

12

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 80810091.1

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: **G 03 C 5/52**

22 Anmeldetag: 20.03.80

30 Priorität: 26.03.79 GB 7910538

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
01.10.80 Patentblatt 80 20

84 Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE FR GB IT NL

71 Anmelder: CIBA-GEIGY AG  
Patentabteilung Postfach  
CH-4002 Basel(CH)

72 Erfinder: Psaila, Alexander  
12 Swallow Path Tilekiln  
Chelmsford, Essex(GB)

72 Erfinder: Kessler, Katerina  
Downhill Warley Road Great Warley  
Brentwood, Essex(GB)

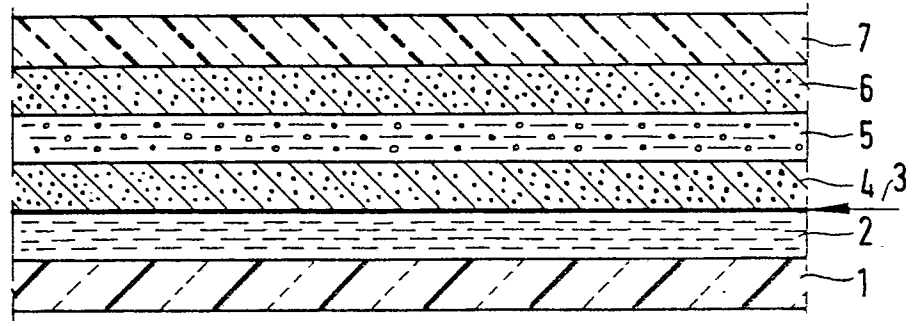
54 Verfahren zur Herstellung photographischer Abbildungen und geeignetes photographisches Material.

57 Verfahren zur Herstellung photographischer Abbildungen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man (a) ein photographisches Material bildweise belichtet, welches zumindest während der Silberhalogenidentwicklungsstufe in dieser Reihenfolge gegebenenfalls eine Deckschicht (7), mindestens eine Silberhalogenidemulsionsschicht (5), eine Schicht, die eine substantive Azamethinverbindung (2) enthält, und einen Träger (1) enthält, wobei sich gegebenenfalls eine oder mehrere Zwischenschichten jeweils zwischen diesen Komponenten befinden, (b) das belichtete photographische Material mit einem wässrigen Verarbeitungsbad behandelt, um eine Lösung oder Dispersion einer Bleichentwicklerverbindung in der bzw. den Silberhalogenidemulsionsschicht(en) verfügbar zu machen und dadurch das latente Silberbild in der bzw. den Silberhalogenidemulsionsschicht(en) zu entwickeln, und (c) an den Stellen ohne latentes Bild die Bleichentwicklerverbindung gegenläufig zum Bild aus der bzw. den Silberhalogenidemulsionsschicht(en) in die eine substantive Azamethinverbindung enthaltende Schicht diffundieren läßt, um dort die Verbindung unter Bildung eines Farbstoffbilds zu bleichen.

EP 0 016 732 A1

./...

**Fig. 1**



8-12276/+

Verfahren zur Herstellung photographischer Abbildungen  
und geeignetes photographisches Material

---

Vorliegende Erfindung betrifft neuartiges photographisches Silberhalogenidmaterial und Verfahren zu dessen Verarbeitung zwecks Herstellung photographischer Abbildungen.

Seit der Erfindung der Photographie hat man stets Silberhalogenidsalze als lichtempfindliches Mittel und grössten Theils entwickeltes Silber als Bild verwendet, doch haben in der Farbphotographie endgültige Farbstoffbilder das Silberbild ersetzt. In einer grossen Zahl photographischer Materialien ist allerdings das endgültige Bild immer noch ein Silberbild, z. B. in Röntgenmaterialien, Mikrofilmen und in Filmen für das graphische Gewerbe sowie in normalen hochempfindlichen schwarzweiss Filmen. In jüngster Zeit ist aber der Silberpreis so stark gestiegen, dass man Wege gesucht hat, auf denen Silberhalogenid zwar noch als lichtempfindliches Mittel verwendet werden kann, wobei aber ein endgültiges Farbstoffbild sogar in den obenangeführten photographischen Materialien gebildet wird. Auf solche Weise kann man dabei entweder das verwendete Silber fast vollständig zurückgewinnen oder zumindest die Menge verbrauchtes Silber erheblich vermindern.

Bei einer Farbphotographiemethode ist das lichtempfindliche Mittel ein Silbersalz, und ein Farbwentwickler wird dabei verwendet, der das Silberhalogenid ent-

wickelt und gleichzeitig einen Farbstoff freisetzt, der aus den lichtempfindlichen Schichten in eine Empfangsschicht diffundiert, die von der lichtempfindlichen Schicht abgezogen werden kann. Dabei erhält man ein endgültiges Farbstoffbild, während das gesamte Silber im Restmaterial verbleibt und somit zurückgewinnbar ist.

In der bekanntgemachten britischen Patentanmeldung Nr. 2007378A wird ein photographisches Diffusionsverfahren beschrieben, bei dem es sich nicht um die Diffusion von Farbstoffen handelt, sondern worin ein endgültiges Farbstoffbild erhalten wird.

Die britische Patentschrift 2007378A beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer photographischen Abbildung, bei welchem man stufenweise:

- (a) ein photographisches Material bildweise belichtet, welches zumindest während der Silberhalogenidentwicklungsstufe in dieser Reihenfolge gegebenenfalls eine Deckschicht, mindestens eine Silberhalogenidemulsionschicht, eine Schicht, die einen ausbleichbaren Bildfarbstoff enthält, und einen Phototräger enthält, wobei sich gegebenenfalls eine oder mehrere Zwischenschichten jeweils zwischen diesen Komponenten befinden,
- (b) das belichtete photographische Material mit einem wässrigen Verarbeitungsbad behandelt, um eine Lösung einer Bleichentwicklerverbindung in der bzw. den Silberhalogenidemulsionschicht(en) verfügbar zu machen und dadurch das latente Silberbild in der bzw. den Silberhalogenidemulsionschicht(en) zu entwickeln, und
- (c) an den Stellen ohne latentes Bild die Bleichentwicklerverbindung gegenläufig zum Bild aus der bzw. den Silberhalogenidemulsionschicht(en) in die den ausbleichbaren Bildfarbstoff enthaltende Schicht diffundieren lässt, um dort den Bildfarbstoff unter Entstehung einer photographischen Abbildung zu bleichen.

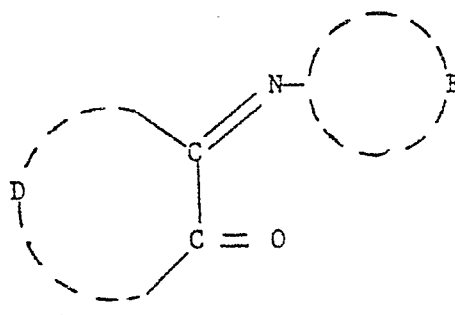
In der britischen Patentschrift 2007378A sind Bleichentwicklerverbindungen als Substanzen definiert,

die dazu fähig sind, sowohl als Silberhalogenidentwickler als auch als Bleichmittel für einen ausbleichbaren Farbstoff zu wirken.

Als bevorzugte ausbleichbare Bildfarbstoffe werden in der britischen Patentschrift 2007378A Azofarbstoffe der bei Silberbleichverfahren, wie dem wohlbekannten CIBACHROM-Verfahren (eingetragenes Warenzeichen), verwendeten Art angegeben.

Es wurde nun eine weitere Klasse von Farbstoffen gefunden, die bei dem in der britischen Patentschrift 2007378A beschriebenen Verfahren als ausbleichbare Farbstoffe verwendbar sind.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung einer photographischen Abbildung welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man stufenweise: (a) ein photographisches Material bildweise belichtet, welches zumindest während einer Silberhalogenidentwicklungsstufe in dieser Reihenfolge gegebenenfalls eine Deckschicht, mindestens eine Silberhalogenidemulsionschicht, eine Schicht, die eine mit der Schicht substantive Azamethinverbindung der allgemeinen Formel



(1)

enthält, worin D die zur Ergänzung zu einem gegebenenfalls substituierten heterocyclischen oder aromatischen Ring erforderlichen Atome darstellt, und E einen gegebenenfalls substituierten heterocyclischen oder aromatischen Ring bedeutet, und einen Träger enthält, wobei sich gegebenenfalls eine oder mehrere Zwischenschichten jeweils zwischen diesen Komponenten befinden, (b) das belichtete photographische Material mit einem

wässrigen Verarbeitungsbad behandelt, um eine Lösung oder Dispersion einer Bleichentwicklerv Verbindung in der bzw. den Silberhalogenidemulsionsschicht(en) verfügbar zu machen und dadurch das latente Silberbild in der bzw. den Silberhalogenidemulsion(en) zu entwickeln, und (c) an den Stellen ohne latentes Bild die Bleichentwicklerv Verbindung gegenläufig zum Bild aus der bzw. den Silberhalogenidemulsionsschicht(en) in die die Verbindung der Formel (1) enthaltende Schicht diffundieren lässt, um dort die Verbindung zur Entstehung eines Farbstoffbilds zu bleichen.

Vorzugsweise stellt D die zur Ergänzung eines substituierten heterocyclischen Rings erforderlichen Atome dar.

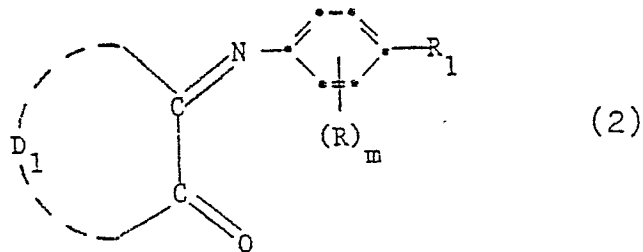
Unter aromatischen Ringen E sind ein in para-Stellung mit einer gegebenenfalls substituierten Aminogruppe substituiertes Phenylring sowie ein in para-Stellung mit einer Hydroxylgruppe substituiertes Phenylring bevorzugt. Dabei kann der Phenylring weitere Substituenten tragen, z. B. jeweils gegebenenfalls substituiertes Niederalkyl oder -alkoxy ( $C_1 - C_4$ ), gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Halogen (Chlor, Brom) oder Cyan.

Als heterocyclische Ringe E werden Pyrazolone, Hydroxypyridon und Allöxan bevorzugt.

Der Begriff "schichtsubstantiv" bedeutet, dass die Azamethinfarbstoffe mit der Schicht, in der sie gegossen sind, substantiv sind. Wie weiter unten beschrieben, liegen die Farbstoffe vorzugsweise als Feststoffdispersionen vor, doch können sie auch als Oeldispersionen vorhanden oder an ein Beizmittel gebeizt oder aufgrund der Molekülgrösse substantiv gemacht sein.

Eine besonders bevorzugte Klasse von Verbindungen der Formel (1) sind solche der Formel

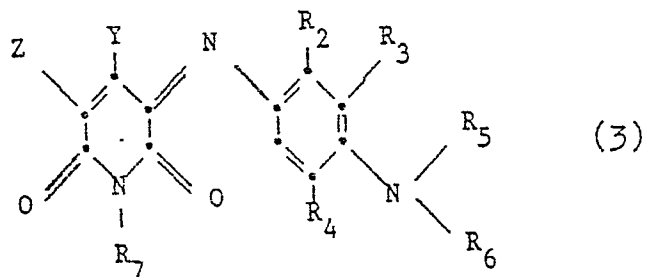
- 5 -



worin  $R_1$  gegebenenfalls substituiertes Amino oder Hydroxyl,  $R$  Substituentengruppen, die gleich oder verschieden sein können,  $m$  0 bis 3 und  $D_1$  ein substituierter aromatischer Ring ist.

Als beim erfindungsgemässen Verfahren verwendbare Verbindungen der Formel (2) werden die in der deutschen Offenlegungsschrift Nr. 2808825 beschriebenen Hydroxypyridonfarbstoffe bevorzugt.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens handelt es sich deshalb um ein Verfahren zur Erzeugung einer photographischen Abbildung nach dem eben beschriebenen Verfahren, wobei die Verbindung der Formel (1) eine Hydroxypyridonverbindung der allgemeinen Formel



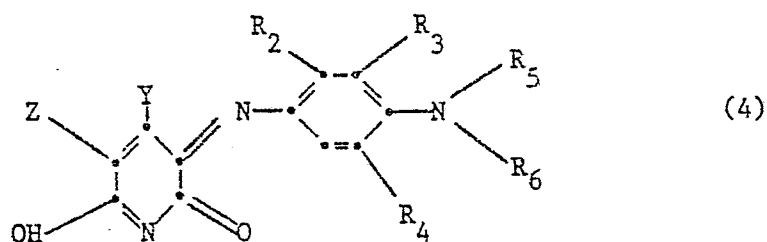
ist, worin  $R_7$  Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aalkyl, Cycloalkyl, Aryl oder ein heterocyclischer Rest oder gegebenenfalls substituiertes Amino,  $Y$  Wasserstoff, Hydroxyl, Cyan,  $-\text{COOR}^1$ ,  $-\text{CONR}^1\text{R}^2$ ,  $-\text{COR}^1$ .

gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aralkyl, Cycloalkyl, Aryl oder ein heterocyclischer Rest und Z H, Cyan,  $-\text{COOR}^3$ ,  $-\text{CONR}^3\text{R}^4$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{SO}_3^\ominus$  oder  $-\text{COR}^3$  ist, wobei  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander je Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aralkyl, Cycloalkyl, Aryl oder einen heterocyclischen Rest bedeuten,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  unabhängig voneinander je Wasserstoff, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl oder Alkoxy sowie  $\text{R}_5$  und  $\text{R}_6$  unabhängig voneinander je Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aralkyl, Cycloalkyl, Aryl oder einen heterocyclischen Rest darstellen oder  $\text{R}_5$  und  $\text{R}_6$  zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen stickstoffhaltigen heterocyclischen Ring bilden bzw.  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_5$  sowie  $\text{R}_4$  und  $\text{R}_6$  jeweils zusammen mit dem Stickstoffatom zwei stickstoffhaltige heterocyclische Ringe bilden.

Als beim erfindungsgemässen Verfahren verwendbare Verbindungen der Formel (3) werden solche bevorzugt, worin Z Cyan,  $-\text{COOR}^3$ ,  $-\text{CONR}^3\text{R}^4$  oder  $-\text{COR}^3$  ist, und solche mit Z gleich Cyan sind besonders bevorzugt.

Vorzugsweise sind sowohl Y als auch  $\text{R}_7$  gegebenenfalls substituiertes Alkyl, und besonders bevorzugt Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

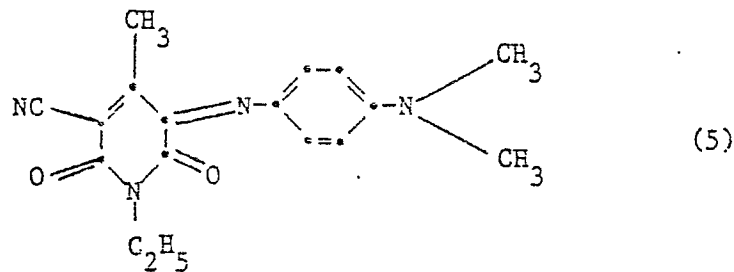
Eine weitere bevorzugte Klasse von beim erfindungsgemässen Verfahren verwendbaren Verbindungen der Formel (3) sind solche, worin  $\text{R}_7$  Wasserstoff und Y Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist. Derartige Verbindungen können in tautomerer Form vorliegen, die sich formelmässig als



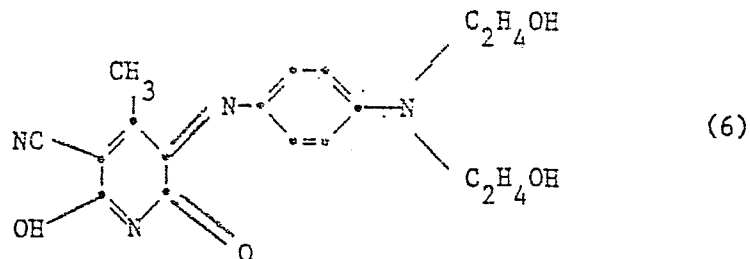
darstellen lässt, worin die Symbole die oben dafür angegebenen Bedeutungen haben.

