

 EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: **81810290.7**

 Int. Cl.³: **G 03 C 5/52**

 Anmeldetag: **16.07.81**

 Priorität: **22.07.80 CH 5588/80**

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.01.82 Patentblatt 82/4

 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

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

 Erfinder: **Mollet, Herbert**
Ebnet
CH-1711 Tentlingen(CH)

 Erfinder: **Wyrsch, Dieter, Dr.**
Ch. du Champ 14
CH-1723 Marly(CH)

 **Verfahren zur Herstellung maskierter positiver Farbbilder nach dem Silberfarbbleichverfahren und das in diesem Verfahren verwendete Silberfarbbleichmaterial.**

 Herstellung maskierter positiver Farbbilder nach dem Silberfarbbleichverfahren durch Belichtung eines photographischen Materials für das Silberfarbbleichverfahren, Silberentwicklung, Farbbleichung, Silberbleichung und Fixierung, wobei die Silberbleichung gegebenenfalls mit der Farbbleichung und/oder der Fixierung in einem einzigen Verarbeitungsbad gleichzeitig durchgeführt werden kann. Es wird ein photographisches Material verwendet, das

- a) in mindestens einer Schicht mindestens einen ersten Farbstoff, von welchem mindestens eine unerwünschte Nebenfarbdichte kompensiert werden soll,
- b) in der (den) Schicht(en) a) und/oder in einer zu dieser Schicht benachbarten Schicht (je) eine diesem (diesen) Farbstoff(en) zugeordnete jodidhaltige Silberhalogenidemulsion,
- c) in mindestens einer weiteren Schicht mindestens (je) einen zweiten Farbstoff, dessen Hauptfarbdichte der (den) zu kompensierenden Nebenfarbdichte(n) des (der) ersten Farbstoff(e) entspricht,
- d) in der (den) Schicht(en) c) und/oder in einer zu dieser (diesen) benachbarten Schicht eine diesem (diesen) Farbstoff(en) zugeordnete jodidfreie oder im Vergleich zu den unter b) erwähnten Emulsionen jodidarme Silberhalogenidemulsion, und
- e) in der (den) Schicht(en) c) und/oder in mindestens einer

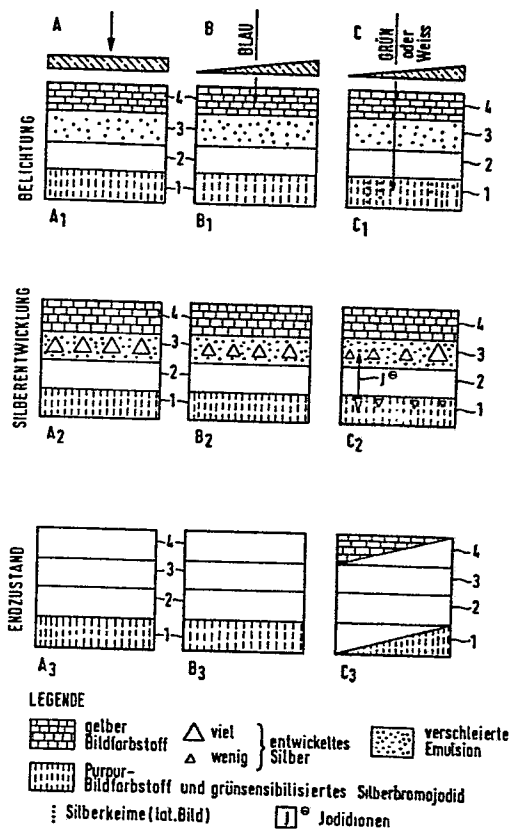
weiteren Schicht, welche der (den) Schicht(en) c) benachbart ist, und welche von einer oder mehreren Schichten a) durch mindestens eine Zwischenschicht getrennt ist, eine jodidfreie oder jodidarme Core-shell-Emulsion enthält, deren Partikel aus einem oberflächenverschleierte Silberhalogenidkern und einer diesen umhüllenden unverschleierte Silberhalogenidschale bestehen, wobei sich diese Emulsion durch Einwirkung eines Entwicklers spontan bis zur Maximaldichte entwickeln lässt, und gegebenenfalls einen Entwicklungsverzögerer enthält.

Die Entwicklungsgeschwindigkeit der Core-shell-Emulsion und damit der Maskiereffekt kann ferner durch die Schalendicke der Core-shell-Partikel sowie durch den Sulfidgehalt des Entwicklers beeinflusst werden.

Die Entwicklung erfolgt in einer Entwicklerlösung, die keine Silberkomplexbildner enthält.

./...

Fig. 1



8-12972/+

Verfahren zur Herstellung maskierter positiver Farbbilder nach dem Silberfarbbleichverfahren und das in diesem Verfahren verwendete Silberfarbbleichmaterial

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung maskierter positiver Farbbilder nach dem Silberfarbbleichverfahren und das in diesem Verfahren verwendete Silberfarbbleichmaterial.

Photographische Verfahren zur Herstellung farbiger Abbildungen oder zur Wiedergabe farbiger Vorlagen arbeiten praktisch ausschliesslich nach dem subtraktiven Prinzip. Im allgemeinen werden dabei auf einem transparenten oder opaken Träger drei übereinanderliegende Schichten verwendet, die je ein Teilbild in den subtraktiven Grundfarben Blaugrün, Purpur und Gelb enthalten. Es ist damit möglich, alle innerhalb des durch die drei Grundfarben bestimmten Farbraumes liegenden Farbtöne wiederzugeben. Durch geeignete Wahl der Bildfarbstoffe können damit die in der Natur oder Vorlage vorkommenden Farben hinsichtlich Tonwert und Sättigung befriedigend wiedergegeben werden. Voraussetzung dafür ist eine günstige gegenseitige Abstimmung innerhalb des Farbstofftripels und eine hohe Sättigung der einzelnen Grundfarben.

Unter praktischen Bedingungen stellt sich dabei allerdings eine Schwierigkeit ein, die mit einfachen photographischen Mitteln nicht ohne weiteres zu überwinden ist: die Farbstoffe, die für die Wiedergabe der drei Grundfarben Blaugrün, Purpur und Gelb zur Verfügung stehen, weisen nämlich alle neben der erwünschten Absorption in einer der drei komplementären Hauptfarben Rot, Grün oder Blau noch mindestens ein weiteres, wenn auch schwächeres Absorptionsgebiet in einem den beiden anderen Grundfarben zugeordneten Spektralgebiet auf. Diese sogenannte Nebenfarbdichte verhindert an sich nicht die Wiedergabe aller innerhalb des Farbraumes vorkommenden Farb- und Helligkeits-

werte; sie hat aber zur Folge, dass eine Aenderung der Farbdichte innerhalb einer Farbschicht, wie sie nach bekannten photographischen Verfahren mit Hilfe einer entsprechend sensibilisierten Silberhalogenid-emulsion erzielt werden kann, sowohl die Hauptfarbdichte, wie auch die Nebefarbdichte betrifft. Daraus ergeben sich unerwünschte Farbverschiebungen und Sättigungsverluste, welche die Farbtreue bei der Wiedergabe einer Vorlage ganz erheblich stören.

Nebefarbdichten sind grundsätzlich bei allen drei subtraktiven Grundfarben vorhanden: beim Gelb (Hauptabsorption im Blau) im Rot und Grün, beim Purpur (Hauptabsorption im Grün) im Rot und Blau und beim Blaugrün (Hauptabsorption im Rot) im Grün und Blau. Besonders stark und deshalb störend sind die Nebefarbdichten der Purpurfarbstoffe im Blau und Rot, ferner die Nebefarbdichte des Blaugrünfarbstoffs im Blau. Etwas weniger störend ist die Nebefarbdichte des Blaugrünfarbstoffs im Grün, und in noch geringerem Masse sind es diejenigen des Gelbfarbstoffs im Rot und Grün. Dies hat zur Folge, dass vor allem die Wiedergabe von reinen Blau- und Rottönen bei photographischen Farbmaterialien stets mit Schwierigkeiten verbunden ist.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diesen grundsätzlichen Fehler der photographischen Farbmaterialien auf verschiedene Arten zu beheben oder doch zu mildern. Da bis jetzt keine Blaugrün-, Purpur- und Gelbfarbstoffe ohne störende Nebefarbdichten gefunden werden konnten, musste das Ziel auf Umwegen erreicht werden. Eines der als Maskierung bekannten Verfahren beruht darauf, dass man in zusätzlichen Schichten mit gegenläufiger Gradation die unerwünschte Nebefarbdichte eines Farbstoffs derart kompensiert, dass, unabhängig von der jeweiligen Hauptfarbdichte, die Summe der Nebefarbdichten in der zu maskierenden Schicht und der Maskenschicht konstant bleibt. Konsequenz für alle sechs Nebefarbdichten angewandt hat dieses Verfahren allerdings zur Folge, dass keine reinen Weisstöne (Abwesenheit jeglicher Farbdichte) mehr erzielt werden können, sondern im besten Fall neutrale Grautöne. Das Verfahren eignet sich deshalb in erster Linie

- 3 -

zur Herstellung von Farbnegativen oder von Farbauszügen bei Reproduktionsverfahren, Verfahren also, bei denen der erwähnte Nachteil in der nachfolgenden Kopier- oder Reproduktionsstufe wiederum kompensiert werden kann.

Bei der Herstellung von subtraktiven Positivbildern nach dem Silberfarbbleichverfahren sind z.B. gemäss US-Patentschriften 2 387 754 und 2 193 931 Maskierverfahren angewendet worden.

