und Thiocyanatderivaten, Thioethern und anderen Silberhalogenidlösungsmitteln durchgeführt werden. Ersatzweise oder zusätzlich können die erfindungsgemäßen Emulsionen einer Reduktionssensibilisierung unterzogen werden, z.B. durch Wasserstoff, durch niedrigen pAg (z.B. kleiner als 5) und/oder hohen pH (z.B. über 8), durch Reduktionsmittel wie Zinn(II)-chlorid, Thioharnstoffdioxid und Aminoborane.

15

20

25

30

35

5 Die Oberflächenreifkeime können auch als Troglodyten-
keime (Suboberflächenkeime) gemäß DE-A-2 306 447 und US-
A- 3 966 476 vorliegen. Weitere Methoden sind beschrie-
ben in Research Disclosure 17643, Abschnitt III.

10 Die Emulsionen können während und/oder nach der Fällung
sowie vor, während und/oder nach der chemischen Reifung
oxidiert werden, z.B. mit Eisen(III)-Verbindungen,
Quecksilber(II)-Verbindungen, N-(m-Nitrobenzyl)-
chinoliniumchlorid.

15 Die Emulsionen können in an sich bekannter Weise
spektral sensibilisiert werden, z.B. mit den üblichen
Polymethinfarbstoffen, wie Neutrocyaninen, basischen
oder sauren Carbocyaninen, Rhodacyaninen, Hemicyaninen,
20 Styrylfarbstoffen, Oxonolen und ähnlichen. Derartige
Sensibilisatoren sind von F.M. Hamer in "The Cyanine
Dyes and related Compounds", (1964), beschrieben. Ver-
wiesen sei diesbezüglich insbesondere auf Ullmanns En-
zyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 18,
25 Seiten 431 ff und auf Research Disclosure 17 643, Ab-
schnitt IV. Die spektrale Sensibilisierung kann zu jedem
Zeitpunkt der Emulsionsherstellung erfolgen, d.h.
während oder nach der Silberhalogenidfällung und vor,
während oder nach der chemischen Sensibilisierung.

30 Üblicherweise enthalten die farbfotografischen Auf-
zeichnungsmaterialien mindestens je eine Silber-
halogenidemulsionsschichten-Einheit für die Aufzeichnung
von Licht jedes der drei Spektralbereiche Rot, Grün und
Blau.

35

5 Die beschriebenen Emulsionen eignen sich hervorragend für die Verwendung in fotothermografischen Aufzeichnungsmaterialien. Hierbei zeichnen sie sich bei hoher Entwicklungskinetik durch niedrige Minimaldichten, hohe Maximaldichte und hohe Empfindlichkeit aus.

10 Die Menge des lichempfindlichen Silberhalogenids im Schichtaufbau kann in der jeweiligen Schicht zwischen 0,01 und 3,0 g pro m² betragen, wobei sich die tatsächliche Menge des eingesetzten Silberhalogenids jeweils nach den Erfordernissen der eingesetzten Reaktions-
15 partner und den gewünschten Effekten richtet.

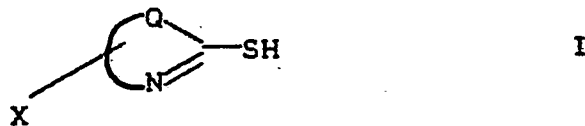
Die erfindungsgemäßen Emulsionen können untereinander oder mit andersartigen Emulsionen abgemischt werden. Es können auch organische Silbersalze zugesetzt werden, die
20 als Beschleuniger bei der Wärmeentwicklung wirken können. Brauchbare Verbindungen sind beispielsweise Silbersalze von aliphatischen und aromatischen Carbon- säuren. Weiterhin können Silbersalze von Verbindungen, die eine Mercapto- oder Thiongruppe enthalten, verwendet
25 werden. Zusätzlich können die Silbersalze von Imino- gruppen enthaltenden Verbindungen verwendet werden. In

30

35

5 bevorzugten Beispielen gehören hierzu Silbersalze von
Benzotriazol und dessen Derivaten, wie zum Beispiel von
alkyl-, hydroxy-, sulfo- oder halogen-substituierten
Benzotriazolen. Die organische Silbersalzverbindung, die
zugesetzt wird, kann in molarem Überschuß bzw. Unter-
10 schuß oder äquimolar zur Silberhalogenidverbindung
zugesetzt werden. Sie ist dem jeweiligen Erfordernissen
im Schichtaufbau anzupassen.

Für die erfindungsgemäße Silberhalogenidemulsion können
Antischleiermittel und Stabilisatoren verwendet werden.
15 Von Vorteil sind schleiersenkende Verbindungen, die der
folgenden Formel I entsprechen.



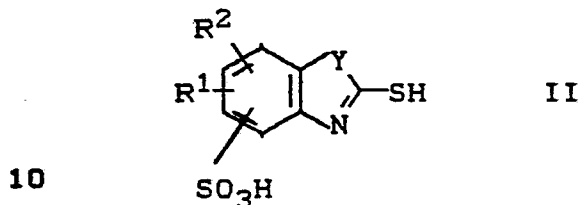
worin

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

30 X eine Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe oder einen
eine Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe enthalten-
den Rest bedeuten, wobei die Carbonsäure-bzw. Sul-
fonsäuregruppe auch in anionischer Form vorliegen
kann, z.B. als Alkali-, Erdalkali- oder Ammonium-
salz, wie auch Salz von organischen Basen wie Tri-
oder Tetraalkylammoniumsalz.

35

5 Besonders vorteilhafte schleiersenkende Verbindungen
sind solche der allgemeinen Formel II



worin

Y -O-, -S-, -Se- oder -NR³-;

15

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

25

R³ Wasserstoff, Alkyl bevorzugt mit bis zu 6 C-Atomen
wie Methyl, Ethyl, Alkenyl wie Allyl, Cycloalkyl
wie Cyclohexyl, Aralkyl wie Benzyl, Aryl wie
Phenyl, wobei die genannten Reste weiter substi-
tuiert sein können, z.B. durch Hydroxy, Alkoxy oder
Halogen, bedeuten.

30

Die genannten heterocyclischen Mercaptoazolcarbonsäuren
bzw. -sulfonsäuren sind bekannte Verbindungen, ihre Her-
stellung ist in der einschlägigen Literatur beschrie-
ben.

35

A-G 5145

5 Ein weiterer wesentlicher Bestandteil des erfindungsge-
mäßigen fotothermografischen Aufzeichnungsmaterials ist
eine nicht diffundierende farbgebende Verbindung. Diese
kann als Folge einer bei der Entwicklung stattfindenden
Redoxreaktion einen diffusionsfähigen Farbstoff frei-
10 setzen. Sie wird im folgenden als Farbabspalter bezeich-
net.

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

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

Als besonders vorteilhaft erweisen sich hierbei redox-
25 aktive Farbabspalter der Formel

BALLAST - REDOX - FARBSTOFF,

30 worin bedeuten

BALLAST einen Ballastrest

35

5 REDOX eine redoxaktive Gruppe, d.h. eine Gruppe
die unter den Bedingungen der alkalischen
Entwicklung oxidierbar oder reduzierbar
ist und je nachdem, ob sie im oxidierten
oder im reduzierten Zustand vorliegt, in
10 unterschiedlichem Ausmaß einer Eliminierungs-
reaktion, einer nukleophilen Ver-
drängungsreaktion, einer Hydrolyse oder
einer sonstigen Spaltungsreaktion unter-
liegt mit der Folge, daß der Rest FARB-
STOFF abgespalten wird, und
15 FARBSTOFF den Rest eines diffusionsfähigen Farb-
stoffes, z.B. eines Gelb-, Purpur- oder
Blaugrünfarbstoffes, oder den Rest eines
Farbstoffvorläufers.