In den Verbindungen der Formeln (3) und (4) sind  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  vorzugsweise jeweils Wasserstoff, Y ist vorzugsweise Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  $R_5$  und  $R_6$  bedeuten vorzugsweise beide Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil.

Verbindungen der Formel

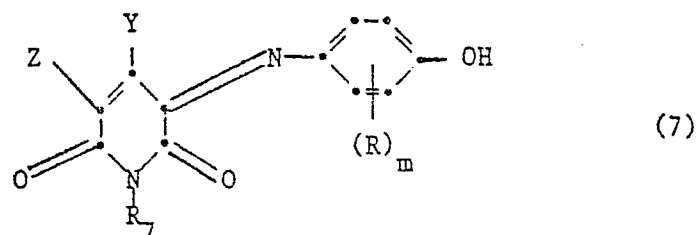


und



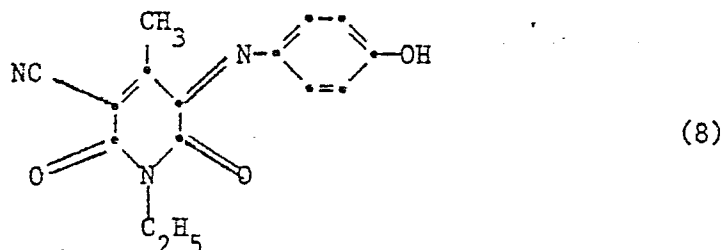
sind zur Verwendung beim erfindungsgemässen Verfahren besonders geeignet.

Weitere geeignete Hydroxypyridonverbindungen sind solche der allgemeinen Formel

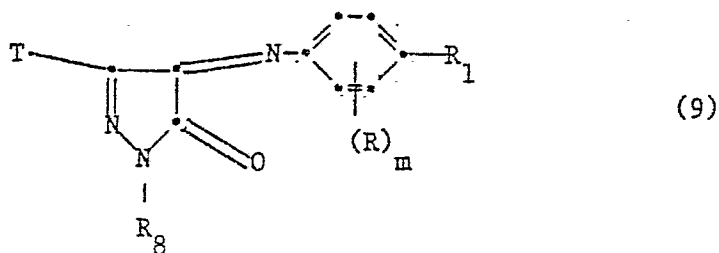


worin Z, Y, R, m und R<sub>7</sub> die angegebenen Bedeutungen haben.

Ein Beispiel für eine Verbindung der Formel (7) ist die Verbindung der Formel



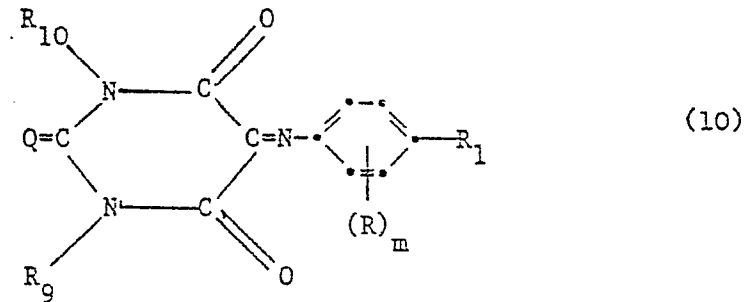
Pyrazolonverbindungen der allgemeinen Formel



worin R, R<sub>1</sub> und m die angegebenen Bedeutungen haben sowie T und R<sub>8</sub> je für Wasserstoff oder ein Substituent sind, stellen eine weitere, beim erfindungsgemässen Verfahren geeignete Klasse von Verbindungen der Formel (1) dar.

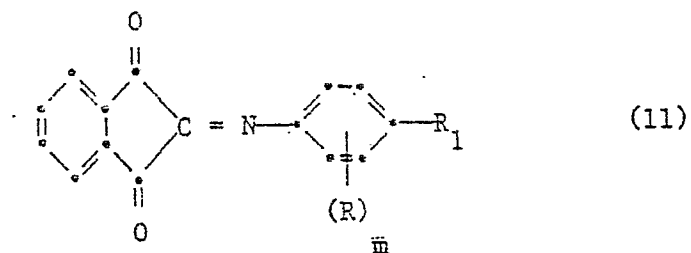
Bei den Pyrazolonverbindungen der Formel (9) ist m vorzugsweise 0 und R<sub>1</sub> dialkylsubstituiertes Amino. Ferner ist R<sub>8</sub> vorzugsweise Aryl und besonders bevorzugt substituiertes Phenyl. Solche Substituenten sind beispielsweise unter anderem Halogen, Alkyl und Alkoxy. T kann beispielsweise Alkyl, Alkoxy, Amino, Amido oder Aryl sein, wobei diese sämtlich gegebenenfalls weiter substituiert sein können, oder T kann auch eine Acylgruppe, wie eine Ester- oder eine Säuregruppe sein.

Weitere beim erfindungsgemässen Verfahren verwendbare Verbindungen der Formel (1) sind Barbitursäure- bzw. Thiobarbitursäurederivate der allgemeinen Formel



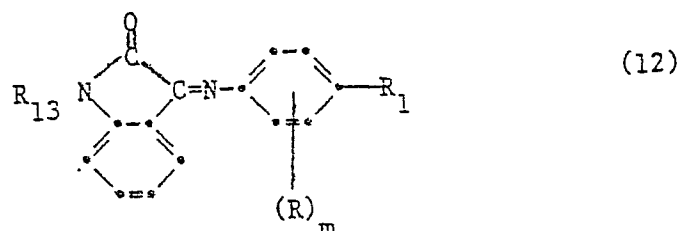
worin R, R<sub>1</sub> und m die angegebenen Bedeutungen haben sowie R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> je Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl und Q Sauerstoff bzw. Schwefel ist.

Ferner kommen Ninhydrinderivate der allgemeinen Formel



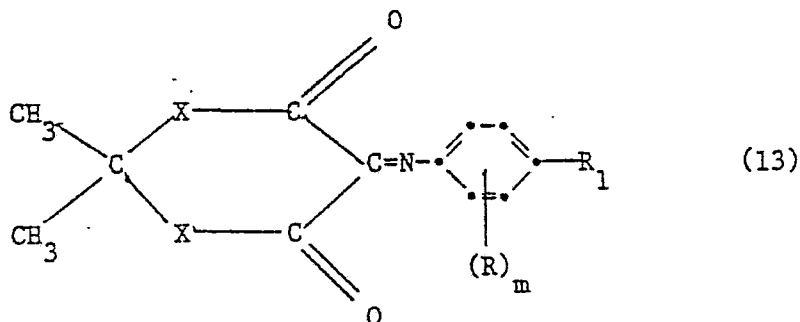
worin R, R<sub>1</sub> und m die angegebenen Bedeutungen haben,

sowie Oxindolderivate der allgemeinen Formel



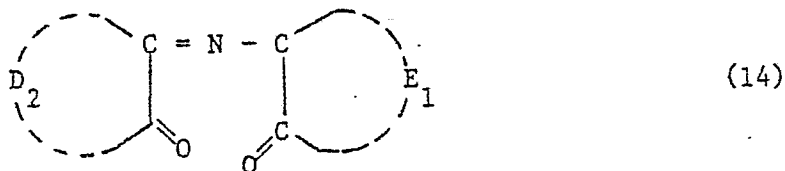
- 10 -

worin  $R$ ,  $R_1$  und  $m$  die angegebenen Bedeutungen haben und  $R_{13}$  Wasserstoff, Alkyl oder Aryl ist, und Derivate des Dimedons oder der Meldrumschen Säure der allgemeinen Formel



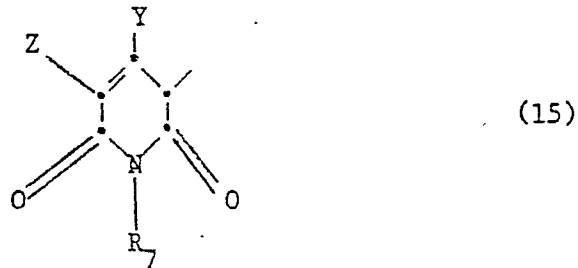
worin  $R$ ,  $R_1$  und  $m$  die angegebenen Bedeutungen haben und  $X$   $-\text{CH}_2-$  oder  $-\text{O}-$  ist, in Betracht.

Eine weitere geeignete Klasse von Verbindungen der Formel (1) sind solche der Formel

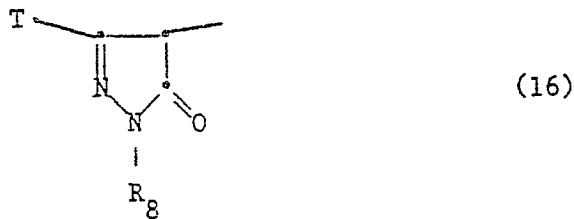


worin sowohl  $D_2$  als auch  $E_1$  die zur Ergänzung zu einem heterocyclischen Ring erforderlichen Atome darstellen, wobei der Ring der Kupplungsteil eines gekuppelten Farbkupplers ist.  $D_2$  und  $E_1$  können gleich oder verschieden sein.

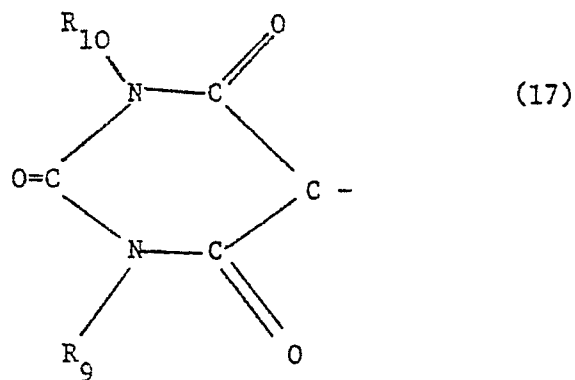
Besonders geeignet als Gruppen  $D_2$  und  $D_3$  sind Hydroxypyridongruppen der Formel



worin Y, Z und R<sub>7</sub> die dafür im Zusammenhang mit Formel (3) angegebenen Bedeutungen haben, Pyrazolongruppen der Formel

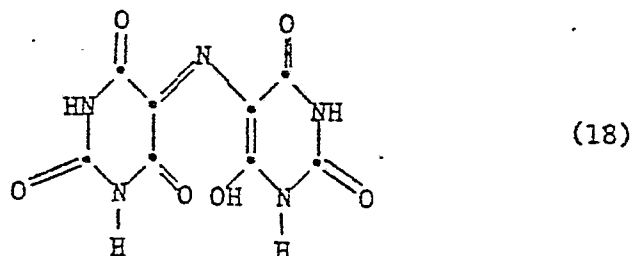


worin T und R<sub>8</sub> die dafür im Zusammenhang mit Formel (9) angegebenen Bedeutungen haben, und Barbitursäuregruppen der Formel

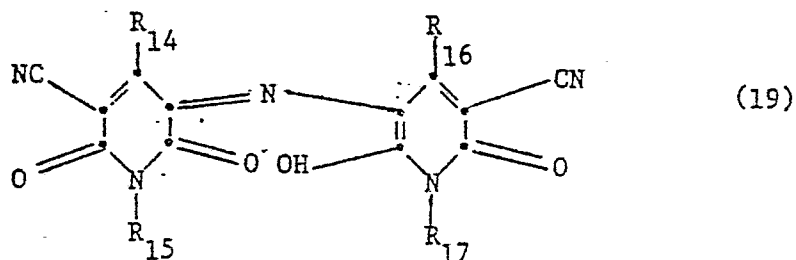


worin R<sub>9</sub> und R<sub>10</sub> die dafür im Zusammenhang mit Formel (10) angegebenen Bedeutungen haben.

Ein besonders geeigneter Farbstoff dieser Klasse ist das Murexid der Formel



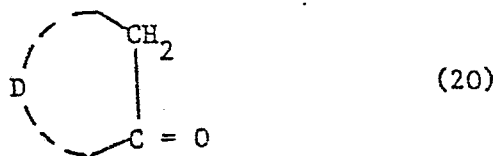
Eine weitere geeignete Klasse von Farbstoffen der Formel (14) sind die Bis-hydroxypyridonfarbstoffe der allgemeinen Formel



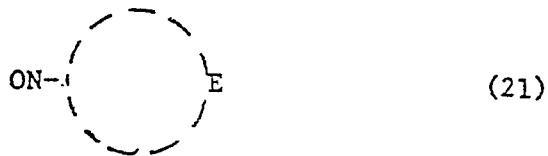
worin  $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{16}$  und  $R_{17}$  jeweils unter Methyl oder Aethyl ausgewählt werden.

Die Hydroxypyridonverbindungen der Formel (3) sind wie in der deutschen Offenlegungsschrift 2808825 beschrieben herstellbar.

Die übrigen Verbindungen der Formel (1) kann man nach wohlbekannten Literaturmethoden herstellen, beispielsweise durch Kondensation der Stammgruppe der Formel



mit einer Nitrosoverbindung der allgemeinen Formel



wobei in den obigen beiden Formeln D und E die angegebenen Bedeutungen haben.

Zweckmässig erfolgt die Umsetzung in einem Lösungsmittel, vorzugsweise Azeton, Aethanol oder Essigsäure, gegebenenfalls unter innerer Erwärmung.

Die Verbindungen der Formel (1) und insbesondere die Hydroxypyridonverbindungen der Formel (3) und Pyrazolonverbindungen der Formel (9) liegen vorzugsweise in der Schicht des photographischen Materials als Feststoffdispersion vor.

Eine Methode zur Herstellung einer Feststoffdispersion unter Verwendung von Gelatine als Bindemittel ist wie folgt:

Eine Aufschlämmung des Farbstoffs (5-20 g) in einem Alkylphenolalkoxyolat (1,0 g 10%ige Lösung) und einem Alkylphenylpolyäthylenglykoläther (1,0 g 10%ige Lösung) in Wasser (78 g) wird in einer Kolloidmühle (z. B. einer mit 0,7 bis 1,0 mm grossen Mahlkörpern beschichteten Dyno Mill bei 3000 U.p.M.) auf eine Teilchengrössenverteilung von weniger als 1  $\mu\text{m}$  Durchmesser (Mittelwert 0,4 bis 0,5  $\mu\text{m}$ ) vermahlen.

Eine 0,15 % Netzmittel enthaltende 4%ige Gelatine-lösung (von Kationen befreite Mischung, pH 6-7) wird allmählich unter Rühren zur Dispersion gegeben. Gewünschtenfalls kann man auf dieser Stufe einen Härter zusetzen. Die Konzentration der Dispersion wird so eingestellt, dass sich bei  $\gamma_{\text{max}}$  eine Dichte von 3 (entsprechend Schichtgewichten von 20-30  $\text{mg}/\text{dm}^{-2}$  Gelatine und 8-10  $\text{mg}/\text{dm}^{-2}$  Farbstoff) ergibt.

Unter Bleichentwicklerverbindung versteht man eine Verbindung, die dazu fähig ist, ein latentes Silberbild zu entwickeln und die Verbindung der Formel (1) zu bleichen.

Bei dem eben beschriebenen Verfahren kann die Bleichentwicklerverbindung in Form einer vorgebildeten Lösung oder Dispersion vorliegen, die in Stufe (b) auf das belichtete photographische Material aufgebracht wird.

Bleichentwicklerverbindungen neigen jedoch zu Instabilität, und andere Wege zur Behandlung des belichteten photographischen Materials werden deshalb bevorzugt, um sicherzustellen, dass genügend aktive Bleichentwicklerverbindung in die Silberhalogenidemulsionschicht(en) eindringt und insbesondere, dass genügend Bleichentwicklerverbindung in die Schicht, welche die Verbindung der Formel (1) enthält, diffundiert.

