



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 649 636 A5

⑤① Int. Cl.⁴: G 03 C 1/42
G 03 C 1/48
G 03 C 7/30

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer:	6617/82	㉗ Inhaber:	Agfa-Gevaert Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)
㉔ Anmeldungsdatum:	12.11.1982		
㉓ Priorität(en):	14.11.1981 DE 3145288	㉘ Erfinder:	Kunitz, Friedrich-Wilhelm, Dr., Leverkusen 1 (DE) Schrantz, Karl-Wilhelm, Dr., Odenthal (DE)
㉔ Patent erteilt:	31.05.1985		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	31.05.1985	㉙ Vertreter:	Bovard AG, Bern 25

⑤④ **Entwicklerhaltiges fotografisches Aufzeichnungsmaterial.**

⑤⑦ Aminogruppenhaltige Silberhalogenidentwicklerverbindungen sind, salzartig an Ionenaustauscher gebunden, in Schichten von fotografischen Aufzeichnungsmaterialien mit mindestens einer Silberhalogenidemulsions-schicht eingelagert. Im Falle von farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien können den Silberhalogenidemul-sionsschichten farbgebende Verbindungen zugeordnet sein.

PATENTANSPRÜCHE

1. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und mindestens einer Schicht, die eine aminogruppenhaltige Silberhalogenidentwicklerverbindung enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die aminogruppenhaltige Silberhalogenidentwicklerverbindung, salzartig an einen Ionenaustauscher gebunden, in der Schicht enthalten ist.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine sulfogruppenfreie aminogruppenhaltige Silberhalogenidentwicklerverbindung, salzartig an einen Kationenaustauscher gebunden, in der Schicht enthalten ist.

3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Kationenaustauscher Sulfogruppen als funktionelle Gruppen enthält.

4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine mindestens eine Sulfogruppe enthaltende aminogruppenhaltige Silberhalogenidentwicklerverbindung, salzartig an einen Anionenaustauscher gebunden, in der Schicht enthalten ist.

5. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberhalogenidentwicklerverbindung ein p-Phenylendiaminderivat ist.

6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberhalogenidentwicklerverbindung eine Farentwicklerverbindung ist, und dass der Silberhalogenidemulsionsschicht ein nichtdiffundierender Farbkuppler zugeordnet ist.

7. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die an den Ionenaustauscher gebundene Silberhalogenidentwicklerverbindung in einer lichtreflektierenden opaken Schicht oder in einer hierzu benachbarten Schicht enthalten ist.

Die Erfindung betrifft ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und mindestens einer in einer Schicht enthaltenen Silberhalogenidentwicklerverbindung.

Zur Entwicklung belichteter fotografischer Aufzeichnungsmaterialien auf Silberhalogenidbasis bedarf es der Behandlung mit Silberhalogenidentwicklerverbindungen, das sind schwach reduzierende Verbindungen, die bildmässig belichtetes Silberhalogenid zu reduzieren vermögen. Üblicherweise sind die Silberhalogenidentwicklerverbindungen in flüssigen Behandlungsbädern enthalten. Bei Einlagerung der Silberhalogenidentwicklerverbindungen in Schichten der fotografischen Aufzeichnungsmaterialien ergibt sich die Möglichkeit, die Entwicklung in einem einfachen alkalischen Behandlungsbad (Aktivatorbad) vorzunehmen, das lediglich der Einstellung eines für die Entwicklung günstigen hohen pH-Wertes dient, aber selbst keine Entwicklerverbindungen zu enthalten braucht. Dies hat zwar den Vorteil, dass die Oxidationsempfindlichkeit des Entwicklungsbehandlungsbades entfällt, so dass derartige Aktivatorbäder gegenüber Silberhalogenidentwicklerverbindungen enthaltenden Behandlungsbädern eine erhöhte Stabilität und Haltbarkeit aufweisen. Jedoch leidet im allgemeinen die Stabilität des fotografischen Aufzeichnungsmaterials, wenn die Silberhalogenidentwicklerverbindungen als solche oder in salzartiger Form in Schichten des Aufzeichnungsmaterials eingelagert werden, was sich meist in einem höheren (Silber- oder Farb-)Schleier, d.h. schlechteren Weissen äussert.