20 Als Ballastreste sind solche Reste anzusehen, die es er-
möglichen, die erfindungsgemäßen Farbabspalter in den
üblicherweise bei fotografischen Materialien verwendeten
hydrophilen Kolloiden diffusionsfest einzulagern. Hierzu
25 sind vorzugsweise organische Reste geeignet, die im all-
gemeinen geradkettige oder verzweigte aliphatische Grup-
pen mit im allgemeinen 8 bis 20 C-Atomen und gegebenen-
falls auch carbocyclische oder heterocyclische gegeben-
enfalls aromatische Gruppen enthalten. Mit dem übrigen
30 Molekülteil sind diese Reste entweder direkt oder indi-
rekt, z.B. über eine der folgenden Gruppen verbunden:
-NHCO-, -NHSO₂-, -NR-, wobei R Wasserstoff oder Alkyl be-
deutet, -O- oder -S-. Zusätzlich kann der Ballastrest

35

5 auch wasserlöslichmachende Gruppen enthalten, wie z.B. Sulfogruppen oder Carboxylgruppen, die auch in anionischer Form vorliegen können. Da die Diffusionseigenschaften von der Molekülgröße der verwendeten Gesamtverbindung abhängen, genügt es in bestimmten Fällen, z.B. wenn das verwendete Gesamtmolekül groß genug ist,
10 als Ballastreste auch kürzerkettige Reste zu verwenden.

Redoxaktive Trägerreste der Struktur BALLAST-REDOX- und entsprechende Farbabspalter sind in den verschiedensten Ausführungsformen bekannt. Auf eine detaillierte Darstellung kann an dieser Stelle verzichtet werden im Hinblick auf den genannten Übersichtartikel im Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22 (1983) 191-209.
15

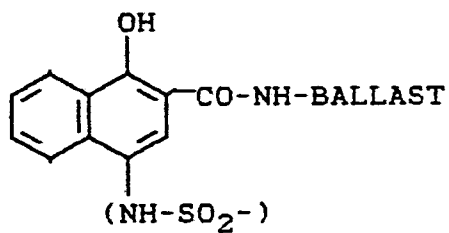
Lediglich zur Erläuterung sind im folgenden einige Beispiele für redoxaktive Trägerreste aufgeführt, von denen ein Farbstoffrest nach Maßgabe einer bildmäßig stattgefundenen Oxidation oder Reduktion abgespalten wird:
20

25

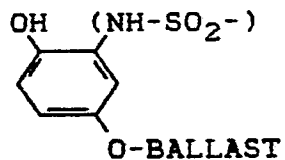
30

35

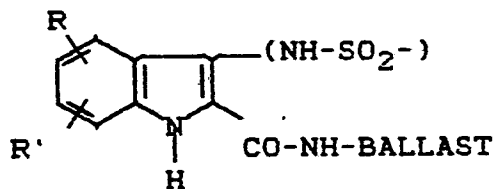
5



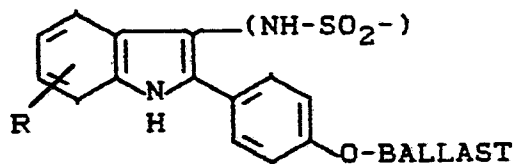
10



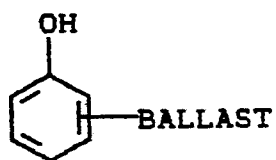
15



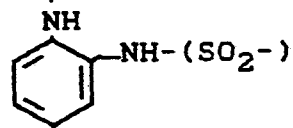
20



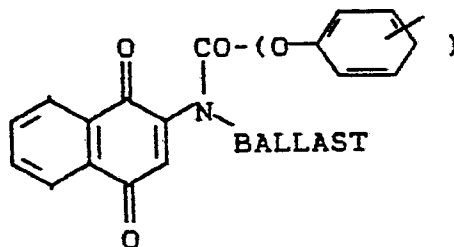
25



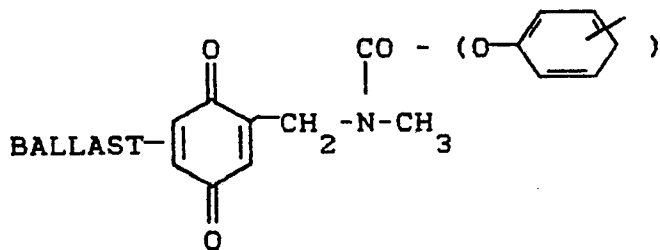
30



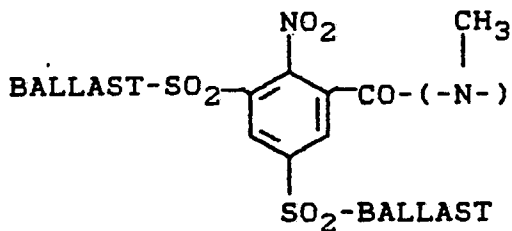
35



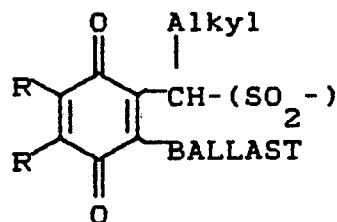
5



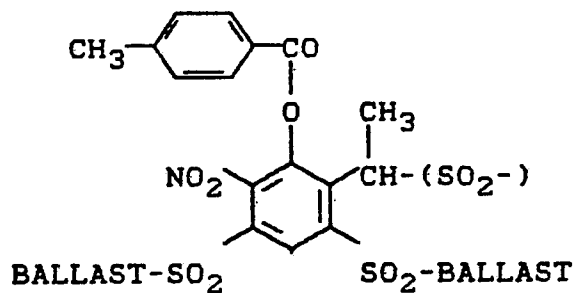
10



15

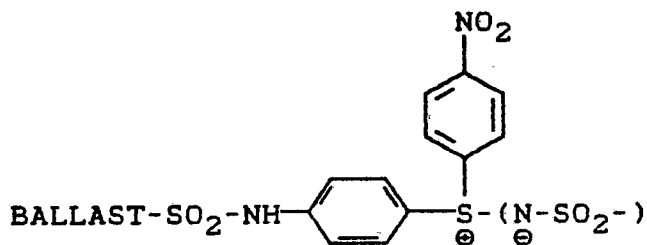


20



25

30



35

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

Als Farbstoffreste sind grundsätzlich die Reste von Farbstoffen aller Farbstoffklassen geeignet, soweit sie genügend diffusionsfähig sind, um aus der lichtempfindlichen Schicht des lichtempfindlichen Materials in eine Bildempfangsschicht diffundieren zu können. Zu diesem Zweck können die Farbstoffreste mit einer oder mehreren alkalilöslichmachenden Gruppen versehen sein. Als alkalilöslichmachende Gruppen sind unter anderem geeignet Carboxylgruppen, Sulfogruppen, Sulfonamidgruppen sowie aromatische Hydroxylgruppen. Solche alkalilöslichmachende Gruppen können in den erfindungsgemäß verwendeten Farbabspaltern bereits vorgebildet sein oder erst aus der Abspaltung des Farbstoffrestes von dem mit Ballastgruppen behafteten Trägerrest resultieren. An Farbstoffen, die für das erfindungsgemäße Verfahren beson-

35

- ders geeignet sind, sind zu erwähnen: Azofarbstoffe,
5 Azomethinfarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, Phthalocyanin-
farbstoffe, indigoide Farbstoffe, Triphenylmethan-
farbstoffe, einschließlich solcher Farbstoffe, die mit
Metallionen komplexiert oder komplexierbar sind.
- 10 Unter den Resten von Farbstoffvorläufern sind die Reste
solcher Verbindungen zu verstehen, die im Laufe der fo-
tografischen Verarbeitung, insbesondere unter den Be-
dingungen der Wärmeentwicklung, sei es durch Oxidation,
sei es durch Kupplung, durch Komplexbildung oder durch
15 Freilegung einer auxochromen Gruppen in einem chromopho-
ren System, beispielsweise durch Verseifung, in Farb-
stoffe übergeführt werden. Farbstoffvorläufer in diesem
Sinn können sein Leukofarbstoffe, Kuppler oder auch
Farbstoffe, die im Laufe der Verarbeitung in andere
20 Farbstoffe umgewandelt werden. Sofern nicht eine Unter-
scheidung zwischen Farbstoffresten und den Resten von
Farbstoffvorläufern von wesentlicher Bedeutung ist,
sollten letztere im folgenden auch unter der Bezeichnung
Farbstoffreste verstanden werden.
- 25 Geeignete Farbabspalter sind beispielsweise beschrieben
in:
- 30 US-A- 3 227 550, US-A- 3 443 939, USA-A- 3 443 940,
DE-A- 19 30 215, DE-A- 22 42 762, DE-A- 24 02 900,
DE-A- 24 06 664, DE-A- 25 05 248, DE-A- 25 43 902,
DE-A- 26 13 005, DE-A- 26 45 656, DE-A- 28 09 716,
DE-A- 28 23 159, BE-A- 861 241, EP-A- 0 004 399,
EP-A- 0 004 400, DE-A- 30 08 588, DE-A- 30 14 669,
35 GB-A- 80 12 242.