Aus der US-Patentschrift 2 673 800 und der deutschen Auslegeschrift 1 181 055 ist bekannt, dass man nach dem Silberfarbbleichverfahren unter gleichzeitiger Anwendung der Silberkomplexdiffusion negative Farbbilder erhalten kann. Bei diesen Verfahren wird der Aufbau des entsprechenden Silberbildes durch physikalische Entwicklung bildmässig durch Bromidionendiffusion aus einer in einer Nachbarschicht vorhandenen Silberbromidemulsion gesteuert. Auf einem ähnlichen Effekt, nämlich der Diffusion von Jodidionen, beruht ein Verfahren zur Herstellung von maskierten Bildern nach dem Silberfarbbleichverfahren wie es in der deutschen Auslegeschrift 2 547 720 beschrieben ist. Gemäss diesem Verfahren wird ein Material verwendet, bei dem sich zwischen einer ersten Schicht mit einem Farbstoff, dessen unerwünschte Nebenfarbdichte korrigiert werden soll, und einem zweiten Farbstoff, dessen Hauptfarbdichte der Nebenfarbdichte des ersten Farbstoffs entspricht, eine Schicht mit Entwicklungskeimen angeordnet ist, wobei dem ersten Farbstoff eine jodidhaltige, dem zweiten Farbstoff dagegen eine jodidfreie oder jodidarme Silberhalogenidemulsion zugeordnet ist. Bei der Entwicklung dieses Materials muss eine geringe Menge eines Silberhalogenidlösungsmittels, z.B. Thiosulfat, zugegen sein. Aus der dem zweiten Farbstoff zugeordneten jodidfreien Emulsion bildet sich aus dem unbelichteten und nicht entwickelbaren Silberhalogenid ein löslicher Komplex, der sich an den Keimen der Zwischenschicht zu metallischem Silber reduziert. Falls nun die dem ersten Farbstoff zugeordnete Silberhalogenidemulsion belichtet ist, bilden sich bei der nachfolgenden Entwicklung an den Bildstellen Jodidionen,

- 4 -

die ebenfalls in die Keimschicht einwandern und an den betreffenden Stellen die Silberanlagerung aus dem Komplex verhindern. Es entsteht in der Keimschicht ein Silberbild, das dem zum ersten Farbstoff gehörigen Silberbild gegenläufig ist. Dieses wird im nachfolgenden Bleichprozess zur Ausbleichung des zweiten Farbstoffs verwendet, wodurch der gewünschte Maskiereffekt entsteht. Eine Weiterbildung dieses Verfahrens ist in der deutschen Offenlegungsschrift 2 831 814 beschrieben. Es wird hier, zur Verstärkung des Maskiereffekts, der Keimschicht noch eine sehr unempfindliche Emulsion und gegebenenfalls ein Stabilisator bzw. Entwicklungsverzögerer beigelegt. Der Reaktionsmechanismus bei der Entstehung des Maskenbildes bleibt der gleiche; die unempfindliche Silberhalogenidemulsion in der Keimschicht wirkt jedoch als zusätzlicher, auf die einwandernden Jodidionen ebenfalls reagierender Silberlieferant.

Die in den beiden letztgenannten Patentpublikationen beschriebenen Verfahren beruhen also auf der Bildung eines gegenläufigen Silberbildes durch physikalische Entwicklung an vorhandenen Keimen, wobei ein löslicher Silberkomplex das zum Aufbau des Bildes notwendige Silber liefert. Beide Verfahren haben sich für die Herstellung maskierter Bilder nach dem Silberfarbbleichverfahren als wertvoll erwiesen. Sie besitzen jedoch noch immer gewisse Nachteile, die mit der Bildung und Anreicherung von löslichen Silberkomplexen in der thiosulfathaltigen Entwicklerlösung zusammenhängen. So ist es zum Beispiel aus der Praxis der Komplexdiffusionsverfahren längst bekannt, dass solche Entwicklerlösungen sich mit der Zeit trüben und schliesslich zur Abscheidung von Silberschlamm neigen. Dadurch werden die Gefässe, die in Entwicklungsmaschinen verwendeten Walzen und schliesslich auch das photographische Material selbst verschmutzt. Es ist zwar möglich, diese Schlammabscheidung durch Zusatz von sog. Antischlammbildungsmitteln wie z.B. gewissen Mercaptanen oder organischen Disulfiden mindestens für eine gewisse Zeit zu verhindern, doch bedeutet dies einen zusätzlichen verteuernenden Aufwand. Es hat sich ausserdem gezeigt, dass die bei Anwesenheit selbst nur geringer Mengen Thiosulfat entstehenden

- 5 -

Silberbilder schwerer bleichbar sind und deshalb die Verwendung spezieller Bleichbeschleuniger erfordern.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, ein neues Verfahren zur Herstellung maskierter positiver Farbbilder nach dem Silberfarbbleichverfahren bereitzustellen, das diese noch bestehenden Nachteile weitgehend überwindet.

Es wurde gefunden, dass ein Maskiereffekt, unter Verzicht auf Silberkomplexdiffusion und die damit notwendige Anwesenheit des störenden Thiosulfats in der Entwicklerlösung erreicht werden kann, wenn man photographische Materialien für das Silberfarbbleichverfahren verwendet, die statt der Keimschicht (DE-OS 2 547 720, 2 831 814) eine Schicht mit einer vorverschleierte, bei der Entwicklung spontan zu praktisch maximaler Dichte entwickelnden Silberhalogenidemulsion enthalten. Die spontane Entwicklung einer solchen Emulsion, sofern sie selbst jodidfrei oder jodidarm ist, kann durch einwandernde Jodidionen in ähnlicher Weise beeinflusst werden, wie dies von der physikalischen Entwicklung von Silberkomplexen an Silberkeimen bekannt ist. Im Gegensatz zu den bekannten Verfahren handelt es sich dabei aber nicht um eine physikalische, sondern um eine normale chemische Entwicklung, d.h. das am Entwicklungskeim angelagerte Silber stammt nicht aus der Entwicklerlösung bzw. dem darin gelösten Silberkomplex, sondern unmittelbar aus dem Kristall, welches den Latentbildkeim enthält. Um auch in diesem Fall die Entwicklung durch einwandernde Jodidionen steuern zu können, ist es notwendig, den Beginn und die Geschwindigkeit der Entwicklung der Diffusionsgeschwindigkeit der Jodidionen anzupassen. Dies lässt sich entweder durch einen in der Schicht anwesenden, vorzugsweise substantiven Entwicklungsinhibitor, durch eine den verschleierte Silberhalogenidkristall umgebende diffusionshemmende Hülle oder durch Kombination beider Massnahmen erreichen.

Silberhalogenidemulsionen, deren verschleierte Silberhalogenidkristalle mit einer diffusionshemmenden Hülle umgeben sind, lassen sich auf besonders einfache Weise nach der bekannten Core-shell-Technik erzeugen.

Solche Emulsionen eignen sich vorzüglich für die Verwendung in einer maskierenden Schicht eines photographischen Materials für das Silberfarbbleichverfahren.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung maskierter positiver Farbbilder nach dem Silberfarbbleichverfahren durch Belichtung eines photographischen Materials für das Silberfarbbleichverfahren, Silberentwicklung, Farbbleichung, Silberbleichung und Fixierung, wobei die Silberbleichung gegebenenfalls zusammen mit der Farbbleichung und/oder der Fixierung in einem einzigen Verarbeitungsbad gleichzeitig durchgeführt werden kann, dadurch gekennzeichnet, dass das photographische Material

- a) in mindestens einer Schicht mindestens einen ersten Farbstoff, von welchem mindestens eine unerwünschte Nebenfärbdichte kompensiert werden soll,
- b) in der (den) Schicht(en) a) und/oder in einer zu dieser Schicht benachbarten Schicht (je) eine diesem (diesen) Farbstoff(en) zugeordnete jodidhaltige Silberhalogenidemulsion,
- c) in mindestens einer weiteren Schicht mindestens (je) einen zweiten Farbstoff, dessen Hauptfärbdichte der (den) zu kompensierenden Nebenfärbdichte(n) des (der) ersten Farbstoff(e) entspricht,
- d) in der (den) Schicht(en) c) und/oder in einer zu dieser (diesen) benachbarten Schicht eine diesem (diesen) Farbstoff(en) zugeordnete jodidfreie oder im Vergleich zu den unter b) erwähnten Emulsionen jodidarme Silberhalogenidemulsion, und

e) in der (den) Schicht(en) c) und/oder in mindestens einer weiteren Schicht, welche der (den) Schicht(en) c) benachbart ist, und welche von einer oder mehreren Schichten a) durch mindestens eine Zwischenschicht getrennt ist, eine jodidfreie oder jodidarme Core-shell-Emulsion, deren Partikel aus einem oberflächenverschleierten Silberhalogenidkern und einer diesen umhüllenden unverschleierten Silberhalogenidschale bestehen, wobei sich diese Emulsion durch Einwirkung eines Entwicklers spontan bis zur Maximaldichte entwickeln lässt, und gegebenenfalls einen Entwicklungsverzögerer enthält,

und dass die Entwicklung in einer von Silberkomplexbildnern freien Entwicklerlösung erfolgt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner das neue photographische Silberfarbbleichmaterial zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens, die Verwendung des Materials zur Herstellung positiver Farbbilder sowie die hergestellten positiven Farbbilder.

Die Herstellung von Core-shell-Emulsionen ist unter anderem in den deutschen Offenlegungsschriften 1 597 488, 2 211 771 und 2 801 127, sowie in der Research Disclosure 16 345 (1977) beschrieben worden. Als zu umhüllende Silberhalogenidkristalle können alle gebräuchlichen Silberhalogenide verwendet werden, also Silberchlorid, Silberbromid und Silberjodid oder Mischkristalle aus zwei oder allen drei Komponenten. Um ein gleichmässiges Aufwachsen der Schale zu gewährleisten, ist es vorteilhaft, wenn die Silberhalogenidkristalle möglichst gleichgross sind. Man verwendet deshalb in erster Linie monodisperse Emulsionen, wie sie nach bekannten Methoden, z.B. in kubischer oder oktaedrischer Kristalltracht hergestellt werden können. Die Herstellung monodisperser Emulsionen ist z.B. in der deutschen Offenlegungsschrift 1 904 148 beschrieben.