Es ist aus diesem Grund bereits vorgeschlagen worden, sogenannte verkappte Silberhalogenidentwicklerverbindun-

gen in Emulsionsschichten einzulagern. In solchen Verbindungen sind die fotografisch wirksamen Gruppen, im wesentlichen phenolische Hydroxylgruppen und aromatische Aminogruppen, blockiert, z.B. durch Acylierung, so dass ihre Oxidationsanfälligkeit aufgehoben ist.

Im alkalischen Medium der Entwicklung werden die genannten Gruppen freigelegt und können dann ihre fotografische (entwickelnde) Wirksamkeit wieder voll entfalten. Derartige verkappte Silberhalogenidentwicklerverbindungen sind beispielsweise beschrieben in GB-PS 632 836, GB-PS 691 815, GB-PS 783 887, BE-PS 557 556, DE-AS 1 159 758, DE-AS 1 246 406, DE-AS 1 254 463, DE-OS 28 18 919. Die Freisetzung der Silberhalogenidentwicklungsmittel aus solchen verkappten Verbindungen erfordert verhältnismässig starkes Alkali und verläuft bei vertretbaren Temperaturen im allgemeinen zu langsam, insbesondere bei modernen Colorverarbeitungsprozessen, wo kurze Behandlungszeiten angestrebt werden. Mit den verkappten in Schichten eingelagerten Silberhalogenidentwicklerverbindungen werden dann meist nur unzureichende Dichten erzielt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer Silberhalogenidemulsionsschicht anzugeben, das eingelagerte Silberhalogenidentwicklerverbindungen enthält und durch Behandlung mit wässrigem Alkali zu Bildern mit hoher maximaler Dichte ($D_{\max}$) und geringem Schleier ($D_{\min}$) entwickelt werden kann. Es wurde gefunden, dass dieses Ziel erreicht werden kann, wenn die Silberhalogenidentwicklerverbindung salzartig an einen Ionenaustauscher gebunden in eine Schicht des fotografischen Aufzeichnungsmaterials eingelagert ist.

Gegenstand der Erfindung ist ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und mindestens einer Schicht, die eine aminogruppenhaltige Silberhalogenidentwicklerverbindung enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die aminogruppenhaltige Silberhalogenidentwicklerverbindung salzartig an einen Ionenaustauscher gebunden in der Schicht enthalten ist.

Das erfindungsgemässe fotografische Aufzeichnungsmaterial weist somit wenigstens eine Schicht auf, die einen mit einer aminogruppenhaltigen Silberhalogenidentwicklerverbindung beladenen Ionenaustauscher enthält. Der Ionenaustauscher übernimmt dabei die Funktion eines Trägers für die aminogruppenhaltige Silberhalogenidentwicklerverbindung.

Bei den aminogruppenhaltigen Silberhalogenidentwicklerverbindungen handelt es sich beispielsweise um übliche Silberhalogenidentwickler, wie sie für die Schwarzweissentwicklung (z.B. p-Aminophenol, p-N-Methylaminophenol, N-Monohydroxy-ethyl-o-aminophenol, 2,4,6-Triaminophenol [«Triamol»], 1-p-Aminophenyl-3-imino-pyrazolidin [«Phenimin»], 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolinon) oder auch für die chromogene Entwicklung (z.B. die als Farentwickler bekannten p-Phenylendiaminderivate) gebräuchlich sind. Als gemeinsames Merkmal weisen alle diese Silberhalogenidentwicklerverbindungen mindestens eine aromatisch gebundene Aminogruppe auf.

Ionenaustauscher sind hochmolekulare Verbindungen mit an eine Polymermatrix gebundene sauren oder basischen Gruppen, die bestimmte entgegengesetzt geladene Ionen reversibel zu binden vermögen.

Nach der Art der funktionellen Gruppen unterscheidet man Kationenaustauscher (saure Gruppen) und Anionenaustauscher (basische Gruppen). Innerhalb jeder dieser beiden Gruppen von Ionenaustauschern werden die Ionenaustauscher nach der Säure- bzw. Basenstärke weiter unterschieden in starksaure, schwachsaure bzw. starkbasische und schwachbasische Ionenaustauscher. Ausführliche Information über Ionenaustauscher findet man beispielsweise in «Ullmann's

Enzyklopädie der Technischen Chemie», 4. Aufl. Band 13, Seite 279 ff. und in der Monographie K. Dorfner, «Ionenaustauscher», De Gruyter Verlag, Berlin, 3. Aufl. 1970.