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

20 Für die erfindungsgemäßen wärmeentwickelbaren Aufzeich-
nungsmaterialien besonders geeignete oxidierbare Farbab-
spalter sind beispielsweise in DE-A- 26 45 656 beschrie-
ben.

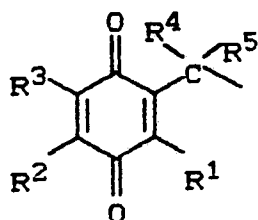
25 Wenn der Farbspalter oxidierbar ist, dann stellt er
selbst ein Reduktionsmittel dar, das unmittelbar oder
mittelbar unter Mitwirkung von Elektronenübertragungs-
mitteln (elektron transfer agent, ETA) durch das bild-
mäßig belichtete Silberhalogenid oxidiert wird. Hierbei
entsteht eine bildmäßige Differenzierung hinsichtlich
der Fähigkeit, den diffusionsfähigen Farbstoff freizu-
30 setzen. Wenn andererseits der Farbabspalter reduzierbar
ist, dann verwendet man ihn zweckmäßig in Kombination
mit einem in begrenzter Menge vorliegenden Reduktions-
mittel, einer sogenannten Elektronendonoverbindung oder
einer Elektronendonovorläuferverbindung, die in diesem
Fall neben dem Farbabspalter und dem lichtempfindlichen

35

5 Silberhalogenid in der gleichen Bindemittelschicht enthalten ist. Auch im Fall der Verwendung von reduzierbaren Farbabspaltern in Kombination mit Elektronendonoverbindungen kann sich die Mitwirkung von Elektronenübertragungsmitteln als günstig erweisen.

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

15



"Carquin"

20

worin bedeuten

R¹ Alkyl oder Aryl;

25

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

30

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

35

5 R⁴ Alkyl;

R⁵ Alkyl oder vorzugsweise Wasserstoff,

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

10

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

20

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

30

35

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

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

35

5 In einer weiteren Ausführungsform können auch kupplungs-
fähige Farbabspalter eingesetzt werden, die als Folge
einer Kupplungsreaktion einen diffusionsfähigen Farb-
stoff freisetzen können. Hierbei gibt es zwei Möglich-
keiten. Im ersten Fall wird der Farbstoff erst durch
10 chromogene Kupplung gebildet, wobei eine diffusions-
hemmende Ballastgruppe aus der Kupplungsposition abge-
spalten wird. Im anderen Fall liegen nicht diffundie-
rende Kuppler vor, die in der Kupplungsstelle einen
bereits vorgebildeten Farbstoffrest als Fluchtgruppe
15 enthalten, der durch Kupplung abgespalten und damit
diffusionsfähig wird. Derartige Systeme sind beispiels-
weise in US-A-3 227 550 beschrieben. Bei den Farbab-
spaltern kann es sich desweiteren auch um polymere
Kuppler, vom Farbstoff freisetzenden Typ, handeln, wie
sie beispielsweise in DE-A-34 22 455 beschrieben sind.
20

Die genannten wesentlichen Bestandteile des erfindungs-
gemäßen Aufzeichnungsmaterials, nämlich die besondere
Silberhalogenidemulsion und der Farbabspalter, gege-
benenfalls in Kombination mit einer Elektronendonor-
25 verbindung, liegen nebeneinander in einem Bindemittel
dispergiert vor. Hierbei kann es sich gleichermaßen um
hydrophobe wie hydrophile Bindemittel handeln, letztere
sind jedoch bevorzugt. Als Bindemittel für die licht-
empfindliche Schicht wird vorzugsweise Gelatine verwen-
30 det. Diese kann jedoch ganz oder teilweise durch andere
natürliche oder synthetische Bindemittel ersetzt werden.
An natürlichen Bindemitteln sind z.B. Alginsäure und
deren Derivate wie Salze, Ester oder Amide, Cellulose-
derivate wie Carboxymethylcellulose, Alkylcellulose wie
35 Hydroxyethylcellulose, Stärke und deren Derivate sowie

5 Caragenate geeignet. An synthetischen Bindemitteln seien erwähnt Polyvinylalkohol, teilweise verseiftes Polyvinylacetat und Polyvinylpyrrolidon.

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

15 Die lichtempfindliche Bindemittelschicht enthält für die Erzeugung monochromer Farbbilder zugeordnet zu dem lichtempfindlichen Silberhalogenid einen oder auch mehrere Farbabspalter, aus denen Farbstoffe einer bestimmten Farbe freigesetzt werden. Die insgesamt resultierende Farbe kann sich durch Mischung mehrerer Farbstoffe ergeben. Auf diese Weise ist es auch möglich, durch genau abgestimmte Abmischung mehrerer Farbabspalter unterschiedlicher Farbe schwarzweiße Bilder zu erzeugen. Zur Herstellung mehrfarbiger Farbbilder enthält das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung mehrere, d.h. in der Regel drei, Zuordnungen von Farbabspalter und jeweils unterschiedlich spektral sensibilisiertem Silberhalogenid, wobei bevorzugt
20 jeweils der Absorptionsbereich des aus dem Farbabspalter freigesetzten Farbstoffes mit dem Bereich der spektralen Empfindlichkeit des zugeordneten Silberhalogenids im wesentlichen übereinstimmt. Die verschiedenen Zuordnungen aus Farbabspalter und zugeordnetem Silberhalogenid
25
30
35

5 können in verschiedenen Bindemittelschichten des
farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials untergebracht
sein, wobei sich bevorzugt zwischen diesen verschiedenen
Bindemittelschichten Trennschichten aus einem wasser-
durchlässigen Bindemittel, z.B. Gelatine, befinden, die
10 beispielsweise einen Scavenger für Entwickleroxida-
tionsprodukte enthalten, die im wesentlichen die Funktion
haben, die verschiedenen Zuordnungen voneinander zu
trennen und auf diese Weise einer Farbverfälschung
entgegenzuwirken. In einem solchen Fall enthält das
15 farbfotografische Aufzeichnungsmaterial der vorliegenden
Erfindung beispielsweise eine lichtempfindliche Binde-
mittelschicht, in der das darin enthaltene Silberhalo-
genid durch spektrale Sensibilisierung überwiegend
rotempfindlich ist und in der ein Blaugrünfarbabspalter
20 enthalten ist, eine weitere lichtempfindliche Binde-
mittelschicht, in der das darin enthaltene Silberhalogenid
durch spektrale Sensibilisierung überwiegend grünemp-
findlich ist und in der ein Purpurfarbstoffabspalter
enthalten ist, und eine dritte lichtempfindliche
25 Bindemittelschicht, in der das darin enthaltene Silber-
halogenid aufgrund der Eigenempfindlichkeit oder durch
spektrale Sensibilisierung überwiegend blauempfindlich
ist und in der ein Gelbfarbstoffabspalter enthalten
ist.

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

35

5 Unter einem komplexen Coazervat wird eine Dispersions-
form verstanden, bei der eine Mischung der wesentlichen
Bestandteile in eine gemeinsame Umhüllung aus einem ge-
härteten Bindmittel eingeschlossen ist. Solche Disper-
sionen werden auch als Paketemulsion bezeichnet. Sie
werden durch komplexe Coazervation erhalten.

10

Methoden zur Herstellung einer Paketemulsion, in der
eine farbbildende Substanz durch komplexe Coazervation
eingearbeitet ist, sind beispielsweise beschrieben in
15 US-A-3 276 869 und US-A-3 396 026. Die Verwendung von
Paketemulsionen in wärmeentwickelbaren Aufzeichnungsmaterialien ist beispielsweise in DE-A-32 32 674 beschrieben.