Die aufzubringende Silberhalogenidschale kann aus demselben oder einem anderen Silberhalogenid wie der Kern bestehen. Auch das

- 8 -

Radienverhältnis von Kern zu Schale kann in weiten Grenzen variiert werden, wobei für die vorliegende Erfindung in erster Linie Partikel in Frage kommen, deren Schalendicke im Verhältnis zum Kerndurchmesser verhältnismässig klein ist.

Zum Aufbringen der Schale auf den Kern sind vor allem drei Methoden gebräuchlich:

- a) das Auffällen von weiterem Silberhalogenid durch gleichzeitige Zugabe von löslichem Silbersalz und einem löslichen Halogenid, wobei die Fällungsbedingungen (Konzentration, Geschwindigkeit) so gewählt werden, dass keine neuen Kristallisationskeime entstehen (z.B. deutsche Offenlegungsschrift 2 015 070).
- b) Zugabe einer feindispersen Silberhalogenidemulsion, deren Kristalle wesentlich kleiner sind als die zu umhüllenden Kristalle. Die feindispersen Kristalle verschwinden, indem wie bei der Ostwaldreifung um die gröberen Kristalle der Silberhalogenidemulsion eine Schale aus dem Material der zugefügten feindispersen Emulsion aufwächst (z.B. U.S. Patentschrift 3 206 313).
- c) durch Fällung während periodischem Wechsel des pAg -Wertes zwischen Silber- bzw. Halogenidüberschuss. Auf diese Art können Partikel mit mehrschichtigem Aufbau erzeugt werden (z.B. U.S. Patentschrift 3 917 485).

Die Core-shell-Technik ermöglicht es, an den zu umhüllenden Silberhalogenidkristallen die üblichen oberflächenbeeinflussenden photographischen Operationen, wie z.B. Reifung, Verschleierung, Sensibilisierung oder die Anlagerung weiterer Substanzen wie Stabilisatoren, Entwicklungsbeschleuniger und -verzögerer vorzunehmen, und die so behandelte Oberfläche nachher durch das Aufwachsen der Schale ins Innere des Kristalls zu verlegen [z.B. deutsche Offenlegungsschrift 2 260 117 oder E. Moisar und S. Wagner, Ber. Bunsengesellschaft 67, 356 (1963)].

Es wurde gefunden, dass die Wahl einer geeigneten Schalendicke um den verschleierte Kern eines Core-shell-Partikels ein ausgezeichnetes Mittel darstellt, um den Beginn der Spontanentwicklung zu verzögern. Damit ist mit dem Eindiffundieren der entwicklungssteuernden Jodidionen eine zeitliche Uebereinstimmung erreichbar. Schalendicken zwischen 50 und 1000 Å, entsprechend etwa 7 bis 140 Silberhalogenid-Gitterebenen, vorzugsweise 100 bis 250 Å, bilden einen geeigneten Bereich für das erfindungsgemäße Verfahren.

Eine weitere Möglichkeit, den Entwicklungsbeginn der kernverschleierten Core-shell-Emulsionen zu beeinflussen, besteht in der Wahl verschiedener Konzentrationen eines Ammonium- oder Alkalimetallsulfits in der Entwicklerlösung. Durch die Sulfitkonzentration (2 bis 100 g je Liter Entwicklerlösung) kann die Kinetik der Spontanentwicklung in weiten Grenzen gesteuert werden.

Der Beginn und die Geschwindigkeit des Entwicklungsvorgangs können zusätzlich durch die Verwendung von entwicklungsverzögernden Substanzen beeinflusst werden. Solche Substanzen können vor dem Aufwachsen der Schale auf der verschleierten Oberfläche des Kerns adsorbiert werden.

Als Entwicklungsinhibitoren und -verzögerer eignen sich z.B. Benzotriazol, 2-Mercaptobenzthiazol, N-Methylmercaptotriazol, Phenylmercaptotetrazol, Triazolindolizin und deren Derivate. Eine wichtige Bedingung ist dabei, dass das Löslichkeitsprodukt des aus dem Entwicklungsverzögerer gebildeten Silbersalzes zwischen demjenigen des Silberchlorids und demjenigen des Silberjodids liegt (vgl. A.B. Cohen et al. in Photographic Sci. and Eng. 9, 96, (1965)).

Geeignet sind grundsätzlich alle bekannten Entwicklungsverzögerer, welche diese Bedingungen erfüllen. Vorzugsweise eignen sich jedoch solche Verbindungen, die in den photographischen Schichten diffusionsfest eingelagert werden können. Dies sind in erster Linie

in Wasser schwer- oder praktisch unlösliche Verbindungen, die Ballastgruppen enthalten. Als solche eignen sich z.B. 5-Mercaptotetrazole, die in 1-Stellung mit vorzugsweise mehrkernigen Arylgruppen, wie z.B. Naphthyl oder Diphenyl, gegebenenfalls auch mit vorzugsweise höheren Alkylgruppen (C_3-C_{18}), oder mit Aralkyl mit mindestens 3, insbesondere 3 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylteil substituiert sind. Als Arylgruppe im Aralkylrest kommen Phenyl und Naphthyl in Frage.

Als Entwicklungsverzögerer sind z.B. insbesondere geeignet:

5-Mercaptotetrazole, die in 1-Stellung mit einer der folgenden Gruppen substituiert sind:

n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, i-Amyl, i-Octyl, t-Octyl, Nonyl, Decyl, Lauryl, Myristyl, Palmityl, Stearyl, Ditert.-butyl-phenyl, Octylphenyl, Dodecylphenyl, Naphthyl, α - oder β -Naphthyl oder Diphenyl. Nicht-diffusionsfeste Mercaptotetrazole ohne eigentliche Ballastgruppen können ebenfalls verwendet werden. Es muss aber in diesem Fall dafür gesorgt werden, dass der Entwicklungsverzögerer nicht in unerwünschter Richtung in eine Nachbarschicht diffundiert und z.B. die Entwicklung der Jodidionen liefernden Emulsionen verzögert. Dies kann z.B. durch Einschaltung einer Zwischenschicht verhindert werden. Unter dieser Bedingung können auch z.B. mit folgenden Gruppen in 1-Stellung substituierte 5-Mercaptotetrazole verwendet werden: Phenyl, mit Hydroxyl, Halogen (Chlor, Brom) oder Niederalkyl (C_2-C_3) substituiertes Phenyl, Benzoesäure-methyl- oder äthylester, Methyl oder Äethyl. Im allgemeinen ist jedoch die Verwendung diffusionsfester Entwicklungsverzögerer vorzuziehen, weil dadurch der Schichtaufbau, insbesondere von solchen Materialien mit einer Vielzahl von Farb- und Emulsionsschichten wesentlich vereinfacht werden kann. Die Entwicklungsverzögerer werden in Mengen von 1 bis 80 mMol, vorzugsweise von 3 bis 40 mMol pro Mol Silber der vorverschleierte Emulsion eingesetzt.

Die Verschleierung des Kerns eines Core-shell-Partikels erfolgt nach üblichen Methoden, z.B. durch diffuse Anbelichtung oder mit den gebräuchlichen chemischen Mitteln wie z.B. Thioharnstoffdioxid, Zinn(2)-chlorid, Hydrazin, Boranen, Formaldehydsulfoxylaten oder Goldsalzen (Komplexen). Da die verschleierte Kerne nicht zu schnell entwickeln sollen, verwendet man für ihre Herstellung vorzugsweise Silberbromid. Geringere Anteile bis zu etwa 20 Mol-Prozent Silberchlorid können eingesetzt werden; höhere Silberchloridanteile sind im allgemeinen zu schnell entwickelbar. Der Anteil an Silberjodid sollte nur gering sein, und etwa 1,0 Mol-Prozent nicht übersteigen, da sonst die im erfindungsgemässen Verfahren verwendete Beeinflussung der Entwicklung durch einwandernde Jodidionen nicht gewährleistet wäre.

Falls die Oberfläche des Kernes noch mit einem Entwicklungsverzögerer behandelt wird, so erfolgt dies vorteilhaft nach der Verschleierung, jedoch noch vor dem Aufwachsen der Schale.

Die bei der Belichtung und nachfolgenden Verarbeitung des photographischen Materials sich abspielenden Vorgänge seien anhand der nachfolgenden Versuchsanordnung (siehe Fig. 1) mit zwei Bildfarbstoffen erläutert. Man verwendet dazu ein Material, welches auf einem transparenten Träger in der Reihenfolge von unten nach oben wie folgt beschichtet ist:

1. Eine Gelatineschicht mit einem bleichbaren purpurfarbenen Azofarbstoff und grünsensibilisiertem Silberbromojodid.
2. Eine Gelatinezwischenschicht.
3. Eine vorverschleierte, spontan entwickelbare Core-shell-Emulsion, die einen Entwicklungsverzögerer enthält.
4. Eine Gelatineschicht mit einem bleichbaren gelben Azofarbstoff.

Wird nun ein solches Material hinter einem Graukeil belichtet, nachfolgend entwickelt und wie üblich (Farb- und Silberbleichung

und Fixierung) mit bekannten Behandlungsbädern weiterverarbeitet, so spielen sich folgende Vorgänge ab (Figur 1):

(A) Unbelichtete Stellen (maximale Dichte des Kopierkeils)

Die verschleierte Emulsion (3) entwickelt spontan zur Maximaldichte; die grünsensibilisierte Emulsion (1) bleibt unbelichtet und entwickelt nur bis zum Schleierniveau (A_2). Die der vorverschleierten Emulsion zugeordnete Gelbschicht (4) wird infolgedessen praktisch vollständig ausgebleicht, die Purpurschicht bleibt unangegriffen (A_3).

(B) Belichtung mit blauem Licht

Da die gelbe Farbstoffschicht (4) für blaues Licht undurchlässig ist, wird die der Purpurschicht zugeordnete grünsensibilisierte Emulsionsschicht (1) nicht anbelichtet. Die Situation bleibt gleich wie unter (A), d.h. die Gelbschicht (4) wird maximal ausgebleicht, während die Purpurschicht (1) gänzlich erhalten bleibt (B_3).