Für die Beladung mit aminogruppenhaltigen Silberhalogenidentwicklerverbindungen, die keine Sulfogruppe enthalten, wie beispielsweise N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, 2-Amino-5-N,N-diethylaminotoluol, 2-Amino-5-(N-ethyl-N-methylsulfonamidethylamino)-toluol, 2-Amino-5-(N-ethyl-N-hydroxyethylamino)-toluol und 2-Amino-5-(N-ethyl-methoxyethylamino)-toluol eignen sich insbesondere Kationenaustauscher mit stark sauren Gruppen, z.B. Sulfogruppen. Geeignete Kationenaustauscher sind beispielsweise sulfonierte Polymerisate von Styrol und Divinylbenzol. Für das Beladen mit sulfogruppenfreien aminogruppenhaltigen Silberhalogenidentwicklerverbindungen eignen sich diese stark-sauren Kationenaustauscher besonders dann, wenn sie in der sauren Form (H-Form) vorliegen. Ionenaustauscher in der Salzform, z.B. Na- oder K-Form, werden zweckmässigerweise nach üblichen Methoden in die H-Form überführt, die die erwähnten sulfogruppenfreien aminogruppenhaltigen Silberhalogenidentwicklerverbindungen selbst in Form ihrer Salze aus wässriger Phase bereitwillig aufzunehmen vermögen. Für zwei bestimmte Kationenaustauscher dieses Typs, die unter der Bezeichnung «Lewatit»® S 100 und «Lewatit»® SPC 118 käuflich erhältlich sind, wurde die Beladungskapazität mit verschiedenen Entwicklerverbindungen halbquantitativ bestimmt mit folgendem Ergebnis:

Ionenaustauscher (IA)	Entwickler (E)	Beladung [Mol E/100 ml IA]
S 100 (H-Form)	E 1	0,054
	E 2	0,058
	E 3	0,070
SPC 118 (H-Form)	E 1	0,047
	E 2	0,040
	E 3	0,050

E1 = 2-Amino-5-(N-ethyl-N-methylsulfonamidoethylamino)-toluol

E2 = 2-Amino-5-(N-ethyl-N-hydroxyethylamino)-toluol

E3 = 2-Amino-5-(N-ethyl-N-methoxyethylamino)-toluol

In den mit aminogruppenhaltigen Silberhalogenidentwicklerverbindungen beladenen Kationenaustauschern ist der Entwickler so fest gebunden, dass im (neutralen) Waschwasser kein freier Entwickler nachweisbar ist, wie die Prüfung mit Kuppler und Persulfat in alkalischer Lösung erweist. Bei Behandlung mit wässrigem Alkali (NaOH) wird dagegen sofort Entwickler in grosser Menge freigesetzt.

Für die Einlagerung von Aminogruppen und Sulfogruppen enthaltenden Silberhalogenidentwicklerverbindungen, wie beispielsweise N-Butyl-N-(ω-sulfobutyl)-p-phenylendiamin oder 2-Amino-5-(N-butyl-N-ω-sulfobutylamino)-toluol eignen sich besonders starkbasische Anionenaustauscher, die bevorzugt in ihrer basischen Form (OH-Form) eingesetzt werden. Bei den funktionellen Gruppen dieser starkbasischen Ionenaustauscher handelt es sich in der Regel um quaternäre Ammoniumgruppen. Für die Beladung mit sulfogruppenhaltigen Silberhalogenidentwicklerverbindungen werden die Anionenaustauscher in der OH-Form mit einer wässrigen Lösung der Entwicklerverbindungen behandelt, wobei letztere zweckmässigerweise in Form ihrer Na-Salze eingesetzt werden. Für zwei bestimmte Anionenaustauscher, die unter der Bezeichnung «Lewatit»® M 500 bzw. «Lewatit»® MP 500 A käuflich erhältlich sind, wurde beispielsweise die Beladungskapazität mit einer bestimmten Sulfogruppen und

Aminogruppen enthaltenden Silberhalogenidentwicklerverbindung bestimmt mit folgendem Ergebnis:

Ionenaustauscher (IA)	Entwickler (E)	Beladung [Mol E/100 ml IA]
M 500 (OH-Form)	E 4	0,039
MP 500 A (OH-Form)	E 4	0,04

E4 = N-Butyl-N-(ω-sulfobutyl)-p-phenylendiamin.