20 Die Verwendung von Paketemulsionen ermöglicht erfindungsgemäß die Zusammenfassung mehrerer Emulsionsanteile schließlich der betreffenden Farbabspalter in einer einzigen Bindemittelschicht, ohne daß die spektrale Zuordnung verloren geht und hierdurch eine Farbverfälschung auftritt. Dies ist deswegen möglich, weil das Ausmaß der
25 Belichtung eines bestimmten Silberhalogenidteilchens nahezu ausschließlich bestimmend wird für das Ausmaß der Farbstofffreisetzung aus demjenigen Farbabspalter, der

30

35

sich in dem gleichen Coazervatteilchen (Paket) befindet
5 wie das Silberhalogenid. Die Verwendung von Paktemul-
sionen ermöglicht soomit die Unterbringung je einer
blauempfindlichen, einer grünempfindlichen und einer
rottempfindlichen Silberhalogenidemulsion und jeweils
10 spektral zugeordneten Farbabspaltern in der gleichen
Bindemittelschicht, ohne daß eine schwerwiegende
Farbverfälschung befürchtet werden muß.

Über die bereits genannten Bestandteile hinaus kann das
15 erfindungsgemäße farbfotografische Aufzeichnungsmaterial
weitere Bestandteile und Hilfsstoffe enthalten, die bei-
spielsweise für die Durchführung der Wärmebehandlung und
des hierbei erfolgenden Farbübertrages förderlich sind.
Diese weiteren Bestandteile bzw. Hilfsstoffe können in
20 einer lichtempfindlichen Schicht oder in einer nicht
empfindlichen Schicht enthalten sein.

Solche Hilfsstoffe sind beispielsweise Hilfsentwickler.
Diese Hilfsentwickler haben im allgemeinen entwickelnde
Eigenschaften für belichtetes Silberhalogenid; im vor-
25 liegenden Fall wirken sie sich in erster Linie förder-
lich auf die zwischen dem belichteten Silberhalogenid
und dem Reduktionsmittel ablaufenden Reaktionen aus, wo-
bei das Reduktionsmittel im Falle der Verwendung oxidi-
erbarer Farbabspalter mit letzteren identisch sein
30 kann, bzw. im Fall der Verwendung reduzierbarer Farb-
abspalter seinerseits mit dem Farbabspalter reagiert.
Da diese Reaktion hauptsächlich in einem Übertrag von

35

Elektronen bestehen, werden die Hilfsentwickler auch als
5 Elektronenübertragungsmittel (electron transfer agent;
ETA) bezeichnet.

Beispiele für geeignete Hilfsentwickler sind etwa Hydro-
chinon, Brenzkatechin, Pyrogallol, Hydroxylamin, Ascor-
binsäure, 1-Phenyl-3-pyrazolidon und deren Derivate,
10 z.B. 4-Methyl-1-phenyl-3-pyrazolidon, 4,4-Dimethyl-1-
phenyl-3-pyrazolidon, 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1-phenyl-
3-pyrazolidon, 4-Hydroxymethyl-4-methyl-1-tolyl-3-pyra-
zolidon und 4,4-Dihydroxymethyl-1-phenyl-3-pyrazolidon.
15 In bestimmten Fällen ist es vorteilhaft, diese in mas-
kierter Form mit einer alkalisch abspaltbaren Schutz-
gruppe einzusetzen. Da die Hilfsentwickler gleichsam
eine katalytische Funktion ausüben, ist es nicht erfor-
derlich, daß sie in stöchiometrischen Mengen anwesend
20 sind. Im allgemeinen reicht es aus, wenn sie in Mengen
bis zu 1/2 mol pro mol Farbabspalter in der Schicht
vorhanden sind. Die Einarbeitung in die Schicht kann
beispielsweise aus Lösungen in wasserlöslichen
Lösungsmitteln oder in Form von wäßrigen Dispersionen,
25 die unter Verwendung von Ölbildnern gewonnen wurden,
erfolgen.

Bei kuppelnden Farbsystemen werden Farentwickler benö-
tigt. Verwiesen sei hier auf die üblichen Phenylendi-
30 aminentwickler, desweiteren auf Aminophenole. Aus Stabi-
litätsgründen ist es vorteilhaft, die Entwicklerzusätze
in maskierter Form einzusetzen, wobei die Schutzgruppe
dann unter den Prozeßbedingungen abgespalten wird.

35 Weitere Hilfsstoffe sind Verbindungen, die die Entwick-
lung aktivieren. Geeignet sind Basen bzw. Basenvorläu-

fer, also Verbindungen mit einem pka-Wert von 8 und
5 mehr. Als anorganische Basen kommen beispielsweise
infrage Hydroxide, tertiäre Phosphate, Borate, Carbonate
von Alkali- oder Erdalkalimetallen, oder Ammoniumhy-
droxid. Geeignete organische Basen sind beispielsweise
10 aliphatische Amine, heterocyclische Amine, Amidine,
cyclische Amidine, Guanidine oder cyclische Guanidine.

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

25 Weitere Hilfsstoffe sind beispielsweise Verbindungen,
die unter der Einwirkung von Wärme Wasser freizusetzen
vermögen. Hierfür kommen insbesondere Kristallwasser
enthaltende anorganische Salze infrage, z.B.
30 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

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

35

A-G 5145

Weitere Hilfsstoffe sind beispielsweise die sogenannten
5 thermischen Lösungsmittel, worunter man im allgemeinen
nicht hydrolysierbare organische Verbindungen versteht,
die bei Normalbedingungen fest sind, aber beim Erwärmen
bis zur Temperatur der Wärmebehandlung schmelzen und
hierbei ein flüssiges Medium liefern, in dem die Ent-
10 wicklungsvorgänge schneller ablaufen können. Solche
thermischen Lösungsmittel können beispielsweise als Dif-
fusionsbeschleuniger wirken. Bevorzugte Beispiele für
die thermischen Lösungsmittel umfassen Polyglykole, wie
beispielsweise beschrieben in US-A-3 347 675, z.B. Poly-
15 ethylenglykol mit einem durchschnittlichen Molekularge-
wicht von 1500 bis 20000, Derivate von Polyethylenoxid,
wie beispielsweise dessen Ölsäureester, Bienenwachs,
Monostearin. Geeignet sind beispielsweise Verbindungen
mit einer hohen dielektrischen Konstante, die eine $-SO_2-$
20 oder $-CO-$ Gruppe aufweisen.

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

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

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

A-G 5145

5 Die Entwicklung des bildmäßig belichteten erfindungsge-
mäßigen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials umfaßt
die Teilschritte Silberhalogenidentwicklung, Erzeugung
einer bildmäßigen Verteilung diffusionsfähiger Farb-
stoffe und Diffusionsübertragung dieser bildmäßigen
10 Verteilung in die Bildempfangsschicht. Sie wird dadurch
eingeleitet, daß man das belichtete Aufzeichnungsmate-
rial einer Wärmebehandlung unterzieht, bei der die
lichtempfindliche Bindemittelschicht für eine Zeit von
etwa 0,5 bis 300 s auf eine erhöhte Temperatur, z.B. im
Bereich von 80 bis 250°C, gebracht wird. Hierdurch
15 werden in dem Aufzeichnungsmaterial geeignete Bedingun-
gen für die Entwicklungsvorgänge einschließlich der Farb-
stoffdiffusion geschaffen, ohne daß es der Zufuhr eines
flüssigen Mediums, z.B. in Form eines Entwicklerbades
bedarf. Bei der Entwicklung werden aus den Farbab-
20 spaltern bildmäßig diffusionsfähige Farbstoffe freige-
setzt und auf eine Bildempfangsschicht übertragen, die
entweder integraler Bestandteil des erfindungsgemäßen
farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials ist oder sich
mit jenem zumindest während der Entwicklungszeit in Kon-
25 takt befindet. Hierbei finden in einem Einschritt-Ent-
wicklungsprozeß bildmäßige Silberentwicklung, Farbstoff-
freisetzung und Farbtransfer synchron statt.

30 Darüber hinaus kann die Farbbilderzeugung mit dem erfin-
dungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial
auch in einem Zweischnitt-Entwicklungsprozeß erfolgen,
wobei in einem ersten Schritt die Silberhalogenident-

35

wicklung und Farbstofffreisetzung stattfindet, worauf
5 in einem zweiten Schritt die Farbbildübertragung aus dem
lichtempfindlichen Teil auf einen damit in Kontakt ge-
brachten Bildempfangsteil erfolgt, z.B. durch Erhitzen
auf eine Temperatur zwischen 50 und 150°C, vorzugsweise
auf 70 bis 90°C, wobei in diesem Fall vor dem Laminieren
10 von lichtempfindlichem Teil und Bildempfangsteil noch
Diffusionshilfsmittel (Lösungsmittel) extern angetragen
werden können.