(C) Belichtung mit grünem oder weissem Licht

Die grünempfindliche Emulsion (1) wird, dem Keil entsprechend, stufenweise anbelichtet. Bei der Entwicklung (C_2) entstehen proportional zur erfolgten Belichtung, Jodidionen, die in die darüberliegende vorverschleierte Emulsionsschicht (3) diffundieren und dort die spontane, belichtungsunabhängige Entwicklung hemmen. Es entsteht damit in dieser Schicht ein zum Bild in der unteren Emulsionsschicht gegenläufiges Silberbild (3). Nach der Farb- und Silberbleichung bleibt in der Magentaschicht (1) ein mit der Vorlage gleichläufiges, in der Gelbschicht (4) ein gegenläufiges Farbstoffbild zurück (C_3).

Der vorstehend beschriebene Versuch dient dazu, die Wirkungsweise der Anordnung zu demonstrieren. In der Praxis wird man natürlich die Dicke und Silberhalogenidkonzentration der vorverschleierten Emulsionsschicht so einstellen, dass auch im Maximalfall, d.h. bei vollständig unbelichteter unterer Emulsionsschicht, nur derjenige

Teil der Gelbschicht weggebleicht wird, welcher der maximalen Nebenfärbdichte im Blau der ungebleichten Purpurschicht entspricht.

Insbesondere verwendet man auch solche photographischen Silberfarbbleichmaterialien, in denen die optische Dichte mindestens einer Bildfarbstoffschicht, deren Hauptfärbdichte der zu kompensierenden Nebenfärbdichte einer andern Schicht entspricht, um einen Betrag erhöht ist, der den Dichteverlust nach einer Verarbeitung im unbelichteten oder blaubeleuchteten Zustand kompensiert.

Es ist leicht einzusehen, dass nach dem beschriebenen Verfahren eine Reihe verschiedener Maskiereffekte erzielt werden kann. Je nach der Anordnung der Schichten im gesamten Schichtpaket ist es dabei möglich, eine oder zwei Nebenfärbdichten eines Farbstoffs oder je eine Nebenfärbdichte von zwei Farbstoffen zu maskieren. Die Tabelle (Fig. 2) zeigt die möglichen Schichtanordnungen und Kombinationen, die zu den verschiedenen Maskiereffekten führen.

Das Schema der Schichtanordnung zeigt dabei nur den allgemeinen Fall, bei welchem sich der Farbstoff und die zugeordnete, in der Komplementärfarbe der Grundfarbe sensibilisierte Emulsion in der gleichen Schicht befinden. Selbstverständlich können diese zusammengeführten Komponenten auch auf zwei oder sogar drei verschiedene, einander benachbarte Schichten verteilt werden. Derartige Schichtanordnungen sind z.B. in den deutschen Offenlegungsschriften 2 036 918, 2 132 835 und 2 132 836 beschrieben worden. Sie dienen vor allem zur Beeinflussung der bei Silberfarbbleichmaterialien verhältnismässig steilen Gradation oder auch zur Erhöhung der Empfindlichkeit.

Unter einer Silberhalogenidemulsion, die einer Farbstoffschicht zugeordnet ist, ist eine Emulsion zu verstehen, die nach Belichtung und Entwicklung ein Silberbild liefert, welches im nachfolgenden Farbbleichprozess in der zugeordneten Farbstoffschicht in bekannter Weise ein gegenläufiges Farbstoffbild erzeugt. Ueblicherweise ist

die Emulsion dabei spektral so sensibilisiert, dass ihr Empfindlichkeitsmaximum mit dem Absorptionsmaximum des zugeordneten Bildfarbstoffs übereinstimmt (im Bereich der Komplementärfarbe des Bildfarbstoffs empfindlich ist). Aus drei solchen Farbstoff-Emulsionspaaren kann dann in bekannter Weise ein trichromatisches Material hergestellt werden, mit welchem sich das gesamte sichtbare Farbspektrum wiedergeben lässt. Es ist jedoch auch möglich, eine einem Farbstoff zugeordnete Emulsion in einem andern Spektralbereich zu sensibilisieren, wie dies z.B. in den infrarotempfindlichen Falschfarbenfilmen üblich ist.

Die den einzelnen Bildfarbstoffen zugeordneten sensibilisierten Silberhalogenidemulsionen können sich in derselben Schicht wie die zugehörigen Bildfarbstoffe oder teilweise sich in einer der Farbstoffschicht benachbarten Schicht befinden.

Unter benachbarten Schichten sind solche Schichten zu verstehen, die durch ihre gegenseitige Lage den Austausch chemischer Spezies - Moleküle oder Ionen - begünstigen. Der Begriff umfasst deshalb auch solche Schichten, die nicht unmittelbar benachbart sind, sondern gegebenenfalls durch eine oder mehrere dünne, die Diffusion nicht behindernde Schichten voneinander getrennt sind.

Silberfarbbleichmaterialien für die Wiedergabe farbiger Vorlagen sind im allgemeinen trichromatisch und enthalten drei Farbschichten, je eine in den subtraktiven Grundfarben Gelb, Purpur und Blaugrün. Zur Erzielung spezieller Effekte können aber auch Materialien mit anderen Farben oder mit nur zwei Farbschichten Verwendung finden. Im übrigen können als Bildfarbstoffe die für diesen Zweck an sich bekannten Gelb-, Purpur- und Blaugrünfarbstoffe in Kombination mit den passenden spektralen Sensibilisatoren angewendet werden.

Bleichbare Farbstoffe, die für die Herstellung von farbstoffhaltigen Silberhalogenidemulsionen für das Silberfarbbleichmaterial geeignet sind, werden beispielsweise in den US-Patentschriften

3 454 402, 3 443 953, 3 804 630, 3 716 368, 3 877 949, 3 623 874, 3 931 142 und 4 051 123 beschrieben.

Das Material kann auch zusätzlich Schichten aufweisen, in denen von den beiden Komponenten Bildfarbstoffe und Silberhalogenid mindestens eine mindestens teilweise fehlt.

Als lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionen werden normalerweise solche verwendet, welche Silberchlorid, -bromid oder -jodid oder Gemische dieser Halogenide enthalten. Jodidhaltige Silberhalogenidemulsionen enthalten normalerweise zwischen 0,1 und 10, vorzugsweise 1 bis 5 Molprozent Silberjodid, der Rest besteht aus Silberchlorid und/oder -bromid (z.B. 0 bis 99,9 Molprozent Silberchlorid und 0 bis 99,9 Molprozent Silberbromid). Jodidfreie Silberhalogenidemulsionen enthalten vorzugsweise Silberchlorid, Silberbromid oder ein Silberchlorid-Silberbromidgemisch.

Zur Herstellung dieser Emulsionen wird gewöhnlich Gelatine als Schutzkolloid verwendet; es können aber auch andere wasserlösliche Schutzkolloide wie Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon usw. verwendet werden; ferner kann ein Teil der Gelatine durch Dispersionen nichtwasserlöslicher hochmolekularer Stoffe ersetzt werden. Gebräuchlich ist z.B. die Verwendung von Dispersionspolymerisaten aus α,β -ungesättigten Verbindungen wie Acrylsäureestern, Vinylestern und -äthern, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid sowie aus anderen Gemischen und Copolymerisaten.

Zwischenschichten (Sperr- oder Trennschichten) enthalten im allgemeinen nur reines Bindemittel, z.B. Gelatine und keinen Farbstoff, der zur Bildung eines Farbbildes beiträgt, oder kein Silberhalogenid. Falls es für den Gesamtschichtaufbau günstig ist, kann aber gegebenenfalls auch eine bereits vorhandene Emulsionsschicht oder eine Filterschicht als Trennschicht dienen. Die Trennschicht kann ausser der Gelatine noch weitere Zusätze, wie die Farbbleichung hemmende Stoffe, zusätzliche Bindemittel, wie z.B.

- 16 -

wasserlösliche Kolloide oder auch wasserlösliche Dispersionspolymerisate enthalten, ferner auch die für den Aufbau der anderen photographischen Schichten üblichen Zusätze wie Weichmacher, Netzmittel, Lichtschutzmittel, Filterfarbstoffe oder Härtungsmittel.

Die Emulsionen können auf übliche Schichtträger für photographisches Aufzeichnungsmaterial aufgebracht werden. Gegebenenfalls kann ein Gemisch aus mehreren Kolloiden zum Dispergieren der Silberhalogenide verwendet werden.

Der Träger kann beispielsweise aus gegebenenfalls pigmentiertem Cellulosetriacetat oder Polyester bestehen. Wenn er aus Papierfilz besteht, muss dieser beidseitig lackiert oder mit Polyäthylen beschichtet sein. Auf mindestens einer Seite dieses Trägers befinden sich die lichtempfindlichen Schichten, vorzugsweise in der bekannten Anordnung, d.h. zuunterst eine rot sensibilisierte Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen blaugrünen Azofarbstoff enthält, darüber eine grün sensibilisierte Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen purpurfarbenen Azofarbstoff enthält und zu oberst eine blau empfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht, die einen gelben Azofarbstoff enthält. Das Material kann auch Unterschichten, Zwischenschichten, Filterschichten und Schutzschichten enthalten. Die gesamte Dicke der Schichten im trockenen Zustand soll in der Regel 20 μ nicht übersteigen.

Die Verarbeitung der belichteten Silberfarbbleichmaterialien erfolgt in üblicher Weise und umfasst die Silberentwicklung, die Farbbleichung, die Silberbleichung und die Fixierung und anschliessende oder gegebenenfalls auch zwischen den einzelnen Stufen liegende Wässerungen (vgl. z.B. DE-OS 2 448 443). Die Farbbleichung und die Silberbleichung, gegebenenfalls auch die Fixierung, können in einer einzigen Behandlungsstufe zusammengefasst werden.