Auch hier wurden aus dem mit Entwickler beladenen Ionenaustauscher bei Behandlung mit wässrigem Alkali (NaOH) oder mit wässrigen Lösungen von Alkalisalzen sofort grosse Mengen Entwickler freigesetzt.

Die mit Silberhalogenidentwicklerverbindungen beladenen Ionenaustauscher können in eine oder mehrere Schichten eines fotografischen Aufzeichnungsmaterials eingelagert werden. Hierzu werden die beladenen Ionenaustauscher zweckmässig zunächst einem Zerkleinerungsverfahren unterworfen, um eine durchschnittliche Teilchengrösse von 20 bis max. 100 µm zu erreichen, was eine möglichst homogene Verteilung in der Giesslösung für die jeweilige Schicht gewährleisten soll.

Die Zerkleinerung kann beispielsweise in einem handelsüblichen, im Haushalt gebräuchlichen, mit rotierenden Messern ausgestatteten Mischgerät (Mixer) vorgenommen werden, gegebenenfalls in wässriger Suspension, die ein Bindemittel, z.B. Gelatine enthalten kann. Eine andere, bevorzugte Möglichkeit der Zerkleinerung besteht darin, den mit Entwickler beladenen Ionenaustauscher einem Mahlprozess, z.B. in einer Kugelmühle zu unterwerfen. Die mit Entwickler beladenen Ionenaustauscher können dann in Form einer bindemittelhaltigen wässrigen Suspension zu einer separaten Schicht vergossen oder der Giesslösung für eine andere lichtempfindliche oder nichtlichtempfindliche Schicht zugesetzt werden. Bevorzugt wird der mit Entwickler beladene Ionenaustauscher in eine nicht bildwirksame Schicht des fotografischen Aufzeichnungsmaterials eingelagert, z.B. in eine opake Schicht oder in eine bei der Bildbetrachtung hinter einer opaken Schicht liegende Bindemittelschicht. Die Mindestmenge, in der der mit Entwickler beladene Ionenaustauscher eingesetzt wird, lässt sich leicht berechnen aus der Beladungskapazität sowie aus dem theoretischen Entwicklerbedarf der in dem Aufzeichnungsmaterial insgesamt enthaltenen Silberhalogenidemulsionsschichten, sowie gegebenenfalls der vorhandenen kupplungsfähigen Verbindungen. Nach oben lässt sich die Menge an mit Entwickler beladenen Ionenaustauscher in weiter Grenzen variieren.

Wie bereits ausgeführt, enthält das erfindungsgemässe fotografische Aufzeichnungsmaterial den mit einer Silberhalogenidentwicklerverbindung beladenen Ionenaustauscher vorzugsweise in enger räumlicher Beziehung zu einer opaken Schicht. Diese ist bevorzugt als lichtreflektierende opake Schicht ausgebildet und hat dann in erster Linie die Funktion, für das erzeugte Silber- oder Farbbild einen hellen Hintergrund zu bilden. Ein solches bevorzugtes fotografisches Aufzeichnungsmaterial umfasst als wesentliche Schichtelemente:

1. einen transparenten Schichtträger,
 2. ein lichtempfindliches Element,
 3. eine lichtreflektierende opake Schicht,
- die in einer der möglichen Abfolgen einen untrennbaren Schichtverband bilden. Hiermit ist gemeint, dass sie übereinander angeordnet sind in einer Weise, die zu keiner Zeit während der Herstellung, Lagerung, Verarbeitung und anschlies-

sender Aufbewahrung des fertigen Bildes unter den hierbei üblichen Bedingungen – auch nicht vorübergehend – eine Schichtentrennung zulässt. Insbesondere soll keine Schichttrennung zwischen dem transparenten Schichtträger und dem lichtempfindlichen Element möglich sein. Die angegebenen Schichtelemente sind in üblicher Weise übereinander angeordnet und haften fest aufeinander. Besonders hinzuweisen ist dabei auf den Umstand, dass der ungehinderte Zutritt von Entwicklungs- und Verarbeitungsmittel in die fotografischen Schichten von der dem transparenten Schichtträger abgewandten Seite her möglich sein soll, was bedeutet, dass auf dieser Seite während der Verarbeitung keine für wässrige Verarbeitungsflüssigkeiten undurchlässige Schicht (z.B. ein weiterer Schichtträger) vorhanden sein darf. Üblicherweise befinden sich die Schichtelemente 2 und 3 auf der gleichen Seite des transparenten Schichtträgers.