Die Bildempfangsschicht kann demnach auf dem gleichen
15 Schichtträger angeordnet sein wie das lichtempfindliche
Element (Einzelblatt-Material) oder auf einem separaten
Schichtträger (Zweiblatt-Material). Sie besteht im
wesentlichen aus einem Bindemittel, das Beizmittel für
die Festlegung der aus den nichtdiffundierenden Farbab-
20 spaltern freigesetzten diffusionsfähigen Farbstoffe
enthält. Als Beizmittel für anionische Farbstoffe dienen
vorzugsweise langkettige quaternäre Ammonium oder Phos-
phoniumverbindungen, z.B. solche, wie sie beschrieben
sind in US-A- 3 271 147 und US-A- 3 271 148.

25 Ferner können auch bestimmte Metallsalze und deren Hy-
droxide, die mit den sauren Farbstoffen schwerlösliche
Verbindungen bilden, verwandt werden. Weiterhin sind
hier auch polymere Beizmittel zu erwähnen, wie etwa
30 solche, die in DE-A-23 15 304, DE-A-26 31 521 oder DE-A-
29 41 818 beschrieben sind. Bevorzugte Beizen sind
desweiteren Polyvinylimidazolbeizen, die partiell
quaterniert sind, beispielsweise mit Benzyl-,
Hydroxyethyl-, Alkyl-, Epoxipropyl-, Propyl-, Methyl-

35

5 und Ethylhalogeniden, wobei der Quaternierungsgrad
zwischen 1 bis 50 % liegen kann. Die Farbstoffbeizmittel
sind in der Beizmittelschicht in einem der üblichen
hydrophilen Bindemittel dispergiert, z.B. in Gelatine,
Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, ganz oder par-
10 tiell hydrolysierten Celluloseestern. Selbstverständlich
können auch manche Bindemittel als Beizmittel fungieren,
z.B. Polymerisate von stickstoffhaltigen, gegebenenfalls
quaternären Basen, wie etwa von N-Methyl-4-Vinylpyridin,
4-Vinylpyridin, 1-Vinylimidazol, wie beispielsweise
15 beschrieben in US-A-2 484 430. Weitere brauchbare bei-
zende Bindemittel sind beispielsweise Guanylhydrazon-
derivate von Alkylvinyl ketonpolymerisaten, wie
beispielsweise beschrieben in der US-A-2 882 156, oder
Guanylhydrazonderivate von Acylstyrolpolymerisaten, wie
beispielsweise beschrieben in DE-A-20 09 498. Im allge-
20 meinen wird man jedoch den zuletzt genannten beizenden
Bindemitteln andere Bindemittel, z.B. Gelatine,
zusetzen.

25 Sofern die Bildempfangsschicht auch nach vollendeter
Entwicklung in Schichtkontakt mit dem lichtempfindlichen
Element verbleibt, befindet sich zwischen ihnen in der
Regel eine alkalidurchlässige pigmenthaltige lichtre-
flektierende Bindemittelschicht, die der optischen Tren-
nung zwischen Negativ und Positiv und als ästhetisch an-
30 sprechender Bildhintergrund für das übertragene positive
Farbbild dient.

Falls die Bildempfangsschicht zwischen Schichtträger und
lichtempfindlichem Element angeordnet ist und von
35

5 letzterem durch eine vorgebildete lichtreflektierende
Schicht getrennt ist, muß entweder der Schichtträger
transparent sein, so daß das erzeugte Farbübertragungsbild
durch ihn hindurch betrachtet werden kann, oder das
lichtempfindliche Element muß mitsamt der lichtreflek-
10 tierenden Schicht von der Bildempfangsschicht entfernt
werden, um letztere freizulegen. Die Bildempfangsschicht
kann aber auch als oberste Schicht in einem integralen
farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial vorhanden sein,
in welche letzterem Fall die Belichtung zweckmäßiger-
15 wise durch den transparenten Schichtträger vorgenommen
wird.

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

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

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

35

Beispiel 1

5

Herstellung der Emulsionen

Emulsion E1 (Vergleichsemulsion)

10

Nach dem Doppeleinlaufverfahren wurde eine Silberbromid-iodidemulsion hergestellt, die 88,3 mol-% Bromid und 11,7 mol-% Iodid enthielt. Die Emulsionskristalle hatten Oktaeder-Form und der mittlere Durchmesser der volumengleichen Kugel betrug 0,475 μm .

15

In 7 kg einer wäßrigen Lösung, die 230 g Gelatine, 0,8 g Kaliumbromid und 45 g 1-Methylimidazol enthielten, wurden bei pH 6,35 und bei 63°C unter Rühren nach dem Doppeleinlaufverfahren 2000 ml 0,5-molare AgNO_3 -Lösung und 2000 ml 0,5-molare KBr -Lösung zugegeben.

20

Anschließend wurden nach dem Doppeleinlaufverfahren bei $\text{pAg } 8,0$ 300 ml 2-molare AgNO_3 -Lösung und die zur Konstanthaltung des pAg benötigte Menge 2-molarer $\text{KBr}_{0,87}\text{I}_{0,13}$ -Lösung zugegeben. Die Einlaufgeschwindigkeit wurde so geregelt, daß der pAg konstant auf 8,0 gehalten wurde. Danach wurde durch Zugabe von 2 molarer $\text{KBr}_{0,87}\text{I}_{0,13}$ -Lösung mit einer Einlaufgeschwindigkeit von 10 ml/min der pAg auf 10,2 erhöht.

25

30

Bei diesem $\text{pAg } 10,2$ wurden nun nach dem Doppeleinlaufverfahren 4200 ml 2-molare AgNO_3 -Lösung und die zur Konstanthaltung des pAg benötigte Menge 2-molare $\text{KBr}_{0,87}\text{I}_{0,13}$ -Lösung zugegeben.

35

Die Emulsion wurde dann geflockt, gewaschen und mit
5 620 g Gelatine und so viel Wasser redispergiert, daß das
Gesamtgewicht der Emulsion 6,67 kg betrug. Mit 25%iger
NaCl-Lösung wurde der pAg auf 9,0 gestellt. Das Ver-
hältnis Gelatine:AgNO₃ betrug 0,5 und die AgNO₃-Menge
pro kg Emulsion 254,8 g.

10

Die Emulsion wurde pro mol Ag mit 100 µmol Na₂S₂O₃·5H₂O,
30 µmol HAuCl₄ und 1776 µmol KSCN chemisch gereift und
für den grünen bzw. blauen Bereich spektral
sensibilisiert.

15

Emulsion E2 (erfindungsgemäß)

Nach dem Doppeleinlaufverfahren wurde eine aus 7 Zonen
aufgebaute Silberchloridbromidiodid-Emulsion herge-
20 stellt, die 4,0 mol-% Chlorid, 88,7 mol-% Bromid und 7,3
mol-% Iodid enthielt. Die Kristalle waren würfelförmig,
der mittlere Durchmesser der volumengleichen Kugel be-
trug 0,30 µm.

25

Zu 7 kg einer wäßrigen Lösung, die 230 g Gelatine, 0,8 g
Kaliumbromid und 14,5 g 1-Methylimidazol enthalten,
wurden bei pH 6,35 und bei 63°C unter Rühren nach dem
Doppeleinlaufverfahren 2000 ml 0,5 molare AgNO₃-Lösung
und 2000 ml 0,5 molare KBr-Lösung zugegeben.