Bei einer solchen Methode liegt somit die Bleichentwicklerverbindung in inaktiver Form vor, und eine Lösung oder Dispersion der Verbindung wird mit einer Substanz in Berührung gebracht, welche unmittelbar vor oder während des Aufbringens der Lösung oder Dispersion auf das belichtete photographische Material die Verbindung aktiviert.

Bei einer alternativen Methode enthält das photographische Material entweder in der Deckschicht oder unter der Deckschicht aber über der untersten Silberhalogenidschicht eine Verbindung in Schichtform, welche eine Lösung oder Dispersion einer inaktiven Bleichentwicklerverbindung aktivieren kann. Bei dieser Methode wird somit in Stufe (b) eine Lösung oder Dispersion einer inaktiven Bleichentwicklerverbindung auf das belichtete photographische Material aufgebracht, und die inaktive Verbindung wird, wenn sie mit der aktivierenden Verbindung in Berührung kommt, aktiviert und somit befähigt, das latente Silberbild zu entwickeln.

Bei einer weiteren alternativen Methode liegt die

Bleichentwicklerv Verbindung zunächst in inaktiver Form in einer Schicht des photographischen Materials vor, und in Stufe (b) wird ein Lösungsmittel für die Verbindung auf das belichtete photographische Material aufgebracht, und die so gebildete Lösung der inaktiven Verbindung wird im Material zur Umwandlung der Verbindung in die aktive Form behandelt. Die Bleichentwicklerv Verbindung lässt sich im Material dadurch behandeln, dass darin weiterhin eine Substanz in Schichtform vorgesehen ist, welche die inaktive Bleichentwicklerv Verbindung aktiviert. Bei einer anderen Methode wird das photographische Material gleichzeitig mit oder unmittelbar nach dem Aufbringen des Lösungsmittels in Stufe (b) einer Elektrolyse unterworfen. Dabei wird die Bleichentwicklerv Verbindung im Material in die aktive Form überführt.

Gleichfalls ist Elektrolyse anwendbar, um eine Lösung oder Dispersion der inaktiven Bleichentwicklerv Verbindung in die aktive Form zu überführen, wobei die Elektrolyse unmittelbar vor oder während des Aufbringens der Lösung oder Dispersion auf das photographische Material durchgeführt wird.

Der Begriff photographisches Material des wie weiter unten definierten Typs bedeutet ein photographisches Material, das wie in (a) der beiden oben beschriebenen Verfahren definiert, d. h. ein photographisches Material, welches, zumindest während der Entwicklung der Silberhalogenidemulsion gegebenenfalls eine Deckschicht, mindestens eine Silberhalogenidemulsionsschicht, eine Schicht, die eine Verbindung der Formel (1) enthält, und einen Phototräger umfasst, wobei sich gegebenenfalls eine oder mehrere Zwischenschichten jeweils zwischen diesen Komponenten befinden.

Wenn das belichtete photographische Material des definierten Typs beim erfindungsgemässen Verfahren mit einem wässrigen Verarbeitungsbad behandelt wird, um in der bzw. den Silberhalogenidemulsionsschicht(en) eine

Lösung oder Dispersion der Bleichentwicklerverbindung an den latenten Bildstellen der Silberhalogenidemulsionsschicht(en) verfügbar zu machen, entwickelt die Bleichentwicklerverbindung somit das latente Silberbild und wird dabei oxydiert und daher sowohl als Silberhalogenidentwickler und als Bleichmittel für die Verbindung der Formel (1) inaktiviert. An den Stellen der Silberhalogenidemulsionsschicht(en) ohne latentes Bild kann die Bleichentwicklerverbindung in Lösung oder Dispersion jedoch durch die Silberhalogenidemulsion hindurchdiffundieren, wobei die Verbindung keinem Einfluss durch das Silberhalogenid ohne latentes Bild unterliegt. Wenn die Bleichentwicklerverbindung zu der die Verbindung der Formel (1) enthaltenden Schicht gelangt, bleicht es diese unter Entstehung einer photographischen Abbildung, die mit dem in der bzw. den Silberhalogenidschicht(en) entstandenen Silberbild gleichläufig ist. Ist daher die in der bzw. den Silberhalogenidemulsionsschicht(en) entstandene Abbildung ein Negativbild, so entsteht in der ausbleichbaren Farbstoffschicht ein negatives Farbstoffbild. Ist die in der bzw. den Silberhalogenidemulsionsschicht(en) entstandene Abbildung ein Positivbild, so wird das in der ausbleichbaren Farbstoffschicht entstehende Farbstoffbild ein Positivbild.

Es versteht sich, dass der Bildteil des wie eben definierten photographischen Materials, d.h. derjenige Anteil des Materials, der sowohl wie die Verbindung der Formel (1) enthaltende Schicht als auch den Phototräger umfasst, anfänglich mit dem lichtempfindlichen Anteil des Materials, d.h. dem die Silberhalogenidemulsionsschicht(en) enthaltenden Anteil, verbunden sein kann, bzw. dass der lichtempfindliche Anteil des Materials und dessen Bildanteil als getrennte Komponenten vorliegen können, die bei der Verarbeitung zusammengebracht werden. Enthält das photographische Material einen getrennten, anfänglich nicht mit dem lichtempfindlichen

Anteil verbundenen Bildanteil, so können die beiden Komponenten getrennt werden, nachdem sich das Bild im letzteren Anteil gebildet hat. Manchmal ist es jedoch vorzuziehen, nach der Verarbeitung die beiden Blätter im Zusammenhang zu belassen.

Besteht das photographische Material aus zwei Abschnitten, so bildet man die Deckschicht oder irgendeine andere Schicht vorzugsweise derart aus, dass sie als Träger für die Silberhalogenidemulsionsschicht(en) und die übrigen Schichten dieses Abschnitts des Materials dienen kann.

Es versteht sich, dass das photographische Material eine Anzahl weiterer Schichten ausser der Deckschicht, der bzw. den Silberhalogenidemulsionsschicht(en), der Bildsubstanzschicht und der bzw. den fakultativen Zwischenschichten zwischen der Bildfarbstoffschicht und dem Phototräger enthalten kann, und dies ist üblicherweise der Fall. Beispielsweise können dabei opake Schichten, licht-reflektierende Schichten, Zeitkontrollschichten, welche Alkali oder Säure oder sonstige Substanzen wie erforderlich freisetzen, und/oder Beizschichten vorhanden sein. Beispiele für bei dem erfindungsgemässen Verfahren verwendbare Materialien sind in den nachfolgenden Figuren 1 bis 24 dargestellt. Dies sind jedoch lediglich typische Vertreter einer sehr grossen Anzahl von Materialien die bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet werden können.

Unter Bleichentwicklerverbindung versteht man eine Verbindung, die dazu fähig ist, sowohl ein latentes Silberhalogenidbild zu entwickeln als auch eine Verbindung der Formel (1) auszubleichen. Verschiedene Klassen von Bleichentwicklerverbindungen sind bekannt. Die reduzierte Form von Silberfarbbleichkatalysatoren stellt wohl die best bekannte solcher Klassendar. Silberfarbbleichkatalysatoren werden im Silberfarbbleichverfahren angewandt, wo sie den Silberfarbbleichvorgang zur Bleichung des

Farbstoffs entsprechend den Silberstellen sehr beschleunigen. Mit den Silberfarbbleichkatalysatoren arbeitet man in saurer Lösung. Die am meisten verwendeten Farbbleichkatalysatoren sind Diazinverbindungen, beispielsweise Pyrazine, Chinoxaline und Phenazine.

Geeignete Diazine sind beispielsweise Pyrazin und dessen Derivate sowie Chinoxalinverbindungen, insbesondere solche, die in 2-, 3-, 5-, 6- und/oder 7-Stellung durch Methyl, Methoxy oder gegebenenfalls acyliertes Hydroxymethyl oder Amino substituiert sind.

Die 1,4-Diazinverbindungen werden vorzugsweise in Form wässriger Lösungen angewandt. Die Lösung kann auch ein Gemisch aus zwei oder mehreren Diazinen enthalten.

Die Diazine können im photographischen Aufbau in Suspension oder als Lösung in einem hochsiedenden Lösungsmittel vorliegen. Zudem kann man die Diazine im photographischen Material, in der lichtempfindlichen Schicht oder einer danebenliegenden Schicht, in Kaspeln einarbeiten, die bei Druck-, Temperatur- oder pH-Wechsel zerbrechen können.

Verwendbare Farbbleichkatalysatoren sind auch in den deutschen Patentschriften 2 010 707, 2 144 298 und 2 144 297, in der französischen Patentschrift 1 489 460 und in der U. S. Patentschrift 2 270 118 beschrieben.

Aus der britischen Patentschrift 1 183 176 ist bekannt, dass die reduzierte Form solcher Diazinverbindungen als Silberhalogenentwickler wirken kann.

Salze von Metallionen und Komplexe von Metallionen mit geeigneten Liganden, die fähig sind, als Silberhalogenentwickler zu wirken, stellen eine weitere besonders nützliche Klasse von Bleichentwicklerverbindungen dar.

Metallionen, die fähig sind, als Entwickler für latente Silberbilder zu wirken, sind wohlbekannt (siehe z. B. L.F.A. Mason "Photographic Processing Chemistry [Chemie der photographischen Verarbeitung]", Focal Press, 2. Auflage 1975, Seiten 177-180). Solche Metallionen sind

die Ionen von Metallen variabler Wertigkeit im niedrigen Valenzzustand. Im allgemeinen lässt man diese bei niedrigen pH-Werten einwirken, um sie in ihrem aktiven niedrigeren Valenzzustand zu halten.

In der britischen Patentschrift 2 007 378A wurde gezeigt, dass Metallionen und Komplexe von Metallionen mit geeigneten Liganden, welche dazu fähig sind, in wässriger saurer Lösung als Entwickler für latente Silberbilder zu wirken, in saurer Lösung ebenfalls befähigt sind, als Bleichmittel für Verbindungen der Formel (1) zu fungieren. Sie stellen jedoch keine Silberfarbbleichkatalysatoren dar, da sie nach der Bleichung des ausbleichbaren Farbstoffs zu ihrem höheren Valenzzustand oxydiert werden und durch metallisches Silber nicht zu ihrem niedrigeren Valenzzustand reduziert werden können, wie es bei Silberfarbbleichkatalysatoren der Fall ist.

Zur Verwendung als Silberhalogenidentwickler im erfindungsgemässen Verfahren bevorzugte Metallionen sind das Chromoion, d. h.  $\text{Cr}^{++}$ , das Vanadoion, d. h.  $\text{V}^{++}$ , und das Titanoion, d. h.  $\text{Ti}^{+++}$ .

Ferner kann in der Bleichentwicklerlösung, die solche Metallionen enthält, ein Ligand z. B. Aethylen-diamintetraessigsäure vorhanden sein, der das Redox-potential der Metallionen in vorteilhafter Weise modifiziert.

Das photographische Material der angegebenen Art kann wie zuvor beschrieben aus zwei Komponenten bestehen, nämlich einerseits dem Bildanteil und andererseits dem lichtempfindlichen Anteil. Nach der Belichtung der Silberhalogenidemulsionsschicht(en) wird Verarbeitungsflüssigkeit dazwischen eingeführt bzw. auf einen der Anteile gegossen und die beiden Anteile in enger Berührung zusammengebracht.

Bei Verwendung eines Materials dieser Art zur Durchführung der Erfindung kann die Verarbeitungsflüssigkeit eine Bleichentwicklerverbindung oder eine inaktive Form

davon, die weder als Silberhalogenidentwickler noch als Farbbleichmittel wirken kann, enthalten. Im zweiten Fall kann im lichtempfindlichen Anteil des Materials, vorzugsweise zwischen der Deckschicht und der bzw. den Silberhalogenidemulsionsschicht(en), eine metallische Schicht wie oben beschrieben vorliegen. Wird die Verarbeitungsflüssigkeit zwischen dem Bildanteil und dem lichtempfindlichen Anteil eingeführt, so diffundiert die Bleichentwicklerv Verbindung in diese metallische Schicht und wird dort zu ihrem aktiven Zustand reduziert. Danach diffundiert sie in die Silberhalogenidemulsionsschicht(en), und die latenten Bildstellen des Silberhalogenids werden dort durch die Verbindung entwickelt; an den Stellen ohne latentes Bild diffundiert dagegen die Verbindung in den Bildanteil und bleicht dort den Farbstoff unter Entstehung eines Farbstoffbildes. Danach kann der Bildfarbstoff enthaltende Bildanteil von dem lichtempfindlichen Anteil des Materials abgezogen werden. Wird eine vorgebildete Bleichentwicklerv Verbindung in einem Zweikomponentenaufbau verwendet, so enthält vorzugsweise die Deckschicht die eine Komponente, und der lichtempfindliche Anteil und der Bildanteil sind beide auf den Phototräger gegossen und enthalten die zweite Komponente. Nach Belichtung des Materials wird die vorgebildete Bleichentwickler enthaltende Verarbeitungsflüssigkeit zwischen der Deckschicht und der Emulsionsschicht eingeführt. Die Deckschicht kann nach der Verarbeitung von der zweiten Komponente abgetrennt werden.

Manchmal ist es jedoch vorzuziehen, nach der Verarbeitung die zwei Anteile des Materials nicht zu trennen, sondern sie im Zusammenhang zu belassen. Dadurch vermeidet man die Entstehung eines zu verwerfenden lichtempfindlichen Anteils des Materials.

Die Bildung des photographischen Materials in zwei Hälften ist besonders nützlich, wenn die Verarbeitung in der Kamera erfolgen soll. In diesem Fall können der lichtempfindliche Anteil und der Bildanteil im photographischen Material in gegenseitiger Berührung stehen,

- 21 -

aber nicht verbunden sein. Nach Belichtung der Silberhalogenidemulsionsschicht(en) kann man die Verarbeitungsflüssigkeit zwischen den zwei Anteilen einführen, möglicherweise mittels einer Hülse zwischen den beiden Anteilen, wobei die Hülse zerbricht und die Flüssigkeit sich zwischen den beiden in enger Berührung gehaltenen Anteilen ausbreiten lässt.

Ist das photographische Material jedoch anfänglich einstückig, so kann eine Trennschicht oder Trennstelle vorhanden sein. Diese Schicht oder Stellung liegt zwischen der bzw. den Silberhalogenidemulsionsschicht(en) und der Bildfarbstoffschicht. Bei Vorliegen einer solchen Trennschicht oder Trennstelle ist in einigen Fällen eine Endstufe im erfindungsgemässen Verfahren erforderlich, um den Trenneffekt zu bewirken und den Anteil des photographischen Materials, welcher das entwickelte Silberbild enthält, von dem Anteil, welcher das endgültige Farbstoffbild auf dem Phototräger enthält, abzutrennen.

Liegt eine Trennschicht vor, so kann diese in einer letzten Wässerung oder einem letzten Lösungsbad aufgelöst werden. Als Trennschicht eignet sich beispielsweise eine phthalierte Gelatineschicht, die in Wasser quellbar ist. Ueblicherweise tritt jedoch der Trenneffekt während der Verarbeitung ein, da zum Beispiel phthalierte Gelatine in saurer Verarbeitungslösung quellbar ist.

Andererseits kann eine Trennstelle vorgesehen sein, das heisst eine Grenzfläche zwischen zwei Schichten solcher Art, dass die Haftung zwischen den beiden Schichten aufgehoben werden kann. Die Aufhebung der Haftung kann man beispielsweise durch einen pH- oder Temperaturwechsel bewirken. Die Trennstelle sollte zwischen der bzw. den Silberhalogenidemulsionsschicht(en) und der Bildfarbstoffschicht liegen, so dass die letzte Verfahrensstufe darin bestehen kann, die Aufhebung der Haftung in Gang zu setzen und damit den lichtempfindlichen Anteil vom Bildanteil abzutrennen. Ueblicherweise erfolgt jedoch die Aufhebung der Haftung gegen Ende der Verarbeitung,

so dass häufig keine eigentliche Stufe, die Trennung in Gang zu setzen, erforderlich ist.