Der mit Entwickler beladene Ionenaustauscher befindet sich hierbei in der lichtreflektierenden opaken Schicht oder in einer hierzu benachbarten Schicht, zweckmässigerweise auf der Seite der opaken Schicht, die den Schichten abgewandt ist, in denen das Bild erzeugt werden soll.

Als transparente Schichtträger (Schichtelement 1) für das erfindungsgemässe fotografische Aufzeichnungsmaterial können die üblichen in der fotografischen Praxis verwendeten transparenten Trägermaterialien Verwendung finden, z.B. Folien aus Celluloseestern, Polyethylenterephthalat, Polycarbonat oder anderen filmbildenden Polymeren. Für bestimmte Aufbauten des erfindungsgemässen fotografischen Aufzeichnungsmaterials kommen aber auch opake Schichtträger in Frage, z.B. barytisiertes Papier oder Papier mit hydrophobierten Oberflächen, sowie auch pigmentierte Polymerfolien.

Das lichtempfindliche Element (Schichtelement 2) ist ebenfalls wesentlicher Bestandteil des erfindungsgemässen fotografischen Aufzeichnungsmaterials. Es enthält mindestens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht, der zwecks Herstellung farbiger Bilder eine nichtdiffundierende farbgebende Verbindung, z.B. ein nichtdiffundierender Farbkuppler oder ein nichtdiffundierender Farbspalter zugeordnet sein kann. Dabei kann sich die farbgebende Verbindung in einer zu der Silberhalogenidemulsionsschicht benachbarten Schicht oder in der Silberhalogenidemulsionsschicht selbst befinden. Zur Herstellung mehrfarbiger Bilder in naturgetreuen Farben enthält das lichtempfindliche Element jedoch in der Regel drei derartige Zuordnungen von farbgebender Verbindung und lichtempfindlicher Silberhalogenidemulsionsschicht, wobei in der Regel der Absorptionsbereich des aus der farbgebenden Verbindung resultierenden Bildfarbstoffes mit dem Bereich der spektralen Empfindlichkeit der zugeordneten Silberhalogenidemulsionsschicht im wesentlichen übereinstimmen wird. Zwischen den verschiedenen Zuordnungen aus unterschiedlich spektral sensibilisierten Silberhalogenidemulsionsschichten und farbgebender Verbindung befinden sich in der Regel alkalidurchlässige Trennschichten, die im wesentlichen die Funktion haben, eine Farbverfälschung zu unterbinden. Solche Trennschichten sind besonders wirksam, wenn sie Verbindungen enthalten, die diffundierende Entwickleroxidaionsprodukte unschädlich zu machen vermögen.

Unter «Zuordnung» und «zugeordnet» wird verstanden, dass die gegenseitige Anordnung von lichtempfindlicher Silberhalogenidemulsionsschicht und nicht diffundierender farbgebender Verbindung von solcher Art ist, dass bei der Entwicklung eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ist, die eine direkte oder komplementäre Beziehung zwischen gebildetem Silberbild und gebildetem Farbbild zulässt. Hierzu müssen das lichtempfindliche Silberhalogenid und die farbgebende Verbindung nicht notwendigerweise in derselben Schicht vorliegen; sie können auch in benachbarten Schich-

ten untergebracht sein, die jeweils der gleichen Schichteinheit angehören.

Die gegebenenfalls vorhandene lichtreflektierende opake Schicht (Schichtelement 3) ist für wässrige alkalische Lösungen durchlässig. Diese Schicht hat im wesentlichen die Funktion, für ein mit dem erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterial erzeugtes Silber- oder Farbbild einen ästhetisch ansprechenden Bildhintergrund zu liefern. Dies wird in bekannter Weise durch eine Bindemittelschicht erreicht, die ein helles, insbesondere weisses Pigment, z.B. TiO_2 , enthält.