30

Anschließend wurden nach dem Doppeleinlaufverfahren bei
pAg 8,0 300 ml 2-molare AgNO₃-Lösung und die zur Kon-
stanthaltung des pAg benötigte Menge 2-molare KBr-Lösung
zugegeben; die Einlaufgeschwindigkeit der KBr-Lösung
35 wurde so geregelt, daß der pAg-Wert konstant auf 8,0 ge-

halten wurde. Anschließend wurde durch Zugabe von 2-
5 molarer AgNO_3 -Lösung mit einer Einlaufgeschwindigkeit
von 10 ml/min der pAg auf 6,3 erniedrigt. Bei diesem pAg
6,3 wurden nun nach dem Doppeleinlaufverfahren 200 ml
2-molare AgNO_3 und die zur Konstanthaltung des pAg
benötigte Menge 2-molare $\text{KCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ -Lösung zugegeben
10 und anschließend beim gleichen pAg nach dem Doppelein-
laufverfahren 500 ml 2-molare AgNO_3 -Lösung und die zur
Konstanthaltung des pAg benötigte Menge 2-molare KBr-
Lösung. Danach wurde durch Einfacheinlauf von 2-molarer
KBr-Lösung mit einer Geschwindigkeit von 10 ml/min der
15 pAg wieder auf 8,0 erhöht und anschließend wurden nach
dem Doppeleinlaufverfahren bei pAg 8,0 1800 ml 2-molare
 AgNO_3 -Lösung und die zur Konstanthaltung des pAg erforderliche
2-molare $\text{KBr}_{0,8}\text{I}_{0,2}$ -Lösung zugegeben. Durch
Einfacheinlauf von 2-molarer AgNO_3 -Lösung mit einer Ge-
20 schwindigkeit von 10 ml/min wurde der pAg nochmals auf
6,3 erniedrigt. Danach wurden nach dem Doppeleinlauf-
verfahren bei pAg 6,3 200 ml 2-molare AgNO_3 -Lösung und
die zur Konstanthaltung des pAg benötigte Menge 2-
molarer $\text{KCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$ -Lösung zugegeben und danach nach
25 dem Doppeleinlaufverfahren noch 1500 ml 2-molare AgNO_3 -
Lösung und die zur Konstanthaltung des pAg 6,3 benötigte
Menge $\text{KBr}_{0,997}\text{I}_{0,003}$.

Die Emulsion wurde dann geflockt, gewaschen und mit
30 620 g Gelatine und so viel Wasser redispergiert, daß das
Gesamtgewicht der Emulsion 6,67 kg betrug. Der pAg wurde
mit 25%iger NaCl-Lösung auf 9,0 gestellt.

35

A-G 5145

Das Verhältnis Gelatine: AgNO_3 betrug 0,5 und die AgNO_3
5 Menge pro kg Emulsion 254,8 g.

Die Emulsion wurde pro mol Ag bei 53°C mit $39 \mu\text{mol}$
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $14,7 \mu\text{mol}$ HAuCl_4 und $870 \mu\text{mol}$ KSCN
10 chemisch gereift.

Tabelle 1: Aufbau der Emulsionskristalle

Zone	Zusammensetzung	Molenbruch
15	1 AgBr	0,1
	2 AgBr	0,06
	3 $\text{AgCl}_{0,50}\text{Br}_{0,50}$	0,04
20	4 AgBr	0,1
	5 $\text{AgBr}_{0,80}\text{I}_{0,20}$	0,36
	6 $\text{AgCl}_{0,50}\text{Br}_{0,50}$	0,04
25	7 $\text{AgBr}_{0,997}\text{I}_{0,003}$	0,30

30

35

Emulsion E3 (erfindungsgemäß)

5

In eine 2.1%ige Gelatinelösung werden bei einer Temperatur von 63°C innerhalb von 15 min durch pAg-gesteuerten Doppelleinlauf eine wäßrige Silbernitrat- und eine Kaliumbromidlösung dosiert. Es entsteht eine Silberbromid- Keimfällung mit enger Korngrößenverteilung und einer mittleren Teilchengröße von 0,24 µm. Durch weitere gleichzeitige Dosierung von KBr- und Silbernitratlösungen werden die Kristalle der Keimfällung auf das 10.2 fache Kornvolumen vergrößert. Während dieser Fällungsphase wird der pAg-Wert bei pAg 5.2 konstant gehalten. Die Dosiergeschwindigkeit wird nach den Angaben der folgenden Tabelle 2 gesteigert.

10

15

Tabelle 2

20

Zeit [min]	Zugabegeschwindigkeit AgNO ₃ -Lösung	[ml/min] KBr-Lösung
0	27.6	26.8
25	35.4	34.3
8	41.8	40.5
15	53.2	51.6
25	66.5	64.5
37	75.7	73.4
30	90.4	87.7
68	105.8	102.6
92	105.8	102.6

35

5 Durch weiteren pAg-gesteuerten Doppeleinlauf einer KCl-
und einer Silbernitratlösung wird eine AgCl-Hülle auf
die vorliegenden Kristalle aufgefällt. Die Emulsions-
fällung wird dann durch Doppeleinlauf von KBr- und
AgNO₃-Lösungen fortgesetzt, wobei eine AgBr-Hülle auf
10 die zuvor aufgefällte AgCl-Schicht aufgebracht wird. Der
mittlere Teilchendurchmesser der so hergestellten Zonen-
Emulsion beträgt 0,73 µm, wobei 14% der Kristalle außer-
halb eines Bereiches von 0,73 µm ± 10 % liegen, d.h. die
hergestellte Emulsion ist homodispers. Der Chloridgehalt
15 beträgt 4.8 mol-%, bezogen auf das Gesamthalogenid.

Die Emulsion wird in üblicher Weise durch Waschen von
den löslichen Salzen befreit und abschließend auf einen
pAg-Wert von 7.8 eingestellt. Danach wird die Emulsion
20 durch Zugabe von Natriumthiosulfatpentahydrat in einer
Menge von 40 µmol/mol Silberhalogenid und von 42.5 mg
eines Triazaindolizins 90 min bei 48°C gereift. Die
Emulsion wurde für den blauen Spektralbereich sensibili-
siert.

25

30

35

Beispiel 2

5

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

10

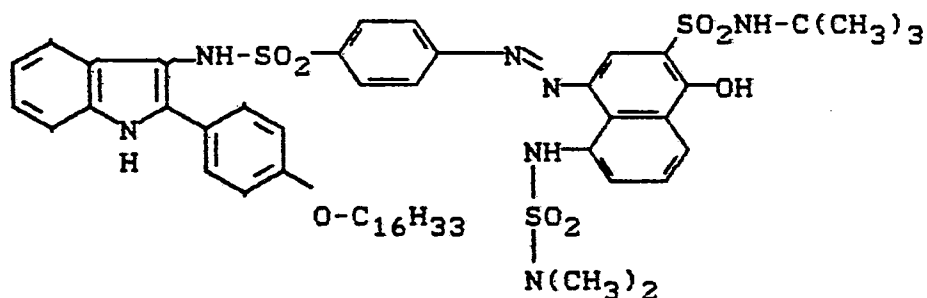
Schicht 1

15

Eine Schicht mit einer grünsensibilisierten Silberhalogenidemulsion E1 aus 0,5 g AgNO₃, mit 5 mg 2-Mercapto-5-sulfobenzimidazol, 0,3 g Farbabspalter A

20

Farbabspalter A:



25

(emulgiert in 0,15 g Diethylauramid), 0,05 g Kaliumbromid, 1 g Polyesterurethan (folgender Zusammensetzung:

30

84,1 % Polyester, aus Adipinsäure, 1,6-Hexandiol und Neopentylglykol

13,1 % Hexamethylen-diisocyanat, und

2,7 % N-Aminoethyltaurin) und

35

1,5 g Gelatine.

A-G 5145

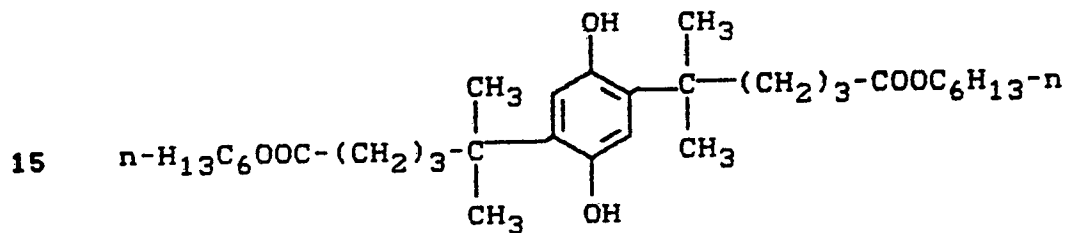
Schicht 2

5

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

10

Verbindung B

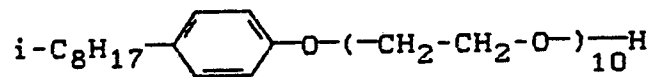


(emulgiert in Trikresylphosphat),

0,03 g der Verbindung C,

20

Verbindung C



und 1,5 g Gelatine.