Wenn das photographische Material anfänglich aus zwei Anteilen besteht bzw. entweder eine Trennschicht oder eine Trennstelle in dem wie oben definierten photographischen Material vorliegt, so kann man das gesamte, als lichtempfindliche Mittel verwendete Silber zurückgewinnen, da der das Silber enthaltende Materialanteil vom fertigen Bildanteil abgetrennt werden kann.

Man erzielt jedoch schon eine erhebliche Silberersparnis, wenn der Bildanteil nicht von dem das Silber enthaltenden Anteil getrennt wird. In diesem Fall ist das fertige zu betrachtende Bild das Farbstoffbild, welches man durch den transparenten Träger hindurch betrachtet, wobei ebenfalls ein Silberbild in dem photographischen Material vorhanden ist, welches vermutlich durch eine weiss-opake Schicht von dem Farbstoffbild geschieden ist. In einem derartigen Material kann die in der Silberhalogenidemulsionsschicht vorliegende Menge Silberhalogenid geringer sein, als erforderlich wäre, wenn das zu betrachtende Bild sich in der bzw. den Silberhalogenidemulsionsschicht(en) zu bilden hätte.

Die Lösung der im bevorzugten erfindungsgemässen Verfahren zu verwendeten Bleichentwicklerverbindung kann auf sehr verschiedene Art und Weise hergestellt und auf das photographische Material aufgebracht werden.

Ist die Bleichentwicklerverbindung beispielsweise eine reduzierte Diazinverbindung, so kann man diese Verbindung als vorgebildete reduzierte Verbindung auf das photographische Material aufbringen. Die Methoden zur Bildung eines reduzierten Derivats einer 1,4-Diazinverbindung sind in der britischen Patentschrift Nr. 1183176 beschrieben.

In einer anderen Ausführungsform, welche bevorzugt wird, erzeugt man die reduzierte Diazinverbindung während der Verarbeitungsstufe aus einer Diazinverbindung oder einem davon abgeleiteten N-Oxyd durch Anwendung

eines Reduktionsmittels in Schichtform in einem sauren Medium, wobei dieses Reduktionsmittel aus einem Metall besteht, das in der elektrochemischen Spannungsreihe über dem Silber steht und die Elemente bis einschliesslich Aluminium umfasst. Diese Verarbeitungsmethode ist in der britischen Patentschrift Nr. 1330755 beschrieben.

Beispielsweise kann man dabei einen vakuumbedampften Metallstreifen verwenden, zum Beispiel einen Zinn- oder Kupferfilmträgerstreifen, und dieser oder das belichtete photographische Material wird mit einer Lösung oder Paste beschichtet, die eine 1,4-Diazinverbindung in saurer Lösung enthält. Die Diazinverbindung wird durch das Metall reduziert und diffundiert in das photographische Material, wo die reduzierte Diazinverbindung in Gegenwart der sauren Lösung als Entwickler für das belichtete Silberhalogenid wirkt.

Ebenfalls kann in dem photographischen Material eine Schicht vorliegen, die eine feine oder kolloidale Dispersion eines Metalls enthält, das in der elektrochemischen Spannungsreihe über dem Silber steht und die Elemente bis einschliesslich Aluminium umfasst. Eine kolloidale Aluminiumdispersion ist dabei besonders nützlich.

Bei einer weiteren wahlweisen Methode kann man die reduzierten Diazinverbindungen im Aufbau während der Entwicklungsstufe durch Elektrolyse erzeugen.

Enthält die Bleichentwicklerverbindung einfache oder komplexe Metallionen im reduzierten Zustand, so kann man diese Ionen in ähnlicher Weise herstellen und in sehr verschiedener Weise auf das photographische Material aufbringen.

Beispielsweise kann man (a) eine vorgebildete saure Lösung der Metallionen verwenden, (b) die saure Lösung der Metallionen ausserhalb des photographischen Materials, jedoch als Stufe in der Verarbeitungsfolge, erzeugen oder (c) die saure Lösung der einfachen oder komplexen reduzierten Metallionen an Ort und Stelle im

photographischen Material während der Verarbeitungsfolge herstellen.

Bei der obigen Methode (a) kann man somit das reduzierte Metallion nach bekannten Methoden Vorbilden, wie elektrolytische Reduktion einer geeigneten oxydierten Form oder Bildung des erforderlichen Metallionenkomplexes durch Beimischung geeigneter Ausgangsmaterialien im erforderlichen Oxydationszustand.

Bei Verwendung von Methode (b) verwendet man einen Streifen eines zweiten Metalls oder einen Streifen, der mit einer feinen kolloidalen Dispersion eines zweiten Metalls beschichtet ist, wobei das zweite Metall ein genügend negatives Reduktionspotential besitzt, um eine Reduktion der oxydierten Form des Metallions zu dessen reduzierter Form zu erzielen; dabei kommen z. B. Zink, Zinn, Eisen, Gallium oder Indium oder auch Legierungen, die solche Metalle enthalten, in Betracht.

Dieser beschichtete Streifen, welcher danach auf das belichtete photographische Material gelegt wird, ist mit einer Lösung oder Paste beschichtet, die eine oxydierte Form des Metallions in saurer Lösung enthält. Die oxydierte Form des Metallions wird durch das zweite Metall reduziert und diffundiert in das photographische Material, wo die reduzierte Form des Metallions in Gegenwart der sauren Lösung als Entwickler für das latente Silberbild wirkt. Im Fall (c) kann im photographischen Material eine Schicht vorliegen, welche eine feine oder kolloidale Dispersion eines zweiten Metalls enthält, das oxydierte Formen der Metallionen reduzieren kann, um die aktive Form der Ionen zu erzeugen. Derartige Metalle sind Aluminium, Zink, Zinn, Gallium oder Indium. Ferner können in Methode (c) die reduzierten Metallionen elektrolytisch im Material während der Silberhalogenidentwicklungsstufe gebildet werden.

Bevorzugt werden unter diesen Metallen solche, die mit Luftsauerstoff und Wasser bei Raumtemperatur nicht schnell reagieren.

Gewünschtenfalls kann man auch Komplexbildner für die Metalle während der Verarbeitung verwenden.

So bildet beispielsweise das Fluoridion Komplexe mit Aluminium(III)-Ionen, und das Kupfer(I)-ion wird beispielsweise von Nitrilen, Olefinen, Chloridionen, Bromidionen und Thioäthern komplex gebunden. Eine grosse Zahl von Liganden sowie die Stabilitätskonstanten der von ihnen mit verschiedenen Metallionen gebildeten Komplexe sind im Buch "Stability Constants of Metal-Ion Complexes [Stabilitätskonstanten von Metall/Ionenkomplexen]", Special Publication No. 17, London: The Chemical Society, Burlington House, W. 1., 1964, verzeichnet. Bei der Verarbeitung entsteht aus dem in der Verarbeitungslösung oder im Material eingebauten Komplexbildner (z. B. Fluoridionen aus  $\text{NH}_4\text{F}$  oder  $\text{CaF}_2$  für Al) und dem Metall, das schichtförmig im photographischen Material vorhanden ist oder während der Verarbeitung mit dem photographischen Material unter Zwischenschaltung des Verarbeitungsbad in Kontakt gebracht wird, ein komplexgebundenes Metallion, wodurch eine Erhöhung der Reaktivität des Metalls erreicht wird.

Die Verwendung schwerlöslicher Verbindungen als Lieferanten von Komplexbildnern wie z. B.  $\text{CaF}_2$  als Fluoridionenspender besitzt den Vorteil, dass eine genügende Menge Ligand für die Komplexbildung zur Verfügung steht, ohne dass gleichzeitig in der Lösung ein momentan unerwünscht hoher Ueberschuss an Ligand vorhanden ist.

Die Metalle können in Form kleiner Partikel in einer Silbersalz enthaltenden Schicht oder gegebenenfalls in einer benachbarten Hilfsschicht verteilt sein. Hilfsschichten können untrennbar oder leicht trennbar mit der Silbersalzemulsionsschicht verbunden sein. Die Partikel können direkt in einem Schichtkolloid dispergiert oder zusätzlich von einer Hülle aus einer polymeren Substanz umgeben sein. Weiterhin können die Metallteilchen in durch Druck-, Temperatur- oder pH-Änderung aufbrechbaren

Kapseln enthalten sein. Ferner können die Metalle in Form von kleinen, mit einem metallischen Ueberzug versehenen Teilchen einer polymeren Substanz zur Anwendung gelangen.

Verschiedene Ausführungsformen der erfindungsgemäss verwendbaren photographischen Materialien seien nun anhand der beigefügten Figuren 1 bis 24 beschrieben.

Es zeigen:

Figuren 1 bis 13 Materialien, die entweder eine Trennstelle oder eine Trennschicht enthalten,

Figuren 14 bis 19 einstückige Materialien,

Figuren 20 bis 22 Materialien, welche einen lichtempfindlichen Anteil und einen Bildanteil enthalten, die erst während der Verarbeitung zusammengebracht werden, und

Figuren 23 und 24 ein Material in zwei Abschnitten, das sich zur Verarbeitung in der Kamera eignet.

Für Figuren 1 bis 13 wurde der Begriff Trennstelle verwendet, obwohl dies entweder eine Grenzfläche zwischen Schichten, wo die Haftung aufgehoben werden kann, sein oder eine eigentliche Trennschicht angeben kann.

Figur 1 zeigt ein erfindungsgemässes photographisches Material, das als Röntgenfilmmaterial verwendbar ist.

Wie in Figur 1 gezeigt, besteht das Material aus einem durchsichtigen Träger 1 mit einer darauf gegossenen, ausbleichbaren Farbstoff-in-Gelatineschicht 2. Darüber befindet sich die Trennstelle 3. Ueber der Trennstelle 3 liegt eine Russschicht 4 und darüber eine herkömmliche Silberhalogenidemulsionsschicht 5, die zwischen zwei Russschichten 4 und 6 eingeschlossen ist, und das photographische Material lässt sich daher im Tageslicht handhaben. Das Material kann mit Röntgenstrahlen belichtet und nach der Belichtung mit einer wässrigen sauren Lösung der Bleichentwicklerverbindung wie eben beschrieben zu einem negativen Silberbild verarbeitet werden. Die Silberhalogenidschicht und die beiden Russschichten sowie die

Deckschicht werden dann zwecks Rückgewinnung des Silbers von der Farbstoffschicht abgezogen. Das negative Farbstoffbild auf dem Träger kann dann in Durchsicht betrachtet werden.

Der Einfachheit halber soll der Ausdruck "Röntgenstrahlen", wie in der Patentschrift verwendet, für alle sehr kurzwelligen, photographisch brauchbaren radioaktiven Strahlen, wie sie von einer Röntgenröhre, Radium oder radioaktiven Isotopen sowie radioaktiver Strahlung wie  $\beta$ -Teilchen ausgehen, gelten.

Figur 2 zeigt erfindungsgemässes photographisches Material, das als Röntgenstrahlenmaterial zur Betrachtung in Aufsicht verwendet werden kann. Bei dieser Ausführungsform ist in dieser Reihenfolge eine ausbleichbare Farbstoff-in-Gelatineschicht 2, eine weiss-opake Schicht 3, eine Trennstelle 4, eine Russschicht 5, eine herkömmliche Silberhalogenidemulsionsschicht 6, eine Russschicht 7 und eine Deckschicht 8 auf einen durchsichtigen Filmträger 1 gegossen.

In diesem Fall, wie bei dem Material nach Figur 1, wird das photographische Material zu einem negativen Bild verarbeitet. In diesem Material liegt jedoch eine zusätzliche weiss-opake Schicht vor. Diese kann beispielsweise aus in Gelatine dispergiertem Baryt oder Titanoxyd bestehen. Dabei wirkt die weiss-opake Schicht als Reflexionsbasis für das negative Farbstoffbild, welches in Aufsicht durch den Filmträger hindurch betrachtet wird.

Figur 3 zeigt eine weitere Ausführungsform des Materials nach Figur 2. In dieser Figur tragen die Schichten dieselben Nummern wie in Figur 2, aber die Trennstelle ist nun versetzt und liegt zwischen der unteren Russschicht 5 und der Silberhalogenidemulsionsschicht 6. Nach Abziehen der Silberhalogenidemulsionsschicht nach der Verarbeitung befindet sich die Russschicht dann an der weiss-opaken Schicht.

Die hauptsächlichlichen Vorteile des photographischen

Materials, wie mit Bezug auf Figuren 1 bis 3 beschrieben, liegen darin, dass das gesamte Silber in der Silberhalogenidemulsionsschicht rückgewinnbar und das Filmmaterial für Tageslicht unempfindlich ist und somit im unbelichteten Zustand unter normalen Tageslichtbedingungen gehandhabt werden kann. Das erfindungsgemäße photographische Material lässt sich jedoch auch in einer normalen Kamera oder Verarbeitungs-kamera verwenden, wenn man die obere Russchicht weglässt. Derartiges Material ohne jegliche Russchicht ist in der beige-fügten Figur 4 gezeigt, wo in dieser Reihenfolge eine ausbleichbare Farbstoff-in-Gelatineschicht 2, eine Trennstelle 3, eine Silberhalogenidemulsionsschicht 4 und eine Deckschicht 5 auf einen opaken Träger 1 gegossen sind. Vorzugsweise enthält dieses Material in Schicht 4 eine direkt-positive Emulsion und ergibt somit nach der Verarbeitung ein direkt-positives Farbstoffbild, welches in Aufsicht betrachtet wird. In diesem Fall kann das Material in keiner Stufe vor dem Abziehen der Silberhalogenidschicht unter Tageslichtbedingungen gehandhabt werden.

Noch eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemässen Materials ist in der beige-fügten Figur 5 gezeigt. Bei diesem Material ist in dieser Reihenfolge eine ausbleichbare Farbstoff-in-Gelatineschicht 2, eine Trennstelle 3, eine Russchicht 4, eine Silberhalogenidemulsionsschicht 5 und eine Deckschicht 6 auf einen lichtdurchlässigen Träger 1 gegossen. Dabei liefert das Material ein endgültiges Farbstoffbild, das in Durchsicht betrachtet werden kann. Im Fall dieses Materials muss die Belichtung in einer Kamera oder einer sonstigen lichtdichten Belichtungskammer erfolgen. Wird jedoch das Material nach einer Methode verarbeitet, wobei eine opake Aktivator-metallfolie in Berührung mit dem photographischen Material auf der Deckschichtseite gebracht wird, so kann die Verarbeitung unter Tageslichtbedingungen erfolgen.

Figur 6 zeigt eine weitere Ausführungsform der

Erfindung, wobei in dieser Reihenfolge eine ausbleichbare Farbstoff-in-Gelatineschicht 2, eine weiss-opake Schicht 3, eine Russschicht 4, eine Trennstelle 5, eine Silberhalogenidschicht 6 und eine Deckschicht 7 auf einen lichtdurchlässigen Träger 1 gegossen sind. Die Belichtung muss auch hier in einer Kamera oder einer lichtdichten Belichtungskammer erfolgen. Die Silberhalogenidemulsionsschicht 6 kann eine direkt-positive Emulsion sein, und in diesem Fall entsteht nach der Verarbeitung ein direkt-positives Bild, welches in Aufsicht betrachtet wird. Verwendet man dagegen eine herkömmliche Silberhalogenidemulsion, so entsteht ein negatives Bild, welches in Aufsicht betrachtet wird, obwohl man natürlich in diesem Fall eher ein Material verwenden würde, welches ein direkt-positives Bild liefert, da man das Bild in Aufsicht betrachtet, sofern es sich nicht um Belichtung mit Röntgenstrahlen handelt, wobei man üblicherweise negative Bilder betrachtet.