Mit dem erfindungsgemässen fotografischen Aufzeichnungsmaterial lassen sich je nach Ausgestaltung Schwarzweissbilder (Silberbilder) oder auch ein- oder mehrfarbige Farbbilder herstellen. Im ersteren Fall wird im wesentlichen nur die Silberhalogenidentwicklungsfunktion der mit Hilfe des Ionenaustauschers eingelagerten Silberhalogenidentwicklerverbindung ausgenutzt. Da viele der amingruppenhaltigen Silberhalogenidentwicklerverbindungen vorzügliche Farbentwickler sind, eignet sich das erfindungsgemässe Aufzeichnungsmaterial selbstverständlich auch zur Herstellung von Farbbildern durch chromogene Entwicklung. Das sichtbare Bild wird entweder in der lichtempfindlichen Silberhalogenid bzw. in dem lichtempfindlichen Element erzeugt oder auch in einer von jenen getrennten Schicht, z.B. nach einem Diffusionsübertragungsverfahren. Im letzteren Falle kann das fotografische Aufzeichnungsmaterial, vom lichtempfindlichen Element durch die lichtreflektierende opake Schicht getrennt, als Bildempfangsschicht eine Schicht mit Keimen für die physikalische Entwicklung von Silberhalogenid oder eine durch diffundierende Farbstoffe anfärbbare Bindemittelschicht enthalten. Eine solche Bildempfangsschicht kann aber auch auf einem separaten Schichtträger angeordnet sein und mit ihm ein separates Bildempfangselement bilden, mit dem das erfindungsgemässe fotografische Aufzeichnungsmaterial bei der Entwicklung zum Zweck der Diffusionsübertragung wenigstens vorübergehend in Kontakt gebracht wird.

In einer speziellen Ausgestaltung weist das erfindungsgemässe Aufzeichnungsmaterial auf einem vorzugsweise opaken Schichtträger eine Schicht mit einem Ionenaustauscher auf, der mit einer Farbentwicklerverbindung beladen ist, darüber eine lichtreflektierende opake Schicht und darüber ein lichtempfindliches Element mit drei Silberhalogenidemulsionsschichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit und jeweils zugeordneten nichtdiffundierenden Farbkupplern auf.

In einer weiteren speziellen Ausgestaltung weist das erfindungsgemässe Aufzeichnungsmaterial auf einem transparenten Schichtträger ein lichtempfindliches Element mit Silberhalogenidemulsionsschichten und nichtdiffundierenden Farbkupplern auf, darüber eine lichtreflektierende opake Schicht und darüber eine Schicht, die einen mit einer Farbentwicklerverbindung beladenen Ionenaustauscher enthält. Das bei der Entwicklung erzeugte Farbbild ist durch den transparenten Schichtträger sichtbar.

In weiteren speziellen Ausgestaltungen sind den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten statt der nichtdiffundierenden Farbkuppler nichtdiffundierende Farbspalter zugeordnet, die entwicklerbeladene Ionenaustauscherschicht befindet sich zwischen dem lichtempfindlichen Element und der lichtreflektierenden opaken Schicht, und eine durch diffusionsfähige Farbstoffe anfärbbare Bindemittelschicht (Bildempfangsschicht) ist auf der dem lichtempfindlichen Element abgewandten Seite der lichtreflektierenden opaken Schicht angeordnet. Das so beschriebene Laminat ist auf einen transparenten Schichtträger so aufgeschichtet, dass entweder die Bildempfangsschicht oder das lichtempfindliche Element dem Schichtträger zugekehrt ist.

In allen Fällen erfolgt die Entwicklung durch Behandlung mit einem alkalischen Aktivatorbad, durch das die Silberha-

logenidentwicklerverbindung aus ihrer Bindung an den Ionenaustauscher gelöst und zur Entwicklung des belichteten Silberhalogenids befähigt wird. Im Falle des chromogenen Entwicklungsverfahrens schliessen sich an die Entwicklung in bekannter Weise Bleich- und Fixier(bzw. Bleichfixier-)behandlungen an.