25

Schicht 3

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

35 Das so hergestellte lichtempfindliche Element wird als Probe 1 bezeichnet und dient als Vergleichsprobe. Eine weitere Probe (Probe 2) wurde in entsprechender Weise hergestellt, jedoch mit dem Unterschied, daß in Schicht 1 anstelle der Emulsion E1 die Emulsion E2 bei gleichem Silberauftrag verwendet wurde.

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

10 1. Eine Beizschicht mit 2 g Polyurethanbeize aus
4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und N-Ethyldi-
ethanolamin, quaterniert mit Epichlorhydrin gemäß
DE-A-26 31 521, Beispiel 1; 0,035 g der Verbindung C
und 2 g Gelatine.

15 2. Eine Schutzschicht aus 0,8 g Gelatine. Mit dieser
Schutzschicht wurde gleichzeitig Härtungsmittel
aufgetragen.

20

25

30

35

Verarbeitung

5

Jeweils ein Blatt des lichtempfindlichen Elementes (Proben 1 und 2) wurde durch einen Stufenkeil belichtet. Die Entwicklung erfolgte in zwei Schritten; im ersten wurde das lichtempfindliche Element 60 s bei 120°C erhitzt. Dies erfolgte mit Hilfe einer Heizplatte, wobei die Probe schichtseitig auf die Heizplatte gelegt und mit einer weiteren Platte abgedeckt wurde. Im zweiten Schritt wurde die Probe mit dem Bildempfangselement schichtseitig in Kontakt gebracht, wobei das Bildempfangselement vorher mit Wasser getränkt wurde. Der so gebildete Set wurde bei gleicher Verfahrensweise wie im ersten Schritt 2 min bei 70°C behandelt. Während dieser Zeit erfolgte der Farbübertrag aus dem lichtempfindlichen Element in das Bildempfangselement. Anschließend wurden beide Schichtelemente voneinander getrennt. Auf dem Bildempfangselement wurde ein purpurfarbenes Negativbild von der Belichtungsvorlage erhalten.

10

15

20

25

30

35

In weiteren Entwicklungsvarianten wurde die Zeit im ersten Prozessschritt bei 120°C stufenweise auf 50 s, 40 s und schließlich 30 s verkürzt.

Die Entwicklungsergebnisse der Proben 1 und 2 in Abhängigkeit von der Dauer der Erwärmung sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

5

Probe	AgX	Erwärmung 120° C t[s]	E _{rel}	Dmin/Dmax	
10	1	E1	60	-	1,75/2,35
			50	2,76	0,70/2,35
			40	1,86	0,21/2,22
			30	1,26	0,13/1,88
	2	E2	60	2,30	0,24/2,25
15			50	2,26	0,22/2,33
			40	1,99	0,23/2,27
			30	1,57	0,14/2,01

E1 : Vergleichsemulsion

20 E2 : Erfindungsgemäße Emulsion

E_{rel}: rel. Empfindlichkeit in Log. I x t-Einheiten,
höhere Werte = höhere Empfindlichkeit

25 Tabelle 3 zeigt, daß das Schleierniveau der erfindungsgemäßen Emulsion über ein breites Verarbeitungsspektrum deutlich niedriger liegt als bei der Vergleichsemulsion. Dies macht die Emulsion vor allem gegenüber Prozeßschwankungen unempfindlicher. Auf der anderen Seite zeigt die erfindungsgemäße Emulsion gegenüber der Vergleichsemulsion bei kurzen Prozeßzeiten auch eine höhere Aktivität. Dies drückt sich in einer erhöhten Empfindlichkeit und in einer erhöhten Maximaldichte aus.

35

A-G 5145

Beispiel 3

5
10
15
Beispiel 2 wurde wiederholt jedoch mit dem Unterschied, daß bei Schicht 1 der Zusatz 2-Mercapto-5-sulfobenzimidazol entfiel. Es wurden die Proben 3 und 4 erhalten, wobei die Probe 3 die Vergleichsemulsion E 1 und die Probe 4 die erfindungsgemäße Emulsion E2 enthielten. Die Verarbeitung erfolgte wie in Beispiel 2 beschrieben, wobei die Zeit im ersten Prozessschritt bei 120°C mit 30s festgelegt wurde. Die Entwicklungsergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Verbesserung bei der erfindungsgemäßen Emulsion in Probe 4 gegenüber der Vergleichsemulsion in Probe 3 wurde vor allem in einem deutlich niedrigeren Schleierniveau sichtbar.

Tabelle 4

20

Probe	Emulsion	Dmin/Dmax
3	E1	1,22 / 2,04
4	E2	0,19 / 2,06

25

Beispiel 4

30
35
Beispiel 2 wurde wiederholt jedoch mit dem Unterschied, daß der Schicht 1 bei sonst gleichbleibenden Schichtaufträgen zusätzlich eine Dispersion von Silberbenzotriazol aus 0,25 g AgNO₃ zugesetzt wurde. Probe 5 enthielt die Vergleichsemulsion E1, Probe 6 die erfindungsgemäße Emulsion E2. Bei gleicher Verarbeitung wie in

5 Beispiel 2, wobei die Prozeßzeit im ersten Schritt 60s betrug, ergaben sich folgende Ergebnisse, die in Tabelle 5 zusammengestellt sind.

Tabelle 5

10	Probe	AgX	Dmin/Dmax
	5	E1	1,50 / 2,15
	6	E2	0,23 / 2,10

15

Dies Beispiel zeigt, daß auch in Gegenwart entwicklungs-fördernder Zusätze wie beispielsweise Silberbenzotriazol die erfindungsgemäße Emulsion eine hohe Schleierstabilität aufweist.

20

Beispiel 5

25 Beispiel 2 wurde wiederholt jedoch mit dem Unterschied, daß der Schicht 1 statt der farbgebenden Verbindung A der Farbabspalter D zugesetzt wurde. Probe 7 enthielt die Vergleichsemulsion E1, die Probe 8 die erfindungsgemäße Emulsion E2.

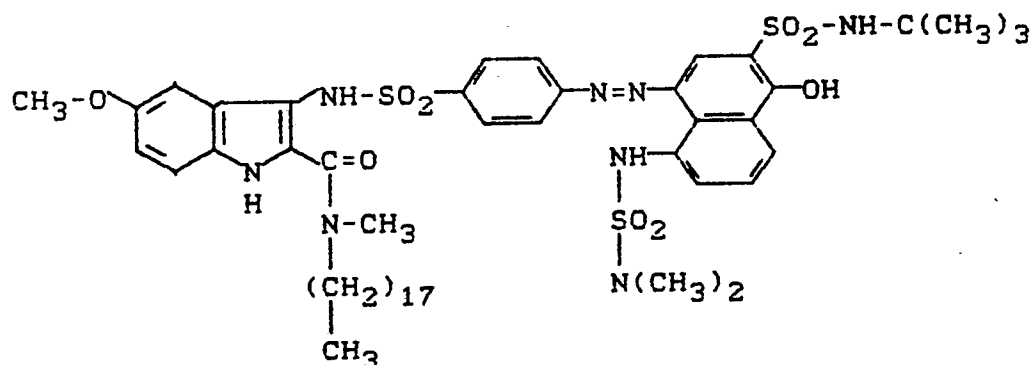
30

35

Farbabspalter D

5

10



15

Die Verarbeitung erfolgte wie in Beispiel 2 beschrieben, wobei die Entwicklungszeiten im ersten Prozessschritt bei 120°C 40s, 30s und 20s betrugen. Die Entwicklungsergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

20

Tabelle 6

Probe	Emulsion	120°C t[s]	E _{rel}	D _{min} /D _{max}	
25	7	E1	40	-	1,36 / 2,04
			30	1,65	0,50 / 1,80
			20	0,50	0,22 / 1,00
30	8	E2	40	2,25	0,28 / 2,00
			30	1,91	0,25 / 1,76
			20	1,00	0,22 / 1,23

Wie aus Tabelle 6 ersichtlich zeigt die erfindungsgemäße Emulsion E2 gegenüber der Vergleichsemulsion E1 ein signifikant besseres Schleierverhalten bzw. bei vergleichbaren Schleierwerten eine deutlich verbesserte Empfindlichkeit.