Zur Silberentwicklung können Bäder üblicher Zusammensetzung verwendet werden, z.B. solche, die als Entwicklersubstanz Hydrochinon,

gewünschtenfalls zusätzlich noch 1-Phenyl-3-pyrazolidon, aber keinen Silberkomplexbildner enthalten. Ausserdem kann es günstig sein, wenn das Silberentwicklungsbad, wie in der Schweizer Patentschrift 405 929 beschrieben, noch zusätzlich einen Farbbleichkatalysator enthält.

Als Farbbleichbäder - sofern die Farbbleichung als getrennte Behandlungsstufe durchgeführt wird - werden mit Vorteil solche verwendet, die neben einer starken Säure, einem wasserlöslichen Jodid und einem Oxydationsschutzmittel für das Jodid einen Farbbleichkatalysator enthalten. Kombinierte Farb- und Silberfarbbleichbäder enthalten neben den angegebenen Komponenten in der Regel noch ein wasserlösliches Oxydationsmittel. Geeignete Farbbleichkatalysatoren sind in erster Linie Diazinverbindungen, z.B. Derivate des Pyrazins, Chinoxalins oder Phenazins. Sie sind z.B. in der deutschen Auslegeschriften 2 010 280, 2 144 298 und 2 144 297, in der französischen Patentschrift 1 489 460, in der US-Patentschrift 2 270 118, sowie in der DT-OS 2 448 442 beschrieben.

Unter starken Säuren sind hier solche zu verstehen, welche dem Farbbleichbad bzw. dem kombinierten Farb- und Silberbleichbad einen pH-Wert von höchstens 2 verleihen. Es können also z.B. Salzsäure, Phosphorsäure und insbesondere Schwefelsäure oder Sulfaminsäure verwendet werden.

Als wasserlösliches Jodid kann man Alkalijodide verwenden, wie beispielsweise Kaliumjodid oder Natriumjodid.

Geeignete Oxidationsmittel sind Nitrosoverbindungen, wie z.B. p-Nitrosodimethylanilin, Nitroverbindungen, wie z.B. aromatische Nitroverbindungen und vorzugsweise aromatische Mono- oder Dinitrobenzolsulfonsäuren, z.B. m-Nitrobenzolsulfonsäure.

Als Oxydationsschutzmittel verwendet man mit Vorteil Reduktone oder wasserlösliche Mercaptoverbindungen. Geeignete Reduktone sind

insbesondere aci-Reduktone mit einer 3-Carbonyl-endiol-(1,2)-Gruppierung wie Reduktin, Triose-Redukton oder vorzugsweise Ascorbinsäure.

Als Mercaptoverbindungen kommen solche der Formel HSA(B)_m in Frage, worin A ein aliphatisches, cycloaliphatisches, araliphatisches, aromatisches oder heterocyclisches Brückenglied, B ein wasserlöslich-machender Rest und m eine ganze Zahl von höchstens 4 ist (DE-OS 2 258 076, 2 423 819).

Das Silberfixierbad kann in bekannter und üblicher Weise zusammengesetzt sein. Als Fixiermittel geeignet ist z.B. Natriumthiosulfat oder mit Vorteil Ammoniumthiosulfat, gewünschtenfalls mit Zusätzen wie Natriumbisulfit, Natriummetabisulfit und/oder Ammoniumbisulfit sowie gegebenenfalls Komplexierungsmittel, wie Aethylendiamintetraessigsäure.

Alle Behandlungsbäder können weitere übliche Zusätze wie z.B. Härtungsmittel, Netzmittel, optische Aufheller oder UV-Schutzmittel enthalten.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich, sofern nicht anderes vermerkt, Teile und Prozente auf das Gewicht.

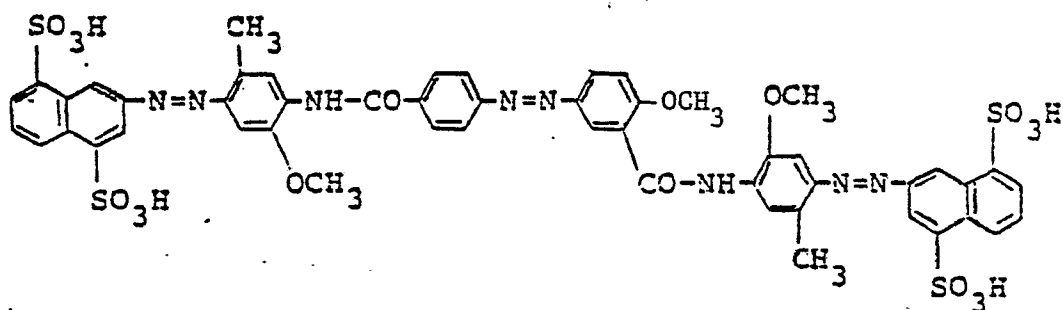
Beispiel 1: Auf einen weiss-opaken Träger werden nacheinander die folgenden Schichten vergossen:

- a) eine grünsensibilisierte Silberjodidbromidgelatineemulsionsschicht (97,5 Mol-% AgBr, 2,5 Mol-% AgJ) mit einem Silbergehalt von $0,2 \text{ g/m}^2$, welche $0,13 \text{ g/m}^2$ des purpurfarbenen Azofarbstoffs der Formel

NC1=CC=C2C(=C1)C(=C(C=C2)S(=O)(=O)O)O=Nc3ccc(cc3NC(=O)c4ccc(cc4)NC(=O)c5ccc(cc5)NC(=O)c6ccc(cc6N=Nc7cc8cc(ccc8c7O)S(=O)(=O)O)S(=O)(=O)O)S(=O)(=O)O

b) eine Gelatinezwischenschicht mit einem Auftragsgewicht von 5 g/m^2 Gelatine,

(102)



Die in dieser Schicht verwendete Emulsion wird wie folgt hergestellt:

Eine kubisch-monodisperse Silberbromidemulsion (Kantenlänge der Kristalle $0,55 \mu$) wird während einer Stunde bei 60°C mit einer Lösung von $0,01\%$ Natriumformaldehydsulfoxylat ($\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und $0,001\%$ Goldchlorwasserstoffsäure (HAuCl_4) chemisch verschleiert. Durch Zugabe von 3 mg 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol pro g Silber in Form einer 1% -igen Lösung wird die so verschleierte Emulsion inhibiert. Danach wird auf die so behandelten Silberbromidkristalle eine Silberbromid-

schale von 0,02 μ Dicke aufgefällt. Anstelle des 1-Phenyl-5-mercaptotetrazols können auch Entwicklungsverzögerer wie Benzotriazol, 2-Mercaptobenzthiazol oder Triazoindolizin verwendet werden.

Eine Probe des so beschichteten Materials wird durch einen Stufenkeil mit grünem Licht belichtet und wie folgt verarbeitet:

a) Entwicklung: 2 1/2 Minuten bei 30°C

Kaliumsulfid	2,0	g
Borsäure	2,2	g
Hydrochinon	14,9	g
Na-Formaldehyd-Bisulfid	44,0	g
Diäthylentriamin-Pentaessigsäure	4,6	g
Kaliumcarbonat	49,6	g
Kaliumhydroxid	0,74	g
Kaliumbromid	2,0	g
Diäthanolamin	12,9	g
iso-Ascorbinsäure	1,5	g
Triäthylenglykol	33,5	g
Wasser ad	1	Liter

b) Kombiniertes Farb- und Silberbleichbad 3 Minuten bei 30°C

Schwefelsäure (96%)	40	g
3-Nitrobenzolsulfosäure-Na-Salz	6	g
Kaliumjodid	8	g
2,3,6-Trimethylchinoxalin	2	g
Essigsäure (100%)	2,1	g
3-Mercaptobuttersäure	1,75	g
Aethylenglykolmonoäthyläther	46,7	g
Wasser ad	1	Liter

c) Fixierbad

3 Minuten bei 30°C

Ammoniumthiosulfat (98%)	200	g
Kaliummetabisulfid	25	g
Kaliumhydroxid (85%)	11	g
Wasser ad	1	Liter

Zum Schluss wird gewässert.

Die verarbeitete Kopie zeigt danach ein zum Belichtungskeil gleichläufiges positives Purpurbild, dem ein gegenläufig abnehmendes gelbbild überlagert ist. Die gemessenen analytischen Farbdichten sind in der folgenden Tabelle 1 wiedergegeben. Sie zeigen die Funktionsweise des erfindungsgemässen Materials.

Tabelle 1

Vorlagendichte	Purpurbild Gründichte $\lambda_{\max.} = 570 \text{ nm}$	Gelbbild Blaudichte $\lambda_{\max.} = 420 \text{ nm}$
0	0,02	2,50
0,15	0,02	2,44
0,3	0,04	2,55
0,45	0,06	2,54
0,6	0,08	2,32
0,75	0,17	2,16
0,9	0,31	2,12
1,05	0,65	2,17
1,2	0,95	2,10
1,35	1,34	2,14
1,5	1,83	2,14
1,65	2,12	2,13

Beispiel 2: Ähnlich wie im Beispiel 1 wird auf einem opaken Träger ein photographisches Material mit drei Schichten hergestellt:

- a) Eine grünsensibilisierte Gelatine-Silberjodobromid-Emulsionsschicht (95 Mol-% Silberbromid, 5 Mol-% Silberjodid) mit einem Silbergehalt von $0,2 \text{ g/m}^2$, welche $0,13 \text{ g/m}^2$ des Purpurfarbstoffs der Formel (101) enthält,

- b) eine Gelatinezwischen-schicht mit einem Auftragsgewicht von 5 g/m^2 ,
- c) eine chemisch verschleierte und mit einem Entwicklungsverzögerer behandelte Core-shell-Emulsion mit einem Silbergehalt von $0,2 \text{ g/m}^2$.
Der Schicht werden ausserdem $0,15 \text{ g}$ des bleichbaren gelben Azofarbstoffs der Formel (102) beige-fügt.