Die in Figur 1 bis 6 gezeigten Materialien lassen sich durch Aufbringen einer sauren Lösung, die eine Bleichentwicklerverbindung enthält, verarbeiten. Diese Bleichentwicklerverbindung kann ein vorgebildetes reduziertes Azin sein. Bleichentwicklerverbindungen, die aus einer wässrigen sauren Lösung von Metallionen in ihrem niedrigeren Valenzzustand bestehen, sind jedoch besonders geeignet, z. B. mit Aethylendiamintetraessigsäure stabilisierte Titanionen. Solche Lösungen bleiben einige Zeit lang aktiv. Dagegen kann man, wie mit Bezug auf Figur 5 erwähnt, die inaktive Bleichentwicklerlösung zusammen mit einer Aktivatormetallfolie, z. B. Aluminium- oder Zinkfolie, verwenden, wobei das Metall den inaktiven Bleichentwickler bei Berührung mit dem photographischen Aufbau zur aktiven Form reduziert.

Solche Verarbeitungsmethoden sind in Figur 7 und 8 angegeben. In Figur 7 besteht das photographische Material aus einem weiss-reflektierenden Träger 1, auf den eine ausbleichbare Farbstoff-in-Gelatineschicht 2 gegossen

ist. Eine Trennstelle 3 befindet sich zwischen Schicht 2 und Schicht 4, welche eine schwarz-opake Schicht ist, und auf Schicht 4 ist eine Silberhalogenidschicht 5 gegossen, auf der sich eine gegossene dünne Deckschicht 6 befindet.

Die inaktive Bleichentwicklerlösung wird auf die Deckschicht 6 aufgebracht und das Material dann mit einer Zinkpastenschicht 7 zusammengebracht, die auf einen schwarz-opaken Papierträger 8 gegossen ist.

Das Material nach Figur 7 kann nach Zusammenbringen mit dem schwarzen Papier im Licht verarbeitet werden.

Man erhält ein Farbstoffbild in der Bildschicht 2, und Schichten 4-8 werden abgezogen.

In Figur 8 ist das Material aus Figur 5 mit einer Aluminiumfolie 7 darüber gezeigt. Nach Belichtung wird die saure inaktive Bleichentwicklerlösung auf die Deckschicht 6 gegeben und die Metallfolie damit zusammengedrückt.

Die Figuren 9-13 zeigen Materialien, die denen in Figur 1-6 ähneln, indem sie jeweils eine Trennschicht, jedoch im Fall der Materialien 9-12 weiterhin je eine metallaktivierende Schicht enthalten.

Das Material aus Figur 9 ist ähnlich dem aus Figur 4, jedoch liegt hier in der Deckschicht 5 eine Dispersion von gepulvertem Zink vor.

Das Material aus Figur 10 ist dem aus Figur 4 ziemlich ähnlich, ausser dass auf die Metallschicht 5 eine weitere Silberhalogenidemulsionsschicht 6 und darauf eine dünne Deckschicht 7 gegossen sind. Die Gegenwart der zweiten Silberhalogenidemulsionsschicht dient dazu, das in Schicht 2 entstandene Farbstoffbild zu verstärken.

Das Material aus Figur 11 ähnelt dem in Figur 1 gezeigten, ausser dass sich eine feine Dispersion von Aluminiummetallteilchen in der Russschicht 6 aus Figur 11 befindet.

In dem in Figur 12 gezeigten Material liegt ein lichtdurchlässiger Träger 1 vor, auf den eine ausbleichbare

Farbstoff-in-Gelatineschicht 2, eine weiss-reflektierende Schicht 3, eine Silberhalogenidemulsionsschicht 5, eine Kupferteilchenschicht 6 und eine Silberhalogenidemulsionsschicht 7 gegossen sind. Nach der Belichtung wird eine inaktive Bleichentwicklerlösung auf die Emulsionsschicht 7 aufgebracht, und diese diffundiert in die Metallschicht 6 hinunter, wo sie aktiviert wird. Die aktive Bleichentwicklerverbindung entwickelt das latente Bild in beiden Silberhalogenidemulsionsschichten und diffundiert an den Stellen ohne latentes Bild zu der ausbleichbaren Farbstoffschicht 2, wo sie den Farbstoff unter Entstehung eines Farbstoffbildes bleicht. Dann wird die Trennschicht 4 aktiviert, und das Farbstoffbild ist durch den Träger hindurch gegen die weiss-reflektierende Schicht 3 sichtbar. Die zwei Silberhalogenidemulsionsschichten wirken sich in der Weise aus, dass das in der Schicht 2 entstandene Farbstoffbild verstärkt wird.

Das in Figur 13 gezeigte Material ähnelt dem in Figur 4 dargestellten, ausser dass die Deckschicht 5 aus Figur 13 eine feine Dispersion von Zinkmetallschuppen enthält.

Die in Figur 9-13 gezeigten Materialien werden verarbeitet, indem man eine saure Lösung einer inaktiven Bleichentwicklerverbindung auf die oberste Schicht aufträgt. Wenn die inaktive Bleichentwicklerverbindung die Metallschicht erreicht, wird sie aktiviert und kann das latente Silberbild in der bzw. den Silberhalogenidemulsionsschicht(en) entwickeln und nach Diffusion in die ausbleichbare Farbstoffschicht dort den Farbstoff unter Entstehung eines Bildes ausbleichen.

Integrale erfindungsgemäss verwendbare photographische Materialien, d.h. solche, die nach der Verarbeitung einstückig bleiben, sind in Figuren 14-19 gezeigt.

In Figur 14 sind in dieser Reihenfolge eine ausbleichbare Farbstoff-in-Gelatineschicht 2, eine weiss-

reflektierende Schicht 3, eine opakmachende Russschicht 4, eine Silberhalogenidemulsionsschicht 5 und eine Deckschicht 6 auf einen Träger 1 gegossen. Die Belichtung muss in einer Kamera oder lichtdichten Belichtungskammer erfolgen. Die Emulsionsschicht 5 kann wahlweise ein direktes positives Bild oder ein negatives Bild erzeugen.

In Figur 15 sind in dieser Reihenfolge eine ausbleichbare Farbstoff-in-Gelatineschicht 2, eine weiss-reflektierende Schicht 3, eine opakmachende Russschicht 4, eine Silberhalogenidemulsionsschicht 5, eine opakmachende Russschicht 6 und eine Deckschicht 7 auf einen Träger 1 gegossen. Dieses Material muss mit Röntgenstrahlen belichtet werden. Die Silberhalogenidemulsion liefert dabei ein negatives Bild zur Betrachtung in Aufsicht, da Röntgenfilme ja üblicherweise zu negativen Bildern verarbeitet werden.

In einer weiteren, in Figur 16 gezeigten Ausführungsform besteht die Schicht 6 aus einer opakmachenden Zinkpulver- + Russschicht anstelle einer opakmachenden Russschicht. Solches Material lässt sich nach der Belichtung durch Aufbringen der sauren Lösung einer unreduzierten Bleichentwicklerv Verbindung derart, dass die reduzierte Form als Silberhalogenidentwickler wirkt, zu einem Farbstoffbild darin verarbeiten.

Das Material aus Figur 17 ist ähnlich dem aus Figur 16, ausser dass die Russ- + Zinkschicht zwischen der Silberhalogenidemulsionsschicht und der weiss-reflektierenden Schicht liegt und keine obere Russschicht vorhanden ist.

Die Materialien aus Figur 15 und 16 können nur mit Röntgenstrahlen belichtet werden, jedoch sind sie bei Tageslicht verarbeitbar, während das Material aus Figur 17 lichtempfindlich ist und die üblichen Vorsichtsmassnahmen während der Belichtung und auch während der Verarbeitung erfordert, sofern man nicht während der Verarbeitung eine lichtdichte Maske über den Aufbau legt.

In dem in Figur 18 gezeigten Material ist eine ausbleichbare Farbstoffschicht 2, eine weiss-reflektierende

- 33 -

Schicht 3, eine Silberhalogenidemulsionsschicht 4 und eine Deckschicht 5, die feine Zinkmetallplättchen enthält, auf einen lichtdurchlässigen Träger 1 gegossen.

Durch Aufbringen der sauren Lösung eines inaktiven Bleichentwicklers lässt man diesen in die Metallschicht, wo er aktiviert wird, und dann in die Silberhalogenidemulsionsschicht diffundieren, wo die Bleichentwicklerverbindung das latente Silberbild entwickelt. An den Stellen ohne latentes Bild diffundiert sie in die ausbleichbare Farbstoffschicht, wo sie dem Silberbild gegenläufig den Farbstoff unter Entstehung eines Farbstoffbilds bleicht.

Das Material aus Figur 19 ähnelt dem aus Figur 18, ausser dass eine weitere Silberhalogenidemulsionsschicht 6 auf die Schicht 5 gegossen ist. Die zweite Silberhalogenidemulsionsschicht wirkt sich so aus, dass das endgültige Farbstoffbild in Schicht 2 verstärkt wird.

Keine der in Figuren 14-19 gezeigten Materialien enthält eine Trennstelle oder -schicht. Dies bedeutet, dass das gesamte anfänglich vorhandene Silber im endgültigen Bildmaterial noch vorhanden ist. Es ist jedoch möglich, ein sehr geringes Silbergiessgewicht anzuwenden, was nach Belichtung und Verarbeitung des Materials ein Bild sehr geringer Dichte ergibt, die viel zu niedrig liegt, um als endgültiges Bild brauchbar zu sein. Das endgültige Bild in den Materialien aus den Figuren 14-19 ist jedoch ein Farbstoffbild mit durchaus annehmbarer Dichte für ein endgültiges Bild. Die verwendete Silbermenge kann daher klein sein, da das Silber lediglich als strahlungsempfindliches Mittel verwendet wird und nicht ausserdem als bildliefernde Substanz; es ist zwar noch im Material vorhanden, ist jedoch unsichtbar, da es auf der vom Farbstoffbild abgekehrten Seite der weiss-reflektierenden Schicht liegt.

Figur 20 zeigt ein erfindungsgemäss verwendbares Material, das aus zwei getrennten Komponenten besteht. Die Bildkomponente besteht aus einem lichtdurchlässigen Träger 1, auf den eine ausbleichbare Farbstoff-in-Gelatine-

Schicht 2 gegossen ist. Die lichtempfindliche Komponente enthält eine Deckschicht 6, die zwar transparent, aber ausreichend dick und starr ist, um als Phototräger zu fundieren. Die Schicht 6 ist mit einem Metallpulver (z. B. Aluminium, Zink oder Kupfer) und einer Gelatinebindemittelschicht 5 beschichtet. Auf die Schicht 5 ist eine hochempfindliche Kamerasilberhalogenidemulsions-schicht 4 gegossen.

Zwischen Schicht 4 und Schicht 2 befindet sich dabei eine Hülse 3, die eine saure Lösung einer Bleichentwicklerverbindung in ihrem höheren Valenzzustand enthält, welche jedoch in ihrem niedrigeren Valenzzustand fähig ist, sowohl als Silberhalogenidentwickler als auch als Farbstoffbleichmittel zu dienen.

Der Aufbau aus Figur 20 ist in einer Selbstverarbeitungskamera an sich bekannten Typs verwendbar. Bei der Benutzung wird der Aufbau, vorzugsweise mit der Hülse 3 schon in ihrer Stellung zwischen den beiden Komponenten des Materials, durch die Deckschicht 6 hindurch bildweise belichtet. Nach der Belichtung wird das Material durch ein Paar angetriebene Rollen geführt, die die Hülse 3 zerbrechen und die darin enthaltene Verarbeitungsflüssigkeit sich gleichmässig zwischen den beiden Komponenten ausbreiten lassen und auch die beiden Komponenten in sehr enge Berührung bringen. Die unreduzierte Bleichentwicklerverbindung in der sauren Lösung diffundiert dann in beide Komponenten, kann aber weder das latente Bild im Silberhalogenid entwickeln noch den Farbstoff bleichen, bis die Verbindung teilweise die Schicht 5 erreicht hat. Dort wird sie zur Aktivform reduziert. Die reduzierte Verbindung diffundiert dann durch das Material hindurch.

In der Schicht 4 entwickelt sie die latenten Bildstellen und wird desaktiviert. An den Stellen ohne latentes Bild diffundiert sie weiter hinunter durch die dünne Lösungsschicht zwischen den Schichten 4 und 2 und in die Schicht 2, wo sie die Bleichung des bildweise ausbleichbaren Farbstoffs unter Entstehung eines Farbstoffbilds

bewirkt.

Da in diesem Fall eine hochempfindliche Kameraemulsion verwendet wird, ist die Emulsion vorzugsweise eine negative Emulsion. Somit wird ein negatives Farbstoffbild entstehen.

Das Material aus Figur 21 ähnelt dem aus Figur 20, ausser dass in der Silberhalogenidemulsionsschicht 4 ferner feine Zinkstaubpartikel vorhanden sind, und die Metallschicht 5 fehlt.

Figur 22 zeigt ein weiteres erfindungsgemäss verwendbares photographisches Material, das zwei getrennte Komponenten enthält. Die untere Komponente besteht aus einem lichtdurchlässigen Träger, einer Neutralisierungsschicht 2 und einer Schicht 3 mit einem oder mehreren ausbleichbaren Farbstoffen + Gelatine. Die obere Komponente besteht aus einer auf einen Papierträger 4 gegossenen Schicht 5 mit Zinkpulver + Bindemittel, einer Silberhalogenidemulsionsschicht 6 und einer Deckschicht 7. Die untere Komponente kann einen Teil einer langen Materialbahn darstellen.

Bei der Benutzung wird die obere Komponente nach der bildweisen Belichtung in einer Kamera durch die Deckschicht 7 hindurch neben die untere Komponente gelegt, wobei Schicht 7 und Schicht 3 einander zugewandt sind. Dann wird eine inaktive Form von Bleichentwicklerverbindung entweder als Dispersion oder als Lösung entweder über Schicht 7 oder Schicht 3 gestrichen, und die beiden Komponenten werden in enger Berührung zusammengehalten.

Die inaktive Bleichentwicklerverbindung diffundiert dann in die Schicht 5, wo sie in die aktive Form umgewandelt wird. Dann diffundiert sie in die Schicht 6, wo sie an den latenten Bildstellen das latente Silberbild entwickelt, während sie an den Stellen ohne latentes Bild in gegenläufiger Bildweise durch die Schutzschicht 7 hindurch in die Farbstoffschicht 3 diffundiert, wo sie den Farbstoff bleicht, so dass ein Farbstoffbild ent-

steht. Danach kann man die obere Komponente entfernen und das Silber daraus zurückgewinnen. Das Bild ist durch den lichtdurchlässigen Träger hindurch zu betrachten. Wenn die untere Komponente in der Praxis Teil einer Bahn ist, so ergibt sich eine Reihe von Farbstoffbildern entlang der Länge der Bahn, wenn man die Arbeitsweise unter Verwendung einer Reihe von belichteten oberen Komponenten wiederholt.

Figur 23 zeigt ein erfindungsgemäss verwendbares photographisches Material, das zwei getrennte Komponenten enthält. Die erste Komponente besteht nur aus einer Deckschicht 5. Die andere Komponente enthält einen lichtdurchlässigen Träger 1, auf dem in dieser Reihenfolge eine ausbleichbare Bildfarbstoffschicht 2, eine weiss-reflektierende Schicht 3 und eine Silberhalogenidschicht 4 gegossen sind. Zwischen der Deckschicht 5 und der Silberhalogenidschicht 4 ist eine Hülse 6 ersichtlich, die eine vorgebildete Bleichentwicklerverbindung enthält.

Das Material aus Figur 23 ist in einer Selbstverarbeitungs-kamera an sich bekannten Typs verwendbar. Bei der Benutzung wird das Material mit der Deckschicht 5 in enger Berührung mit der Silberhalogenidemulsionsschicht 4 in einer Kamera bildweise belichtet. Vorzugsweise liegt die Hülse 6 im Aufbau mit ihrem Ausgang zwischen zwei Kanten der Deck- und Silberhalogenidschichten, befindet sich jedoch in einer solchen Lage, dass sie die enge optische Berührung zwischen diesen beiden Schichten nicht beeinträchtigt.