Beispiel 6

5

Ein fotothermografisches Aufzeichnungsmaterial wurde aus folgenden Schichten aufgebaut:

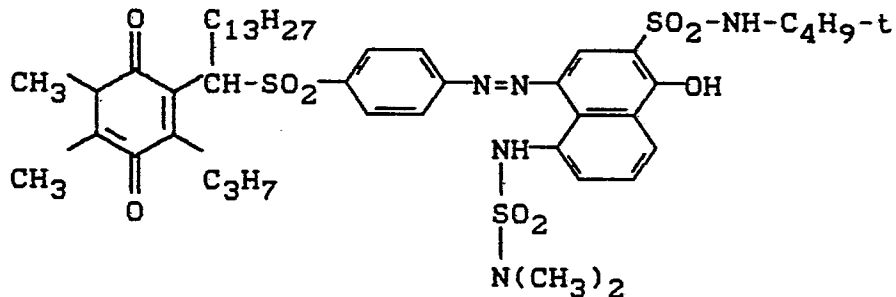
Schicht 1

10

Eine Schicht mit einer grün sensibilisierten Silberhalogenidemulsion E1 aus 1 g AgNO_3 , stabilisiert mit 0,010 g 2-Mercapto-5-sulfo-benzimidazol, mit Silberbenzotriazolatl aus 0,5 g AgNO_3 , 0,29 g Farbabspalter E, 15 0,05 g Kaliumbromid, 1 g Polyesterurethan aus Beispiel 2 und 1,5 g Gelatine

Farbabspalter E

20



Schicht 2

30

Eine Schicht mit 1,5 g Guanidintrichlorazetat, 0,24 g 4-Methyl-4-hydroxymethyl-1-phenyl-pyrazolidon, 0,06 g Natriumsulfit, 0,03 g der Verbindung C.

35

Schicht 3

5

Eine Schutzschicht wie Schicht 3 aus Beispiel 2.

Dieser Schichtaufbau mit der Vergleichsemulsion E1 wurde mit Probe 9 bezeichnet; ein entsprechender Schichtaufbau mit der erfindungsgemäßen Emulsion E2 wurde mit Probe 10 bezeichnet.

Die Verarbeitung erfolgte wie in Beispiel 2 beschrieben mit 60s bei 120°C. Da es sich im vorliegenden Fall um ein positiv arbeitendes Farbsystem handelt, drückt sich ein geringerer Emulsionsschleier in einer höheren Farbdichte aus. Probe 9 mit der Vergleichsemulsion E1 wies eine Dichte von $D = 1,52$ auf, Probe 10 mit der erfindungsgemäßen Emulsion E2 hatte eine Dichte von $D = 1,62$.

20

Beispiel 7

Ein fotothermografisches Aufzeichnungsmaterial wird mit folgenden Schichten hergestellt:

25

Schicht 1

Eine blau sensibilisierte Emulsionsschicht mit der Vergleichsemulsion E1 aus 0,5 g AgNO_3 , mit 0,005 g 2-Mercapto-5-sulfobenzimidazol, 0,26 g Farbabspalter F, emulgiert in 0,13 g Diethylauramid, 0,02 g Kaliumbromid, 1 g Polyesterurethan aus Beispiel 2 und 1 g Gelatine.

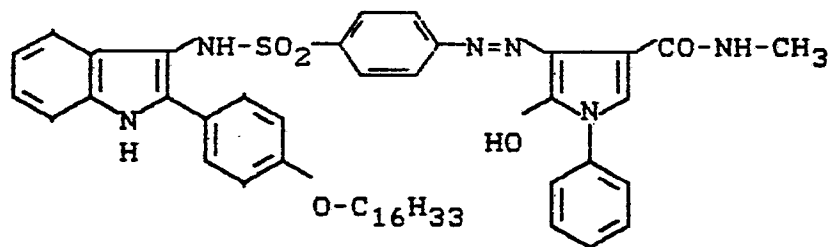
35

A-G 5145

Farbabspalter F

5

10



Schicht 2

15

Eine Schicht mit 1,5 g Guanidintrichlorazetat, 0,035 g 4-Methyl-4-hydroxymethyl-1-phenyl-3-pyrazolidon, 0,008 g Natriumsulfit, 0,3 g der Verbindung B, 0,03 g der Verbindung C und 1,8 g Gelatine.

20

Schicht 3

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

25

Das so hergestellte lichtempfindliche Element wurde als Probe 11 bezeichnet und diente als Vergleichsprobe. Eine weitere Probe 12 wurde in gleicher Weise hergestellt, jedoch mit dem Unterschied, daß in Schicht 1 statt der Vergleichsemulsion E1 die erfindungsgemäße Emulsion E3 eingesetzt wurde.

30

35

5 Die Verarbeitung erfolgte wie in Beispiel 2 beschrieben, wobei im ersten Prozessschritt bei 120°C die Prozeßzeit von 40s bis 20s variiert wurde. Die Entwicklungsergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

10 Tabelle 7

10

Probe	Emulsion	120°C t[s]	E _{rel}	D _{min} / D _{max}
15	E1	40	-	1,63 / 1,80
		30	2,45	0,93 / 1,77
		25	1,90	0,33 / 1,46
		20	1,51	0,17 / 1,25
20	E3	40	2,71	0,35 / 1,80
		30	2,43	0,27 / 1,70
		25	2,03	0,21 / 1,24

25 Dieses Beispiel zeigt die hohe Schleierstabilität der erfindungsgemäßen Emulsion bei thermischer Belastung, die bei der Vergleichsemulsion zu einer starken Schleierwerterhöhung führt. Bei vergleichbarem D_{min}/D_{max} Niveau zeichnet sich die erfindungsgemäße Emulsion auch durch eine verbesserte Empfindlichkeit aus.

30

35

Patentansprüche

5

1. Ein durch Wärmebehandlung entwickelbares farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidkörner der Silberhalogenidemulsionsschicht
10 mindestens drei Zonen unterschiedlicher Halogenidzusammensetzung aufweisen.
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendete Silberhalogenidemulsion hauptsächlich aus Silberbromid und Silberiodid besteht.
15
3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Iodidgehalt im Kern oder in der Umgebung des Kerns der Silberhalogenidkörner höher ist als in einer weiter außen liegenden Zone.
20
4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Iodidgehalt in einer zwischen dem Kern und der äußersten Hülle liegenden Zwischenzone höher ist als im Kern und in der äußersten Hülle.
25
5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Iodidgehalt in der Zwischenzone wenigstens 5 mol-% und in der äußersten Hülle 0 - 10 mol-% beträgt.
30

35

- 5 6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendete Silberhalogenidemulsion hauptsächlich aus Silberchlorid und Silberbromid besteht.
- 10 7. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der gesamte Chloridgehalt der Silberhalogenidemulsion zwischen 0,5 und 95 mol-% und der Chloridgehalt in mindestens einer Zone zwischen 20 und 100 mol-% liegt.
- 15 8. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht zusätzlich ein Silbersalz einer organischen Iminoverbindung enthält.
- 20 9. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Iminoverbindung Benzotriazol oder ein Benzotriazolderivat ist.
- 25 10. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1-9, dadurch gekennzeichnet, daß es eine nicht diffundierende farbgebende Verbindung enthält, die als Folge der Entwicklung durch Wärmebehandlung einen diffusionsfähigen Farbstoff freizusetzen vermag.
- 30 11. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es als farbgebende Verbindung eine oxidierbare farbgebende Verbindung enthält, die einen diffusionsfähigen Farbstoff als Folge einer Oxidation freizusetzen vermag.
- 35

- 5
12 Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 10, dadurch
gekennzeichnet, daß es als farbgebende Verbindung
eine reduzierbare farbgebende Verbindung, die einen
diffusionsfähigen Farbstoff als Folge einer Reduk-
tion freizusetzen vermag, in Kombination mit einer
Elektronendonatorverbindung enthält.
- 10
13. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1-
12, dadurch gekennzeichnet, daß es drei Kombina-
tionen aus je einem lichtempfindlichen Silberhalo-
genid und einer nichtdiffundierenden farbgebenden
15 Verbindung, die einen diffusionsfähigen Farbstoff
freizusetzen vermag, enthält, wobei das Silberhalo-
genid in jeder der drei Kombinationen eine andere
Spektralempfindlichkeit aufweist und die dem Sil-
berhalogenid jeweils zugeordnete farbgebende Ver-
20 bindung einen Farbstoff liefert, dessen Absorp-
tionsbereich mit dem Bereich der spektralen Emp-
findlichkeit des zugeordneten Silberhalogenids im
wesentlichen übereinstimmt.

25

30

35