Die Herstellung der Core-shell-Emulsion erfolgt gleich wie im Beispiel 1; die Kantenlänge der kubischen Silberhalogenidkristalle beträgt $0,9 \mu$; für die Herstellung der Kristallschalen werden zwei Varianten gewählt: A) Schalendicke $0,01 \mu$ und B) Schalendicke $0,02 \mu$.

Von jeder Variante wird eine Probe durch einen Stufenkeil mit grünem Licht belichtet und wie folgt verarbeitet:

- a) Entwicklung 3 Minuten bei 30°C
Das Entwicklungsbad gleicht dem in Beispiel 1, enthält jedoch zusätzlich 40 g Natriumsulfit pro Liter
- b) Kombinierte Farb- und Silberbleichung 3 Minuten bei 30°C
Zusammensetzung gleicht der in Beispiel 1
- c) Fixierbad 3 Minuten bei 30°C
Zusammensetzung gleicht der in Beispiel 1

Wie die nachfolgende Tabelle 2 zeigt, kann der Zwischenbildeffekt, gemessen an der Gradation des gegenläufigen Gelbbildes durch geeignete Wahl der Schalendicke der verschleierte Core-shell-Emulsion stark beeinflusst werden.

Tabelle 2

Verschiedene Schalendicke der Core-shell-Emulsion

Einfluss auf den Zwischenbildeffekt

A: Schalendicke 0,01 μ

B: Schalendicke 0,02 μ

Analytische Dichten

Vorlagendichte (Stufenkeil)	Purpurbild Gründichte $\lambda_{\max.} = 570 \text{ nm}$		Gelbbild Blaudichte $\lambda_{\max.} = 420 \text{ nm}$	
	A	B	A	B
0	0,49	0,32	3,19	3,32
0,3	0,90	0,68	3,12	3,33
0,6	1,38	1,18	2,31	3,29
0,9	1,86	1,82	0,84	3,10
1,2	2,11	2,16	0,25	2,66
1,5	2,18	2,23	0,13	2,43
1,8	2,20	2,24	0,13	2,68
2,1	2,20	2,25	0,05	2,66
2,4	2,17	2,26	0,01	2,62

Beispiel 3 Dieses Beispiel betrifft ein photographisches Material gemäss vorliegender Erfindung, in das Hydrochinon als Entwickler in einer Konzentration von 1 g/m² in die Schichten eingearbeitet ist.

Das Material wird nach der in Beispiel 1 geschilderten Weise hergestellt, wobei jedoch für die Schicht a) eine Emulsion von 95 Mol-% Silberbromid und 5 Mol-% Silberjodid verwendet wird.

Nach der Belichtung durch einen Stufenkeil mit grünem Licht wird anstelle eines Entwicklers ein Aktivierungsbad der folgenden Zusammensetzung verwendet:

Aktivierungsbad

Diäthylaminoäthanol	80 g
Methylaminoäthanol	20 g
Natriumsulfit	10 g
Wasser ad	1 Liter

Die weitere Verarbeitung, bestehend aus einer kombinierten Farb- und Silberbleichung, Fixierung und Schlusswässerung, erfolgt wie im Beispiel 1.

Das verarbeitete Material zeigt ein zum Belichtungskeil gleichläufiges Purpurbild und einen dazu gegenläufigen Dichteanstieg des Gelbfarbstoffes..

Die Auswertung ergibt in analytischen Dichten folgende sensitometrischen Daten:

Tabelle 3

Vorlagendichte	Purpurbild Gründichte $\lambda_{\text{max.}} = 570 \text{ nm}$	Gelbbild Blaudichte $\lambda_{\text{max.}} = 420 \text{ nm}$
0	0,04	2,66
0,3	0,16	2,56
0,6	0,46	2,31
0,9	0,97	1,57
1,2	1,39	1,23
1,5	1,67	0,82
1,8	1,86	0,71
2,1	1,93	0,65
2,4	1,93	0,70

Beispiel 4: Dieses Beispiel illustriert die Entwicklungskinetik in der Core-shell-Emulsion in Abhängigkeit vom Sulfitgehalt des Entwicklers.

Wie im Beispiel 2 wird auf einem opaken Träger ein photographisches Material mit drei Schichten hergestellt, wobei jedoch eine Core-shell-Emulsion verwendet wird, deren kubische Kristalle eine Kantenlänge von $0,55 \mu$ und eine AgBr-Schalendicke von $0,015 \mu$ besitzen. Als Entwicklungsverzögerer werden 6 mg 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol pro g Silber verwendet.

4 Proben dieses Materials werden durch einen Stufenkeil mit grünem Licht belichtet und wie folgt verarbeitet:

- | | |
|--|---|
| a) <u>Entwicklung</u> | 3 Minuten bei 40°C |
| Probe A: | Entwicklungsbad wie in Beispiel 1
(Kaliumsulfit 2 g/Liter) |
| Probe B: | Zusätzlich 10 g/Liter Natriumsulfit |
| Probe C: | Zusätzlich 20 g/Liter Natriumsulfit |
| Probe D: | Zusätzlich 40 g/Liter Natriumsulfit |
| b) <u>Kombiniertes Farb- und Silberbleichbad</u> | 3 Minuten bei 30°C |
| Zusammensetzung gleicht der in Beispiel 1 | |
| c) <u>Fixierbad</u> | 3 Minuten bei 30°C |
| Zusammensetzung gleicht der in Beispiel 1 | |

Wie die nachfolgende Tabelle 4 zeigt, kann die Gegengradation des Gelbbildes durch den Sulfitgehalt im Entwickler beeinflusst werden. Die Zahlenwerte in der Tabelle bedeuten analytische Dichten bei der angegebenen Wellenlänge.

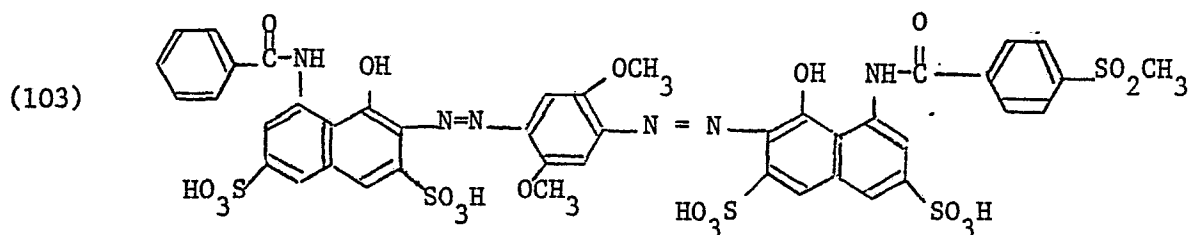
Tabelle 4

Vorlagen- dichte	Purpurbild Gründichte $\lambda_{\text{max.}} = 570 \text{ nm}$				Gelbbild Blaudichte $\lambda_{\text{max.}} = 420 \text{ nm}$			
	A	B	C	D	A	B	C	D
0	0,04	0,07	0,06	0,08	3,33	3,42	3,50	3,54
0,3	0,09	0,20	0,26	0,17	3,32	3,63	3,66	3,73
0,6	0,32	0,52	0,81	0,60	0,10	3,02	3,74	3,79
0,9	0,79	0,76	1,00	1,16	0,06	0,07	0,08	2,52
1,2	1,13	1,40	1,34	1,25	0,04	0,04	0,07	0,12
1,5	1,31	1,61	1,50	1,58	0,04	0,02	0,09	0,10
1,8	1,44	1,66	1,59	1,72	0,02	0,02	0,10	0,09
2,1	1,44	1,66	1,66	1,73	0,03	0,03	0,05	0,09
2,4	1,44	1,66	1,66	1,73	0,04	0,05	0,06	0,12

Aus der Tabelle 4 kann entnommen werden, dass bei zunehmender Sulfitkonzentration die Maximaldichte des Purpurbildes etwas zunimmt, während gleichzeitig die Gradation des gegenläufigen Gelbbildes deutlich verflacht wird.

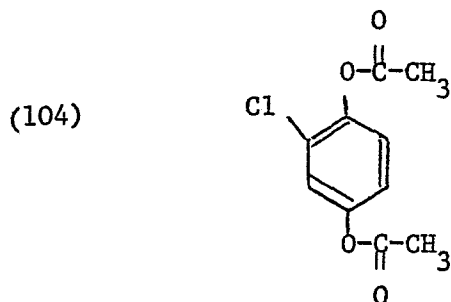
Beispiel 5: Dieses Beispiel betrifft die Maskierung der Blau-Nebenfarbdichte eines Magenta Farbstoffes in photographischem (Tripack-)Material. Auf einen weiss-opaken Träger werden nacheinander folgende Schichten vergossen:

- a) eine rotsensibilisierte Silberjodidbromidgelatineemulsionsschicht mit 97,4 Mol-% AgBr und 2,6 Mol-% AgJ und einem Silbergehalt von $0,17 \text{ g/m}^2$, welche $0,13 \text{ g/m}^2$ des Cyanfarbstoffes der Formel



enthält,

- b) eine Gelatinezwischenschicht mit einem Auftragsgewicht von $1,52 \text{ g/m}^2$, welche $0,42 \text{ g/m}^2$ eines (blockierten) Hydrochinonderivates der Formel



enthält,

- c) eine grünsensibilisierte Silberjodidbromidgelatineemulsionsschicht mit 95 Mol-% Silberbromid, 5 Mol-% Silberjodid und einem Silbergehalt von $0,22 \text{ g/m}^2$, welche $0,154 \text{ g/m}^2$ des Magenta Farbstoffes der Formel (101) enthält,

- d) eine Gelbfilterschicht, welche $1,68 \text{ g/m}^2$ Gelatine, $0,04 \text{ g/m}^2$ kolloidales Silber, $0,05 \text{ g/m}^2$ des Gelbfarbstoffes der Formel (102) und $0,72 \text{ g/m}^2$ des Hydrochinonderivats der Formel (104) enthält,
- e) eine chemisch verschleierte Core-shell-Emulsion mit einem Silbergehalt von $0,1 \text{ g/m}^2$ (die wie folgt hergestellt wird: eine kubisch-monodisperse Silberbromidemulsion (Kantenlänge der Kristalle $0,59 \mu$) wird während 1 Stunde bei 60°C mit einer Lösung von $0,01 \%$ Formamidinsulfinsäure und $0,01 \%$ Tetrachlorgoldsäure verschleiert und danach mit einer Silberbromidschale von $0,025 \mu$ Dicke überzogen),
- f) eine blauempfindliche Silberbromidgelatineemulsionsschicht mit einem Silbergehalt von $0,36 \text{ g/m}^2$, welche $0,11 \text{ g/m}^2$ des Gelbfarbstoffes der Formel (102) enthält, und
- g) eine Gelatineschutzschicht mit einem Giessgewicht von $1,16 \text{ g/m}^2$.