Nach der Belichtung wird das Material durch ein Paar angetriebene Rollen geführt, welche die Hülse 6 zerbrechen und die darin enthaltene Verarbeitungsflüssigkeit sich gleichförmig zwischen der Deckschicht 5 und der Silberhalogenidschicht 4 ausbreiten lassen. Die vorgebildete Bleichentwicklerverbindung diffundiert dann in die Silberhalogenidschicht und entwickelt darin an den latenten Bildstellen das latente Bild. An den Stellen ohne latentes

- 37 -

Bild diffundiert sie in gegenläufiger Bildweise durch die weiss-reflektierende Schicht 3 hindurch und in die Schicht 2 aus Farbstoff(en) + Gelatine, wo sie die ausbleichbare Schicht unter Entstehung eines Farbstoffbilds bleicht. Das Bild kann man dann in Aufsicht durch den Träger 1 hindurch betrachten.

Figur 24 zeigt ein erfindungsgemäss verwendbares photographisches Material, das ebenfalls zwei getrennte Komponenten enthält. Die erste Komponente besteht aus einer Deckschicht 8 mit einer darauf gegossenen Schicht 7, die aus gepulvertem Zink in einem Gelatinebindemittel besteht. Die andere Komponente umfasst einen lichtdurchlässigen Träger 1, auf dem in dieser Reihenfolge eine ausbleichbare Bildfarbstoffschicht 2, eine weiss-reflektierende Schicht 3, eine Silberhalogenidschicht 4 und eine Deckschicht 5 gegossen sind. Zwischen der Deckschicht 5 und der Zinkschicht 7 ist eine Hülse 6 ersichtlich, die eine unreduzierte Bleichentwicklerverbindung enthält.

Das Material aus Figur 24 ist ebenfalls in einer Selbstverarbeitungs-kamera an sich bekannten Typs anwendbar. Bei der Benutzung wird der Aufbau mit der Zinkschicht 7 in enger Berührung mit der Deckschicht 5 in einer Kamera bildweise belichtet. Vorzugsweise liegt die Hülse 6 im Aufbau mit ihrem Ausgang zwischen zwei Kanten der Deck- und Zinkschichten, befindet sich jedoch in einer solchen Lage, dass sie die enge optische Berührung zwischen diesen beiden Schichten nicht beeinträchtigt.

Nach der Belichtung wird das Material durch ein Paar angetriebene Rollen geführt, welche die Hülse 6 zerbrechen und die darin enthaltene Verarbeitungsflüssigkeit sich gleichförmig zwischen der Deckschicht 5 und der Zinkschicht 7 ausbreiten lassen. Die unreduzierte Bleichentwicklerverbindung wird durch die Zinkschicht reduziert, diffundiert dann in die Silberhalogenidschicht und entwickelt darin an den latenten Bildstellen das latente Bild. An den Stellen ohne latentes Bild diffundiert sie

in gegenläufiger Bildweise durch die weiss-reflektierende Schicht 3 hindurch und in die Schicht 2 aus Farbstoff(en) + Gelatine, wo sie die ausbleichbare Schicht unter Entstehung eines Farbstoffbilds bleicht. Das Bild kann man dann in Aufsicht durch den Träger 1 hindurch betrachten.

Als weiss-reflektierende Schicht zur Verwendung im Material aus den Figuren 2, 3, 6, 8, 12, 14-19, 23 und 24 eignet sich beispielsweise die folgende:

Titandioxyd (mittlere Teilchengrösse $1,5\mu$ )	15	g
Gelatine (4%ige wässrige Lösung)	50	ml
Natriumdodecylsulfat (28%ige wässrige Lösung)	0,3	ml
Arylalkyl-polyäthylenoxyd-kondensationsprodukt (6%ige Lösung in 50/50 Aethanol/Wasser),	3,0	ml

die unter Verwendung eines Homogenisierapparats oder Ultraschallmischers dispergiert und zu einer  $27 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \text{ TiO}_2$  enthaltenden Schicht vergossen wird.

Als Russschicht zur Verwendung im Material gemäss den Figuren 1-3, 5-8, 11 und 14-17 eignet sich beispielsweise die folgende:

Gelatine	3	g
Wasser	40	ml
Russdispersion Nr. 12*	5	ml
Netzmittel (5%ige wässrige Lösung),	2,5	ml

die zwei Minuten gelinde vermischt und zu einer  $2,7 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \text{ C}$  enthaltenden Schicht vergossen wird.

\* Von der Firma Chemische Werke Brockhues A.G.

Niederwellent/Rheingau erhältlich.

Im erfindungsgemässen photographischen Material können noch weitere Schichten vorliegen, beispielsweise eine Neutralisierschicht, eine Zeitkontrollschicht, eine

Beizschicht, die zum Abfangen von während der Bleichung eventuell als Bildfarbstoff verwendeter Azofarbstoffe freigesetzten Aminen dienen kann, oder auch eine Schicht zur Kontrolle der Quellung der Gelatineschichten. Die gegebenenfalls vorhandenen obigen Schichten befinden sich vorzugsweise zwischen der Deckschicht und der Silberhalogenidemulsionsschicht oder zwischen der Farbstoffschicht und dem Träger, um den Diffusionsweg der Bleichentwicklerverbindung zur ausbleichbaren Farbstoffschicht nicht zu verlängern oder zu stören.

Als Bindemittel für sämtliche Schichten wird Gelatine bevorzugt. Sogenannte Gelatinstreckmittel können jedoch vorhanden sein, zum Beispiel solche, die sich von synthetischen Kolloidlatices, insbesondere Acrylatices, ableiten. Sonstige natürliche oder synthetische Bindemittel lassen sich entweder für sich oder im Gemisch mit Gelatine verwenden, beispielsweise Albumin, Casein, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon.

Der Halogenidgehalt und das Halogenidverhältnis des in der Silberhalogenidemulsionsschicht vorliegenden Silberhalogenids hängen davon ab, wie das Material verwendet werden soll, jedoch sind sämtliche üblichen reinen Bromid-, Chloridbromid-, Jodidbromid- und Chloridbromidjodid-silberhalogenide für das im erfindungsgemässen Verfahren verwendete photographische Material geeignet. Weiterhin können auch alle üblichen, in Silberhalogenidemulsionsschichten vorliegenden Zusatzstoffe darin vorhanden sein, wie Schwefel- und Goldsensibilisatoren, Emulsionsstabilisatoren, Netzmittel und Antischleiermittel.

Der verwendete Träger kann aus irgendeinem der üblicherweise für photographische Materialien verwendeten Träger bestehen; im Fall eines transparenten Trägers kann dieser beispielsweise aus Cellulose-triacetat, Celluloseacetatbutyrat, orientiertem und substriertem Polystyrol, Polycarbonat oder Polyester wie Polyäthylenterephthalat bestehen. Ist der Träger opak, so kann er

- 40 -

aus irgendeinem der oben angeführten Filmträgermaterialien bestehen, welches beispielsweise mit Bariumsulfat oder Titandioxyd pigmentiert wurde, um seine begossene Oberfläche reflektiv zu machen, oder es kann auch ein Papierträger mit einer Barytbeschichtung darauf oder ein polyäthylenkaschierter Papierträger sein. Ein poriger Polyesterträger kommt ebenfalls in Betracht.

Wie oben angegeben, wird die Verarbeitung vorzugsweise in einem wässrigen Medium durchgeführt, und dieses wird vorzugsweise mit einer geeigneten Säure oder Puffermischung zweckmässig auf einen pH-Wert zwischen 0 und 4 angesäuert. Die Verarbeitungs- und Entwicklungsgeschwindigkeit sowie die Gradation lassen sich in Abhängigkeit vom pH-Wert in weiten Grenzen variieren. Als Säuren eignen sich vorzugsweise: aliphatische, aromatische oder heterocyclische Mono-, Di- und Tricarbonensäuren, welche auch Substituenten wie Chlor-, Brom- und Jodatome oder Hydroxyl-, Nitro-, Amino- oder Acylaminogruppen enthalten können, sowie auch aliphatische oder aromatische Sulfonsäuren oder Phosphorsäure und Mineralsäuren wie HF, HCl, HBr,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ; ferner  $\text{HSO}_3^\ominus$ ,  $\text{SO}_2$  und Sulfaminsäure. Als Puffer eignen sich:  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3\oplus}$  und  $\text{HBF}_4$ .

Vorzugsweise ist im wässrigen sauren Verarbeitungsmedium ein Antischleiermittel vorhanden, zum Beispiel Jodid- oder Bromidionen oder 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

#### BEISPIEL 1

Man stellt ein Material wie in Figur 24 gezeigt dadurch her, dass man die folgenden Schichten nacheinander auf einen 0,1 mm starken, lichtdurchlässigen Cellulose Triacetatträger giesst:

#### Teil 1

1. Eine Gelatineschicht, die  $0,9 \text{ g/m}^{-2}$  des Farbstoffs der Formel (5) in  $5 \text{ g/m}^{-2}$  Gelatine enthält.

2. Eine weiss-reflektierende Schicht.
3. Eine lichtempfindliche Silberhalogenidgelatine-emulsionsschicht, die  $5,1 \text{ g/m}^{-2}$  Silber in Form von Silberbromidjodin (98,5 Mol-% AgBr und 1,5 Mol-% AgJ) enthält.
4. Eine Deckschicht, die  $1,0 \text{ g/m}^{-2}$  Gelatine enthält.

#### Teil 2

1. Eine Zinkpulverschicht, die  $1,6 \text{ g/m}^{-2}$  Zinkstaub in  $3,2 \text{ g/m}^{-2}$  Gelatine enthält.

Dieses Material wird nicht in einer Kamera sondern unter Dunkelkammerbedingungen nach folgender Prüfmethode geprüft:

Nach Belichtung des lichtempfindlichen Teils des Aufbaus hinter einem Grauteil verarbeitet man das Material im Dunkeln, indem man die Emulsionsseite mit der Zinkpulverschicht des Teils 2 zusammenbringt, auf dem eine Verarbeitungszusammensetzung der folgenden Formel aufgebracht ist:

Pyrazin	5 g
Schwefelsäure (5n)	10 ml
Hydroxyäthyl Cellulose (Natrosoltyp 25OHH)	2 g
Wasser	auf 100 ml.

Nach 40 Sekunden werden die beiden Materialteile getrennt. Man erhält einen blauen Bildteil in der Schicht 1, dessen Dichte für ein fertiges Bild ausreichend dunkel ist.

#### BEISPIEL 2

Der Farbstoff der Formel (6) wird wie oben beschrieben vergossen und geprüft. Die Materialteile werden nach 80 Sekunden getrennt. Man erhält einen blauen Bildteil. Diese Abbildung besitzt eine als fertiges Bild ausreichend dunkle Dichte.

#### BEISPIEL 3

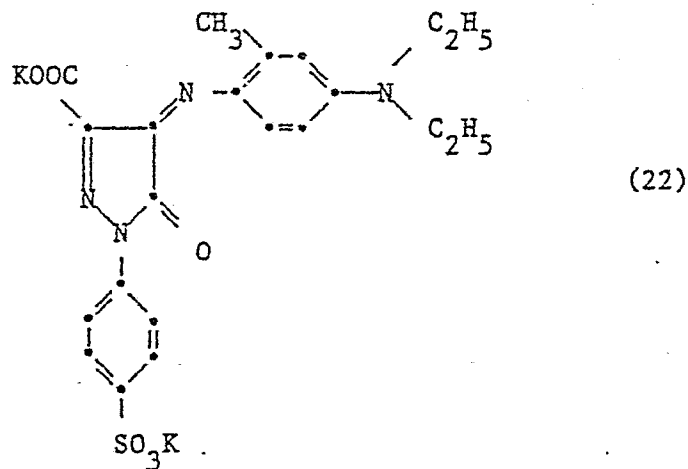
Der Farbstoff der Formel (18) (Murexid) wird wie oben beschrieben vergossen und geprüft. Die Materialteile werden nach 60 Sekunden getrennt. Man erhält eine purpurne

- 42 -

Abbildung, deren Dichte für ein fertiges Bild ausreichend dunkel ist.

BEISPIEL 4

Ein Pyrazolonfarbstoff der Formel (9), welcher der Formel:

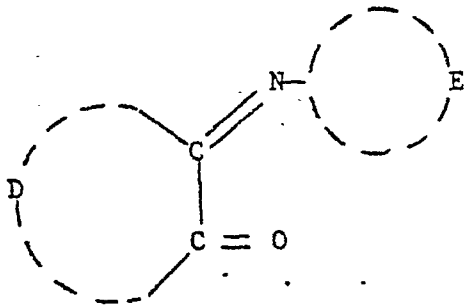


entspricht, wird wie oben angegeben vergossen und geprüft. Die Materialteile werden nach 100 Sekunden getrennt. Man erhält eine braune Abbildung, die für ein fertiges Bild ausreichend dunkel ist.

ANSPRUECHE:

1. Verfahren zur Herstellung photographischer Abbildungen, dadurch gekennzeichnet, dass man nacheinander:

(a) ein photographisches Material bildweise belichtet, welches zumindest während einer Silberhalogenidentwicklungsstufe in dieser Reihenfolge gegebenenfalls eine Deckschicht, mindestens eine Silberhalogenidemulsionsschicht, eine Schicht, die eine mit der Schicht substantive Azamethinverbindung der allgemeinen Formel



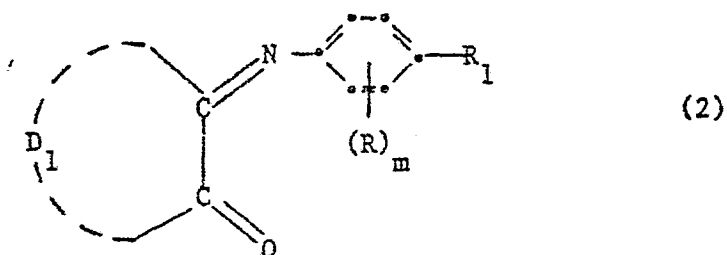
enthält, worin D die zur Ergänzung zu einem gegebenenfalls substituierten heterocyclischen oder aromatischen Ring erforderlichen Atome darstellt und E einen gegebenenfalls substituierten heterocyclischen oder aromatischen Ring bedeutet, und einen Träger enthält, wobei sich gegebenenfalls eine oder mehrere Zwischenschichten jeweils zwischen diesen Komponenten befinden,

(b) das belichtete photographische Material mit einem wässrigen Verarbeitungsbad behandelt, um eine Lösung oder Dispersion einer Bleichentwicklerverbindung in der bzw. den Silberhalogenidemulsionsschicht(en) verfügbar zu machen und dadurch das latente Silberbild in der bzw. den Silberhalogenidemulsion(en) zu entwickeln, und

(c) an den Stellen ohne latentes Bild die Bleichentwicklerverbindung gegenläufig zum Bild aus der bzw. den Silberhalogenidemulsionsschicht(en) in die die Verbindung der Formel (1) enthaltende Schicht diffundieren lässt, um dort die Verbindung unter Entstehung eines Farbstoffbilds