Beispiel 1

Beladen eines Ionenaustauschers

60 ml (50 g) der Na-Form eines stark sauren sulfogruppenhaltigen Kationenaustauschers («Lewatit»® S 100) wurden in wässriger Anschlammung auf eine Austauschsäule (1,8 cm Durchmesser) gebracht. Die Säule wurde nun langsam solange mit 1N H₂SO₄ durchströmt bis in der ablaufenden Flüssigkeit kein NA⁺ mehr nachweisbar war. Danach wurde mit destilliertem Wasser neutral gewaschen. Der so vorbereitete Ionenaustauscher wurde nun mit 1000 ml einer 0,05 molaren Lösung der Entwicklerverbindung E 1 in Form des Sulfats überströmt. Erst nachdem 650 ml Lösung über die Säule gelaufen waren, wurden in der ablaufenden Lösung die ersten Mengen der Entwicklerverbindung nachgewiesen. Anschliessend wurde mit 1000 ml destilliertem Wasser gewaschen. Der mit Entwickler beladene Ionenaustauscher wurde abgesaugt, erneut mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

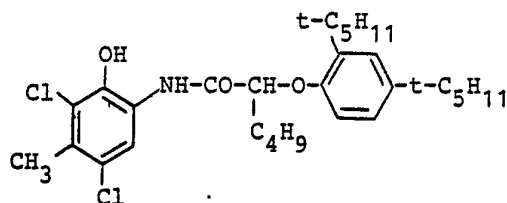
Beispiel 2

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen transparenten Schichtträger aus Polyethylenterephthalat mit einer Dicke von 180 µm die nachfolgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden.

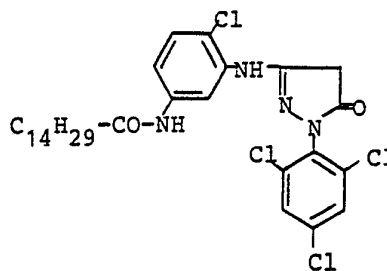
- | | |
|------------------------------|-------|
| 1. Gelatineschicht | 3 µm |
| 2. Blaugrünschicht | 5 µm |
| 3. Gelatineschicht | 3 µm |
| 4. Purpurschicht | 5 µm |
| 5. Gelatineschicht | 3 µm |
| 6. Gelbschicht | 5 µm |
| 7. Gelatineschicht | 3 µm |
| 8. TiO ₂ -Schicht | 50 µm |

In den farbkupplerhaltigen Schichten betrug das Gewichtsverhältnis Kuppler:Gelatine – 1:3 und das Gewichtsverhältnis Kuppler:Silber (in Form von AgNO₃) – 1:1. Verwendet wurden folgende Kuppler:

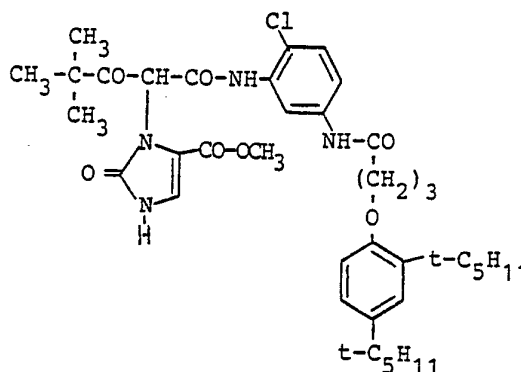
Blaugrünkuppler:



Purpurkuppler:



15 Gelbkuppler:



Die TiO₂-Schicht wurde mit einer Giesslösung hergestellt, die TiO₂ und Gelatine im Gewichtsverhältnis 7:1 enthielt.

Auf verschiedene Proben des so hergestellten farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials wurden nun Entwickler-schichten aufgebracht, in denen der mit einem der Entwickler E 1, E 2 und E 3 beladene Ionenaustauscher zunächst in Reibschale und Kugelmühle zerkleinert und mittels eines Siebes mit der Maschenweite 0,063 mm von größeren Anteilen getrennt wurde, dann zusammen mit einem Netzmittel in 5%ige wässrige Gelatinelösung eingerührt und als oberste Schicht auf das farbfotografische Material vergossen und mit einem Carbodiimid-Härtungsmittel gehärtet wurde.

Nach kräftiger Belichtung durch den transparenten Schichtträger wurde durch Eintauchen in 1N Natronlauge 10 bis 30 s entwickelt, danach mit einem ca. 3%igen gepufferten Essigsäurebad gestoppt und in üblicher Weise bleichfixiert und gut gewässert.

Es wurden durch den transparenten Schichtträger sichtbare farbige Bilder erhalten, die in der Qualität denjenigen vergleichbar waren, die mit dem oben beschriebenen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial ohne Entwicklerschicht (Schichten 1 bis 8) bei üblicher chromogener Entwicklung unter Verwendung eines Farentwicklerbades erhalten werden.