Je eine Probe dieses Materials wird durch einen Stufenkeil (A) polychromatisch, (B) mit blauem und (C) mit grünem Licht belichtet und wie folgt verarbeitet:

a) Aktivierungsbad:

1 Minute bei 30°C

Kaliumhydroxyd	9,0 g
Natriumsulfit	25,0 g
Kaliumkarbonat	69,0 g
Wasser ad	1 l

b) Wässerung:

1/2 Minute bei 30°C

c) kombiniertes Farb- und Silberbleichbad: 3 Minuten bei 30°C

Schwefelsäure (96%)	40 g
3-Nitrobenzolsulfosäure-Na-Salz	6 g
Kaliumjodid	8 g
2,3,6-Trimethylchinoxalin	2 g
Essigsäure (100%)	2,1 g
3-Mercaptobuttersäure	1,75 g
Aethylenglykolmonoäthyläther	46,7 g

Wasser ad	1 Liter
-----------	---------

d) Fixierbad: 3 Minuten bei 30°C

Ammoniumthiosulfat (98%)	200 g
Kaliummetabisulfit	25 g
Kaliumhydroxid (85%)	11 g

Wasser ad	1 Liter
-----------	---------

e) Schlusswässerung

Die analytischen Dichten der erhaltenen Farbkeile werden angemessen. Die Ergebnisse sind in Fig. 3 in Form von $D/\log E$ -Kurven zusammengestellt.

Im Falle eines vorteilhaften Zwischenbildeffektes - für die Maskierung der Blau-Nebenfarbdichte des Magentafarbstoffes - weicht Kurve A (polychromatische Belichtung) von Kurve B (Blaubelichtung) ab, d.h. man erhält über einen grösseren Vorlagendichtebereich bei polychromatischer Belichtung eine höhere Gelbdichte als bei Blaubelichtung.

Auch bei Grünbelichtung (Kurve C) ist dieser Zwischenbildeffekt vorhanden. Die Kopie zeigt dann eine zum Belichtungskeil gleichlaufende Abnahme der Magentadichte und eine dazu gegenläufig ansteigende Gelbdichte.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung maskierter positiver Farbbilder nach dem Silberfarbbleichverfahren durch Belichtung eines photographischen Materials für das Silberfarbbleichverfahren, Silberentwicklung, Farbbleichung, Silberbleichung und Fixierung, wobei die Silberbleichung gegebenenfalls mit der Farbbleichung und/oder der Fixierung in einem einzigen Verarbeitungsbad gleichzeitig durchgeführt werden kann, dadurch gekennzeichnet, dass das photographische Material
 - a) in mindestens einer Schicht mindestens einen ersten Farbstoff, von welchem mindestens eine unerwünschte Nebenfarbdichte kompensiert werden soll,
 - b) in der (den) Schicht(en) a) und/oder in einer zu dieser Schicht benachbarten Schicht (je) eine diesem (diesen) Farbstoff(en) zugeordnete jodidhaltige Silberhalogenidemulsion,
 - c) in mindestens einer weiteren Schicht mindestens (je) einen zweiten Farbstoff, dessen Hauptfarbdichte der (den) zu kompensierenden Nebenfarbdichte(n) des (der) ersten Farbstoff(e) entspricht,
 - d) in der (den) Schicht(en) c) und/oder in einer zu dieser (diesen) benachbarten Schicht eine diesem (diesen) Farbstoff(en) zugeordnete jodidfreie oder im Vergleich zu den unter b) erwähnten Emulsionen jodidarme Silberhalogenidemulsion, und
 - e) in der (den) Schicht(en) c) und/oder in mindestens einer weiteren Schicht, welche der (den) Schicht(en) c) benachbart ist, und welche von einer oder mehreren Schichten a) durch mindestens eine Zwischenschicht getrennt ist, eine jodidfreie oder jodidarme Core-shell-Emulsion, deren Partikel aus einem oberflächenverschleierte Silberhalogenidkern und einer diese umhüllenden unverschleierten Silberhalogenidschale bestehen, wobei sich diese Emulsion durch Einwirkung eines Entwicklers spontan bis zur

- 31 -

Maximaldichte entwickeln lässt, und gegebenenfalls einen Entwicklungsverzögerer enthält,

und dass die Entwicklung in einer von Silberkomplexbildnern freien Entwicklerlösung erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern eines Core-shell Partikels aus Silberbromid oder Silberchlorobromid mit einem Gehalt von höchstens 20 Mol% Silberchlorid und höchstens 1,0 Mol% Silberjodid besteht und vor dem Aufbringen der Schale durch Vorbelichtung oder durch chemische Behandlung verschleiert wird.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Schale eines kernverschleierten Core-shell-Partikels aus einem unverschleierten Silberhalogenid besteht, ihre Stärke zwischen 50 und 1000 Å beträgt und sie aus demselben oder einem anderen Silberhalogenid wie der Kern besteht.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Verschleierung, jedoch vor dem Aufbringen der Schale, der Silberhalogenidkristall gegebenenfalls mit einem Entwicklungsverzögerer behandelt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in dem photographischen Material zwischen der Schicht e), die die vorverschleierte Core-shell-Emulsion enthält und der eine jodidhaltige Silberhalogenidemulsion enthaltenden Schicht b) mindestens eine Zwischenschicht, die weder Bildfarbstoff noch Silberhalogenid enthält, anordnet.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die den Bildfarbstoffen zugeordneten Silberhalogenidemulsionen spektrale Empfindlichkeiten in der jeweiligen Komplementärfarbe des Bildfarbstoffes aufweisen.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das photographische Material zusätzliche Schichten aufweist, in denen von den beiden Komponenten Bildfarbstoff und Silberhalogenid mindestens eine mindestens teilweise fehlt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die den einzelnen Bildfarbstoffen zugeordneten sensibilisierten Silberhalogenidemulsionen sich in derselben Schicht wie die zugehörigen Bildfarbstoffe oder sich teilweise in einer der Farbstoffschicht benachbarten Schicht befinden.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die silberjodidhaltigen Emulsionen 0 bis 99,9 Mol-% Silberchlorid, 0 bis 99,9 Mol-% Silberbromid und 0,1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Mol-% Silberjodid enthalten.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass zur Steuerung der Entwicklungskinetik im Entwickler 2 bis 100 g eines Alkalimetall- oder Ammoniumsulfits je Liter Entwicklerlösung verwendet werden.
11. Photographisches Silberfarbbleichmaterial zur Herstellung maskierter positiver Farbbilder, dadurch gekennzeichnet, dass es
- a) in mindestens einer Schicht mindestens einen ersten Farbstoff, von welchem mindestens eine unerwünschte Nebenfarbdichte kompensiert werden soll,
 - b) in der (den) Schicht(en) a) und/oder in einer zu dieser Schicht benachbarten Schicht (je) eine diesem (diesen) Farbstoff(en) zugeordnete jodidhaltige Silberhalogenidemulsion,
 - c) in mindestens einer weiteren Schicht mindestens (je) einen zweiten Farbstoff, dessen Hauptfarbdichte der (den) zu kompensierenden Nebenfarbdichte(n) des (der) ersten Farbstoffes (Farbstoffe) entspricht,

- d) in der (den) Schicht(en) c) und/oder in einer zu dieser (diesen) benachbarten Schicht eine diesem (dieser) Farbstoff(en) zugeordnete jodidfreie oder im Vergleich zu der unter b) erwähnten Emulsion jodidarme Silberhalogenidemulsion und
- e) in der (den) Schicht(en) c) und/oder in mindestens einer weiteren Schicht, welche der (den) Schicht(en) c) benachbart ist, und welche von einer oder mehreren Schichten a) durch mindestens eine Zwischenschicht getrennt ist, eine jodidfreie oder jodidarme Core-shell-Emulsion, deren Partikel aus einem oberflächenverschleierte Silberhalogenidkern und einer diesen umhüllenden unverschleierten Silberhalogenidschale bestehen, wobei sich diese Emulsion durch Einwirkung eines Entwicklers spontan bis zur Maximaldichte entwickeln lässt, und gegebenenfalls, zur weiteren Steuerung der Entwicklungskinetik, einen Entwicklungsverzögerer enthält.
12. Verwendung des photographischen Silberfarbbleichmaterials nach Anspruch 11 zur Herstellung maskierter photographischer Farbbilder.
13. Die nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10 hergestellten maskierten positiven Farbbilder.