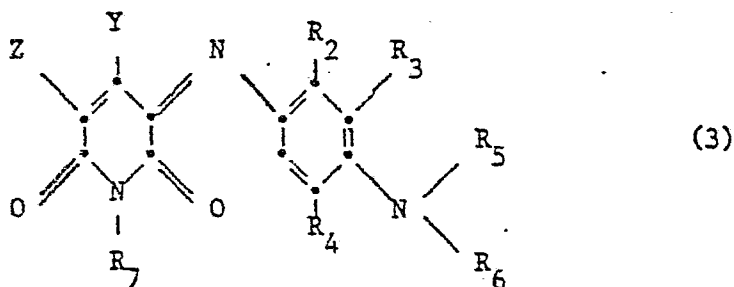
zu bleichen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Azamethinverbindung der allgemeinen Formel



entspricht, worin  $R_1$  gegebenenfalls substituiertes Amino oder Hydroxyl und  $R$  Substituentengruppen, die gleich oder verschieden sein können, sowie  $m$  0 bis 3 und  $D_1$  die zur Ergänzung zu einem substituierten aromatischen Ring erforderlichen Atome bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Azamethinverbindung eine Hydroxypyridonverbindung der allgemeinen Formel



ist, worin  $R_7$  Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aralkyl, Cycloalkyl, Aryl oder ein heterocyclischer Rest oder gegebenenfalls substituiertes Amino,  $Y$  Wasserstoff, Hydroxyl, Cyan,  $-\text{COOR}^1$ ,  $-\text{CONR}^1\text{R}^2$ ,  $-\text{COR}^1$ , gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aralkyl, Cycloalkyl, Aryl oder ein heterocyclischer Rest und  $Z$   $-\text{H}$ , Cyan,  $-\text{COOR}^3$ ,  $-\text{CONR}^3\text{R}^4$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{SO}_3^-$  oder  $-\text{COR}^3$  ist, wobei  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander je Wasser-

stoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aralkyl, Cycloalkyl, Aryl oder einen heterocyclischen Rest bedeuten,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander je Wasserstoff, Halogen, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl oder Alkoxy sowie  $R_5$  und  $R_6$  unabhängig voneinander je Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aralkyl, Cycloalkyl, Aryl oder einen heterocyclischen Rest darstellen oder  $R_5$  und  $R_6$  zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen stickstoffhaltigen heterocyclischen Ring bilden bzw.  $R_3$  und  $R_5$  sowie  $R_5$  und  $R_6$  jeweils zusammen mit dem Stickstoffatom zwei stickstoffhaltige heterocyclische Ringe bilden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Azamethinverbindung in der Schicht des photographischen Aufbaus als Feststoffdispersion vorliegt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Bleichentwicklerverbindung in Form einer vorgebildeten Lösung oder Dispersion vorliegt, die in Stufe (b) auf das belichtete photographische Material aufgebracht wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Bleichentwicklerverbindung in inaktiver Form vorliegt und deren Lösung oder Dispersion mit einer Substanz in Berührung gebracht wird, welche unmittelbar vor oder während des Aufbringens der Lösung oder Dispersion auf das belichtete photographische Material in Stufe (b) die Verbindung aktiviert.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man in Stufe (b) eine Lösung oder Dispersion einer inaktiven Form der Bleichentwicklerverbindung auf das photographische Material aufbringt, wobei dieses entweder in der Deckschicht oder unter der

Deckschicht und über der untersten Silberhalogenidemulsionsschicht eine die inaktive Bleichentwicklerverbindung aktivierende Verbindung in Schichtform enthält.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Bleichentwicklerverbindung zunächst in inaktiver Form in einer Schicht des photographischen Materials vorliegt und in Stufe (b) ein Lösungsmittel für die Verbindung auf das belichtete photographische Material aufgebracht wird und die so gebildete Lösung der inaktiven Verbindung im Material zur Umwandlung der Verbindung in die aktive Form behandelt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das photographische Materialbau in zwei Abschnitten herstellt, wobei der eine Abschnitt die Deckschicht und die Silberhalogenidemulsionsschicht(en) und der andere Abschnitt die Schicht, welche die Verbindung der Formel (1) enthält, und den Träger umfasst.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das photographische Materialbau als einstückigen Aufbau herstellt, der die Deckschicht, die Silberhalogenidemulsionsschicht(en) und die Schicht, welche die Verbindung der Formel (1) enthält, umfasst, wobei alle diese auf den Träger gegossen sind.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass in dem verwendeten photographischen Material entweder eine Trennschicht oder eine Trennstelle zwischen der bzw. den Silberhalogenidemulsionsschicht(en) und der die Verbindung der Formel (1) enthaltenden Schicht angeordnet ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberhalogenidemulsion eine negativ-arbeitende Silberhalogenidemulsion ist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberhalogenidemulsion eine direkt-positive Silberhalogenidemulsion ist.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Bleichentwicklerverbindung eine Azinverbindung in ihrer reduzierten Form vorliegt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Bleichentwicklerverbindung ein Metallion vorliegt, welches in saurer Lösung als Silberhalogenidentwickler wirken kann.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15 dadurch gekennzeichnet, dass im photographischen Material mindestens eine licht-opake Schicht neben einer Silberhalogenidemulsionsschicht vorliegt.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass im photographischen Material eine weiss-reflektierende Schicht neben der eine Verbindung der Formel (1) enthaltenden Schicht auf der vom Träger abgekehrten Seite angeordnet ist.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das photographische Material in dieser Reihenfolge eine Deckschicht, eine licht-opake Schicht, eine Silberhalogenidemulsionsschicht, eine licht-opake Schicht, eine die Verbindung der Formel (1) enthaltende Schicht und einen Träger enthält.
19. Photographisches Material, dadurch gekennzeichnet, dass es in dieser Reihenfolge eine Deckschicht, gegebenenfalls mindestens eine Zwischenschicht, eine Silberhalogenidemulsionsschicht, mindestens eine Zwischenschicht, eine Schicht, die eine Verbindung der Formel (1) enthält, und einen Träger umfasst, wobei entweder in der Deckschicht oder in einer anderen Schicht über der die Verbindung der Formel (1) enthaltenden Schicht eine Schicht angeordnet ist, die eine Substanz enthält, welche eine inaktive Bleichentwicklerverbindung aktivieren kann.

20. Photographisches Material nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der Silberhalogenidemulsionsschicht und der die Verbindung der Formel (1) enthaltenden Schicht eine licht-opake Schicht angeordnet ist.
21. Photographisches Material nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der Silberhalogenidemulsionsschicht und der eine Verbindung der Formel (1) enthaltenden Schicht eine weiss-reflektierende Schicht angeordnet ist.
22. Photographisches Material nach einem der Ansprüche 20 und 21, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der Deckschicht und der Silberhalogenidemulsionsschicht eine licht-opake Schicht angeordnet ist.
23. Photographisches Material nach einem der Ansprüche 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass darin zwischen der Silberhalogenidemulsionsschicht und der eine Verbindung der Formel (1) enthaltenden Schicht eine Trennstelle oder Trennschicht angeordnet ist.
24. Photographisches Material, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Deckschicht, eine Silberhalogenidemulsionsschicht, eine Schicht, die eine Substanz enthält, welche eine inaktive Bleichentwicklerverbindung aktivieren kann, eine Silberhalogenidemulsionsschicht, gegebenenfalls mindestens eine Zwischenschicht, eine Schicht, die als Substanz eine Verbindung der Formel (1) enthält, und einen Träger umfasst.
25. Photographisches Material nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der zweitgenannten Silberhalogenidemulsionsschicht und dem Träger eine weiss-reflektierende Schicht angeordnet ist.
26. Photographisches Material nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der zweitgenannten Silberhalogenidemulsionsschicht und der weiss-reflek-

tierenden Schicht eine Trennstelle oder Trennschicht angeordnet ist.

27. Photographisches Material nach einem der Ansprüche 19 bis 26 dadurch gekennzeichnet, dass es entweder in der Deckschicht oder in einer Zwischenschicht über der obersten Silberhalogenidemulsionsschicht eine Schicht aufweist, die einen Bleichentwickler in inaktiver Form enthält.

28. Photographisches Material nach einem der Ansprüche 19 bis 27 dadurch gekennzeichnet, dass das photographische Material ferner eine Beizschicht enthält, welche während der Verarbeitung des photographischen Materials freigesetzte Aminverbindungen beizen kann.

29. Photographisches Material nach einem der Ansprüche 19 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass es ferner eine Neutralisierschicht enthält.

Fig. 1

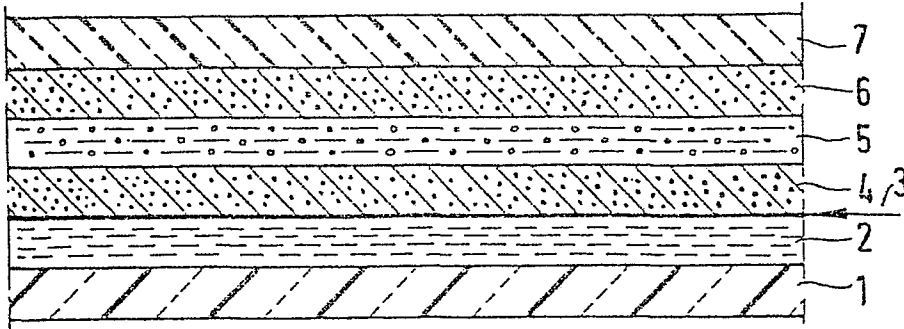


Fig. 2

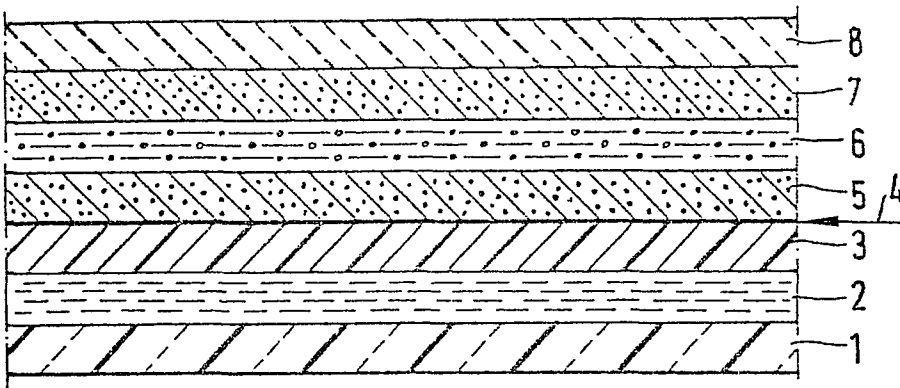


Fig. 3

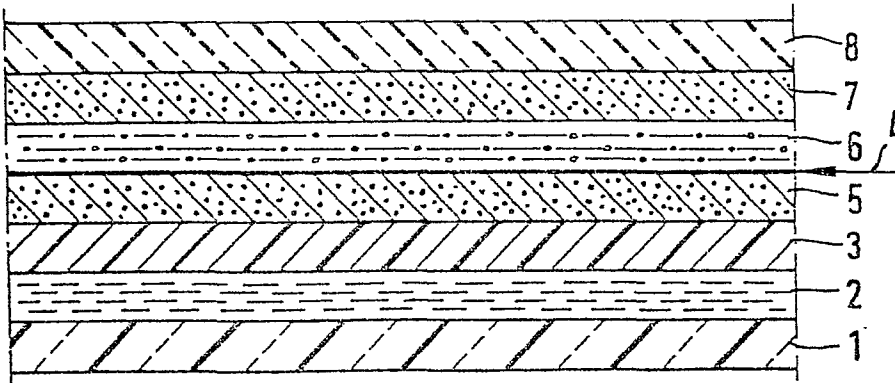
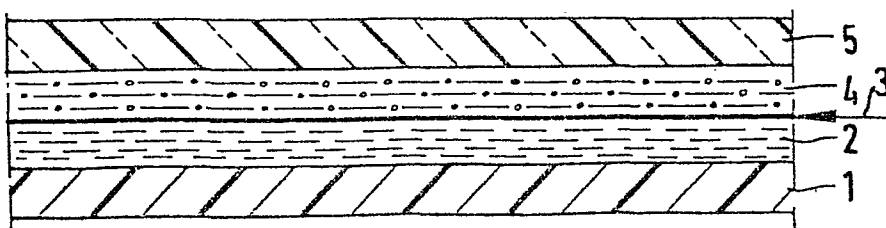
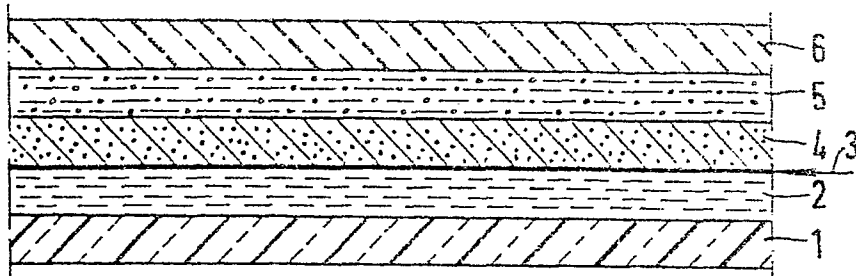