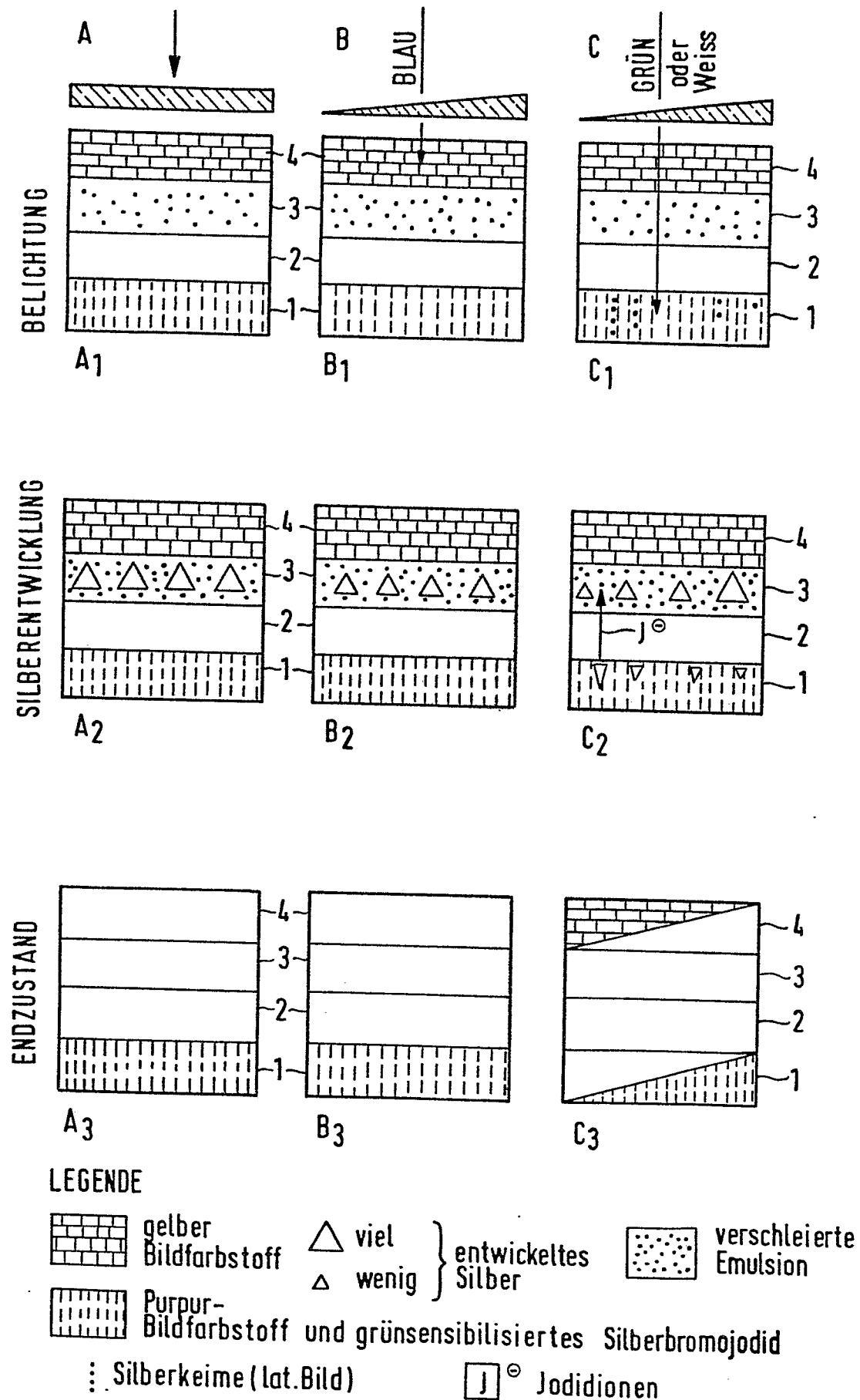
Fig. 1

Fig. 2 TABELLE

LEGENDE												NFD: Nebenfarbdichte																	
GE: Gelb												R: Rot																	
PU: Purpur												G: Grün																	
BG: Blaugrün												B: BLAU																	
MF: Maskierte Farbe(n)												V: verschleierte Emulsion																	
F ₁ , F ₂ , F ₃ : Farbschichten												T: Trennschicht																	
D: Deckschicht												J [⊖] ; ▼: Schicht mit (▼ ohne) AgJ																	
												1	2	3	4	5	6												
MF												GE	GE	PU	PU	BG	BG	J [⊖]	GE	GE	PU	PU	BG	BG					
NFD												PU	BG	GE	BG	GE	PU	V	PU	BG	GE	BG	GE	PU					
												BG	PU	BG	GE	PU	GE	V	BG	PU	BG	GE	PU	GE					
												BG+PU			GE+BG			GE+PU			GE			PU			BG		
												B			G			R			G+R			B+R			B+G		
												7	8	9	10	11	12												
MF												PU	BG	GE	BG	GE	PU	J [⊖]	PU	BG	GE	BG	GE	PU					
NFD												GE	GE	PU	PU	BG	BG	V	GE	GE	PU	PU	BG	BG					
												BG	PU	BG	GE	PU	GE	V	BG	PU	BG	GE	PU	GE					
												BG+PU			BG+GE			GE+PU			GE			PU			BG		
												B			G			R			G+R			B+R			B+G		
												13	14	15	16	17	18												
MF												PU	BG	GE	BG	GE	PU	J [⊖]	PU	BG	GE	BG	GE	PU					
NFD												BG	PU	BG	GE	PU	GE	V	BG	PU	BG	GE	PU	GE					
												GE	GE	PU	PU	BG	BG	V	GE	GE	PU	PU	BG	BG					
												PU+BG			GE+BG			GE+PU			GE			PU			BG		
												B			G			R			G+R			B+R			B+G		
												19	20	21	22	23	24												
MF												PU	BG	GE	BG	GE	PU	J [⊖]	PU	BG	GE	BG	GE	PU					
NFD												BG	PU	BG	GE	PU	GE	V	BG	PU	BG	GE	PU	GE					
												BG+PU			GE+BG			GE+PU			GE			PU			BG		
												B			G			R			G+R			B+R			B+G		
												25	26	27	28	29	30												
MF												PU	BG	GE	BG	GE	PU	J [⊖]	PU	BG	GE	BG	GE	PU					
NFD												GE	GE	PU	PU	BG	BG	V	GE	GE	PU	PU	BG	BG					
												BG	PU	BG	GE	PU	GE	V	BG	PU	BG	GE	PU	GE					
												GE			PU			BG			GE			PU			BG		
												G+R			B+R			B+G			G+R			B+R			B+G		
												31	32	33	34	35	36												
MF												PU	BG	GE	BG	GE	PU	J [⊖]	PU	BG	GE	BG	GE	PU					
NFD												BG	PU	BG	GE	PU	GE	V	BG	PU	BG	GE	PU	GE					
												GE	GE	PU	PU	BG	BG	V	GE	GE	PU	PU	BG	BG					
												GE			PU			BG			GE			PU			BG		
												G+R			B+R			B+G			G+R			B+R			B+G		
												37	38	39	40	41	42												
MF												PU	BG	GE	BG	GE	PU	J [⊖]	PU	BG	GE	BG	GE	PU					
NFD												BG	PU	BG	GE	PU	GE	V	BG	PU	BG	GE	PU	GE					
												GE	GE	PU	PU	BG	BG	V	GE	GE	PU	PU	BG	BG					
												PU+BG			GE+BG			GE+PU			GE			PU			BG		
												B			G			R			G+R			B+R			B+G		
												43	44	45	46	47	48												
MF												PU	BG	GE	BG	GE	PU	J [⊖]	PU	BG	GE	BG	GE	PU					
NFD												BG	PU	BG	GE	PU	GE	V	BG	PU	BG	GE	PU	GE					
												GE	GE	PU	PU	BG	BG	V	GE	GE	PU	PU	BG	BG					
												PU+BG			GE+BG			GE+PU			GE			PU			BG		
												B			G			R			G+R			B+R			B+G		
												49	50	51	52	53	54												
MF												PU	BG	GE	BG	GE	PU	J [⊖]	PU	BG	GE	BG	GE	PU					
NFD												BG	PU	BG	GE	PU	GE	V	BG	PU	BG	GE	PU	GE					
												GE	GE	PU	PU	BG	BG	V	GE	GE	PU	PU	BG	BG					
												PU+BG			GE+BG			GE+PU			GE			PU			BG		
												B			G			R			G+R			B+R			B+G		
												55	56	57	58	59	60												
MF												PU	BG	GE	BG	GE	PU	J [⊖]	PU	BG	GE	BG	GE	PU					
NFD												BG	PU	BG	GE	PU	GE	V	BG	PU	BG	GE	PU	GE					
												GE	GE	PU	PU	BG	BG	V	GE	GE	PU	PU	BG	BG					
												PU+BG			GE+BG			GE+PU			GE			PU			BG		
												B			G			R			G+R			B+R			B+G		
												61	62	63	64	65	66												
MF												PU	BG	GE	BG	GE	PU	J [⊖]	PU	BG	GE	BG	GE	PU					
NFD												BG	PU	BG	GE	PU	GE	V	BG	PU	BG	GE	PU	GE					
												GE	GE	PU	PU	BG	BG	V	GE	GE	PU	PU	BG	BG					
												PU+BG			GE+BG			GE+PU			GE			PU			BG		
												B			G			R			G+R			B+R			B+G		
												67	68	69	70	71	72												
MF												PU	BG	GE	BG	GE	PU	J [⊖]	PU	BG	GE	BG	GE	PU					
NFD												BG	PU	BG	GE	PU	GE	V	BG	PU	BG	GE	PU	GE					
												GE	GE	PU	PU	BG	BG	V	GE	GE	PU	PU	BG	BG					
												PU+BG			GE+BG			GE+PU			GE			PU			BG		
												B			G			R			G+R			B+R			B+G		
												73	74	75	76	77	78												
MF												PU	BG	GE	BG	GE	PU	J [⊖]	PU	BG	GE	BG	GE	PU					
NFD												BG	PU	BG	GE	PU	GE	V	BG	PU	BG	GE	PU	GE					
												GE	GE	PU	PU	BG	BG	V	GE	GE	PU	PU	BG	BG					
												PU+BG			GE+BG			GE+PU			GE			PU			BG		
												B			G			R			G+R			B+R			B+G		

Fig. 3