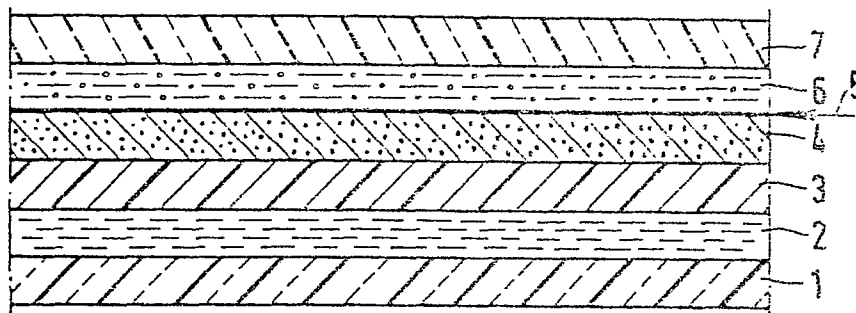
Fig. 4



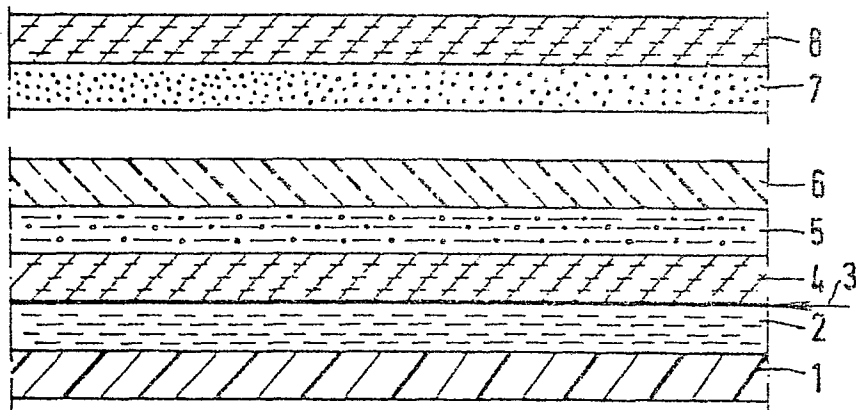
**FIG. 5**



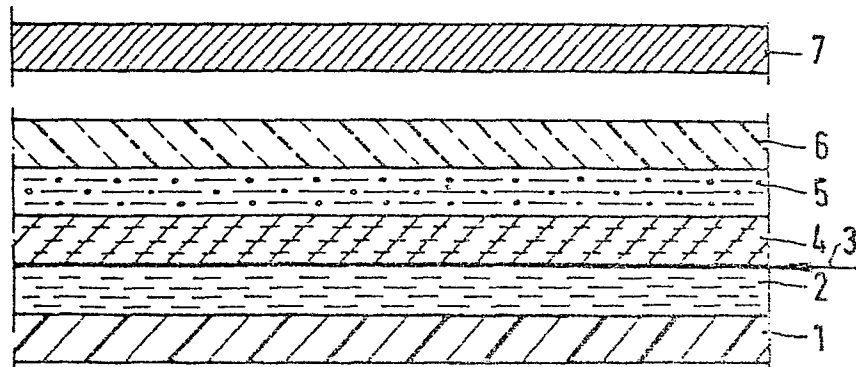
**FIG. 6**



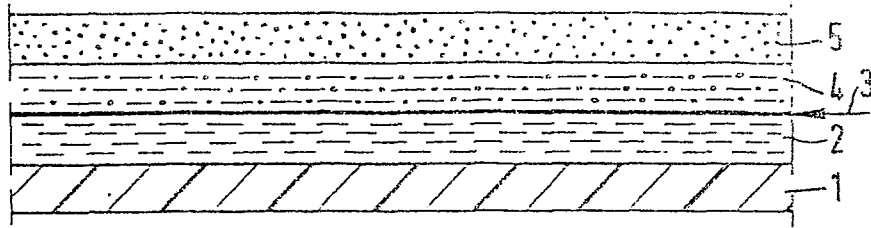
**FIG. 7**



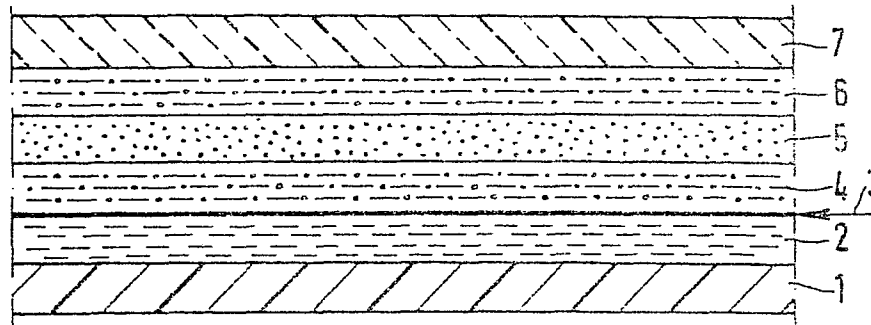
**FIG. 8**



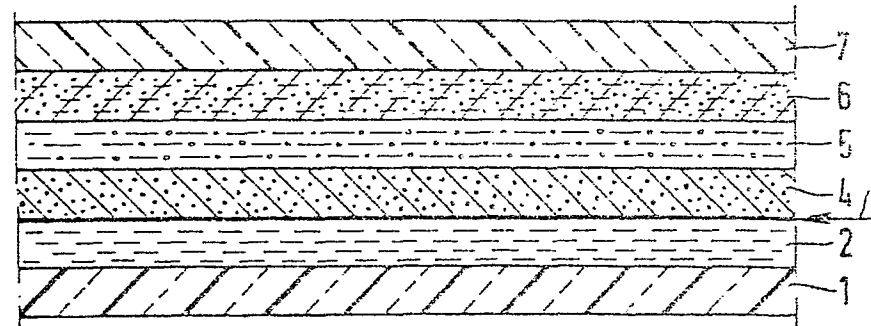
**Fig. 9**



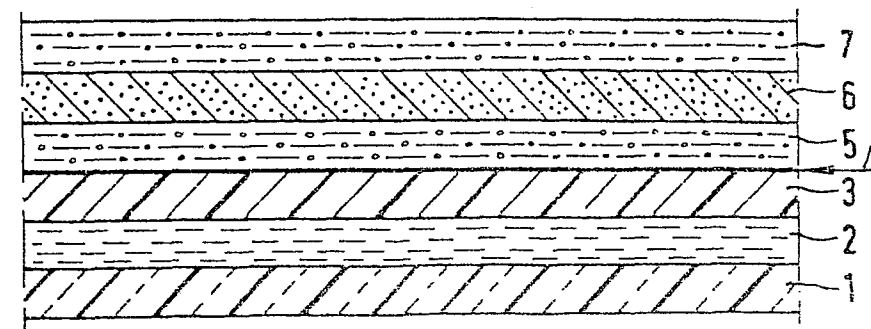
**Fig. 10**



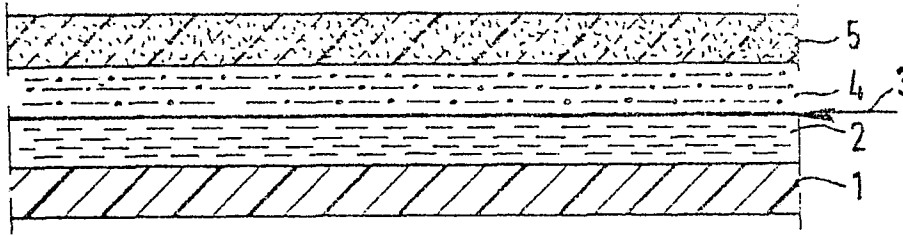
**Fig. 11**



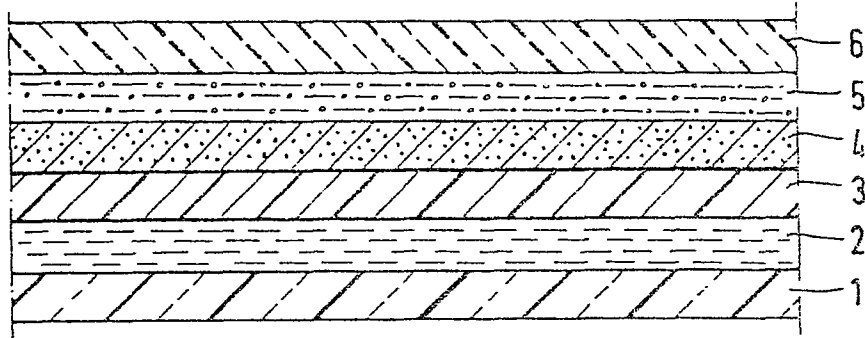
**Fig. 12**



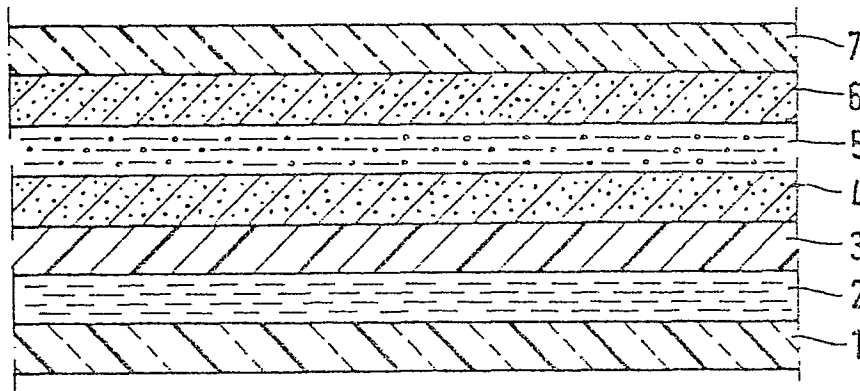
**FIG. 13**



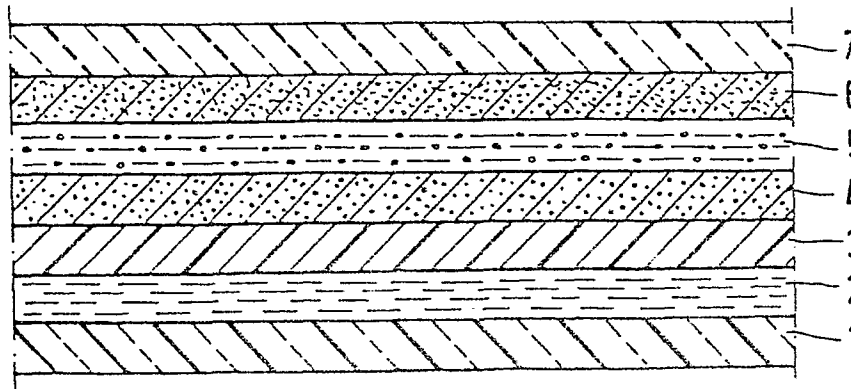
**FIG. 14**



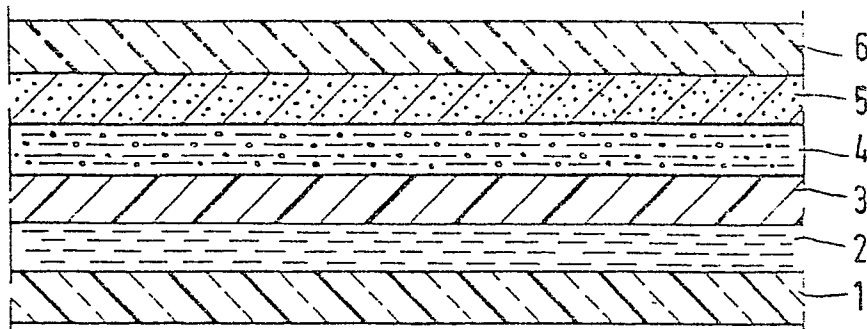
**FIG. 15**



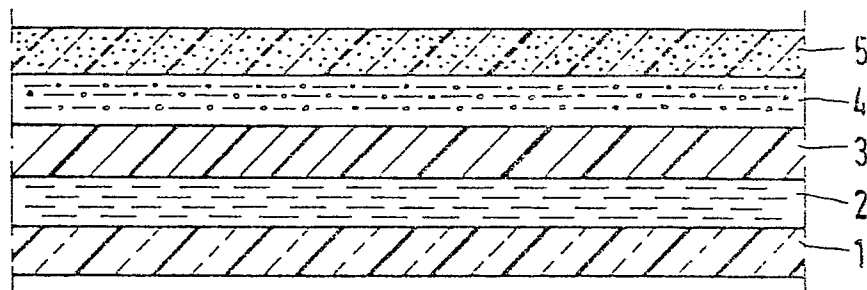
**FIG. 16**



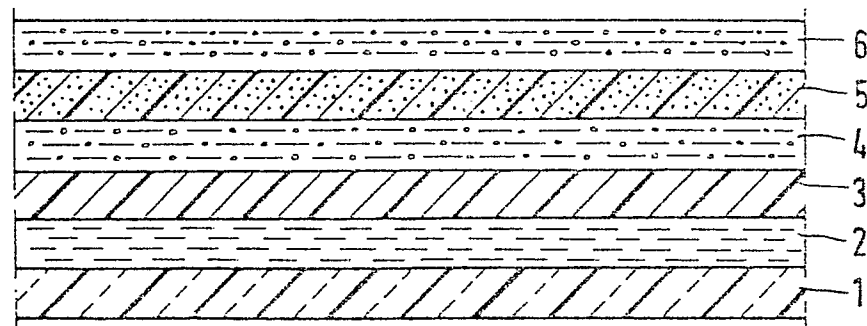
**FIG. 17**



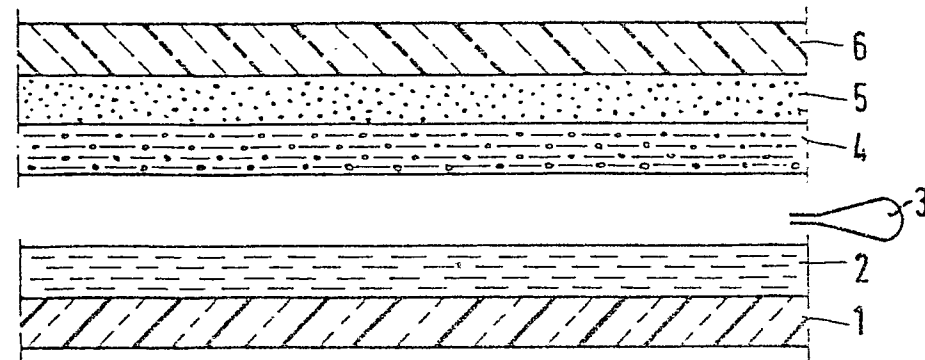
**FIG. 18**



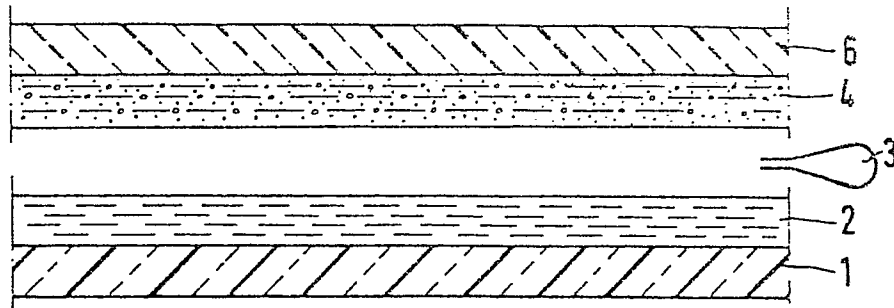
**FIG. 19**



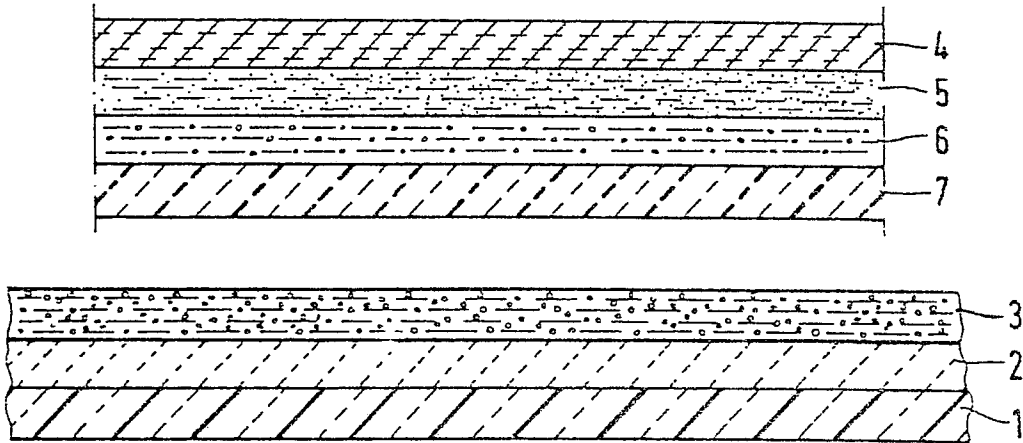
**FIG. 20**



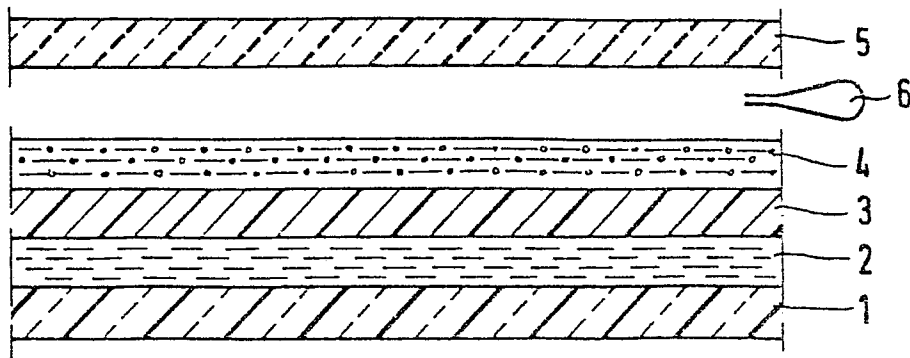
**Fig. 21**



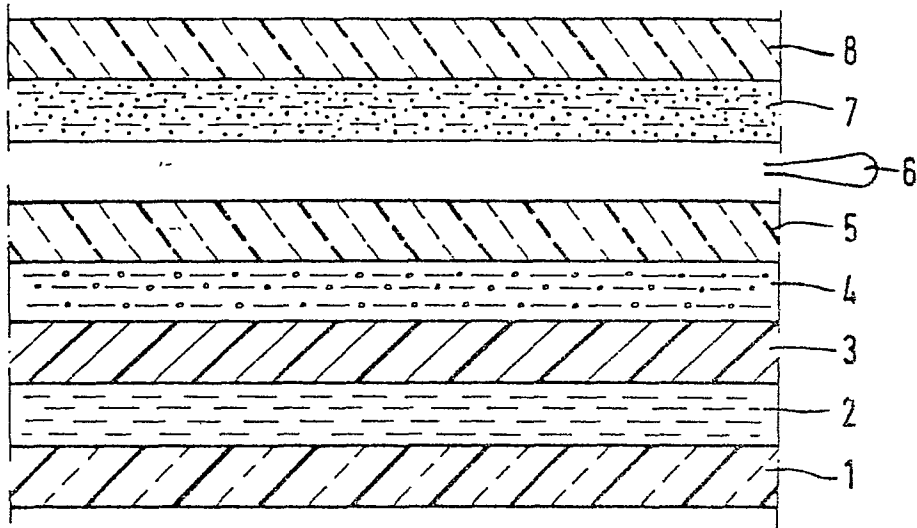
**Fig. 22**



**Fig. 23**



**Fig. 24**





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>US - A - 3 503 744</u> (KOHEI ITANO) + Spalten 3,4 + --	1,19	G 03 C 5/52
	<u>DE - A - 1 472 788</u> (AGFA) + Seite 7, Formeln + ----	1,19	
			RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			G 03 C
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN	30-05-1980	SALTEN	