

 EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: **81810291.5**

 Int. Cl.³: **G 03 C 5/52**

 Anmeldetag: **16.07.81**

 Priorität: **22.07.80 CH 5589/80**

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.01.82 Patentblatt 82/4

 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI

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

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

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

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

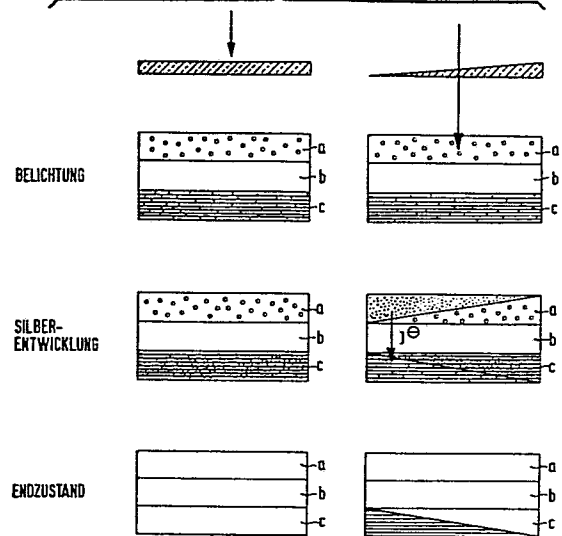
 Negative Farbbilder werden nach dem Silberfarbbleichverfahren durch Belichtung eines photographischen Silberfarbbleichmaterials, Silberentwicklung, Farbbleichung, Silberbleichung und Fixierung hergestellt, wobei die Silberbleichung gegebenenfalls mit der Farbbleichung und/oder der Fixierung in einem einzigen Behandlungsbad kombiniert werden kann. Das photographische Material besteht aus einem Träger mit mindestens einem Schichtpaket von je drei Schichten, wobei jedes Schichtpaket, von der Seite des Lichteinfalls betrachtet,

- a) eine erste Schicht, die eine hochempfindliche, gegebenenfalls spektral sensibilisierte Silberhalojodidemulsion enthält,
- b) eine weder Silberhalogenid noch Bildfarbstoff enthaltende Zwischenschicht und
- c) eine dritte Schicht enthält, die einen bleichbaren Bildfarbstoff, und eine jodidfreie oder jodidarme Core-shell-Emulsion enthält, deren Partikel aus einem oberflächenverschleierten und gegebenenfalls mit einem Entwicklungsverzögerer behandelten Silberhalogenidkern und einer diesen umgebenden Silberhalogenidschale bestehen, und, falls das Material mehr als ein Schichtpaket enthält, gegebenenfalls zwischen den Schichtpaketen Zwischenschichten d) enthält.

Das erfindungsgemässe Material zeichnet sich durch erhöhte Empfindlichkeit und Kontraststeigerung im positiven Silberbild aus.

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

Fig. 1



LEGENDE:

-  SILBERHALOXID EMULSION
-  VERSCHLEIERTE CORE-SHELL EMULSION
-  ENTWICKELTES SILBER
-  BILDFARBSTOFF

Case 8-12973/t

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

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung negativer photographischer Farbbilder nach dem Silberfarbbleichverfahren und das in diesem Verfahren verwendete Silberfarbbleichmaterial.

Das Silberfarbbleichverfahren beruht bekanntlich darauf, dass gewisse Klassen von Farbstoffen, vor allem Azofarbstoffe, in Gegenwart von feinverteiltem Silber durch stark saure, ein Silberkomplexierungsmittel enthaltende Bäder reduktiv gebleicht werden. Diese Reaktion kann durch Katalysatoren, vor allem Diazinverbindungen, beschleunigt werden.

Die Wirkung des feinverteilten Silbers auf Farbstoffe kann dazu benützt werden, photographisch erzeugte Silberbilder in Farbbilder umzuwandeln. Dabei ist im Normalfall das primär entstehende Silberbild negativ, d.h. zur Vorlage gegenläufig. Beim nachfolgenden Farbbleichprozess findet eine zweite Bildumkehr statt, so dass das schliesslich entstehende Farbstoffbild positiv, d.h. gleichlaufend mit der Vorlage ist. Das Silberfarbbleichverfahren wird deshalb in erster Linie dazu benützt, um ausgehend von Diapositiven positive Farbkopien herzustellen.

Damit das Silberfarbbleichverfahren auch zur Erzeugung negativer Farbbilder herangezogen werden kann, muss von einem positiven Silberbild ausgegangen werden. Für die Erzeugung von positiven Silber-

bildern sind mehrere Verfahren bekannt:

- a) Umkehrentwicklung: das primär nach der Belichtung und ersten Entwicklung entstandene negative Silberbild wird oxidativ gebleicht, während das diffus belichtete oder chemisch verschleierte Silberhalogenid durch Zweitentwicklung zu einem Positivbild verarbeitet wird (z.B. deutsche Auslegeschrift 1 145 487).
- b) Direktpositivemulsionen: sie arbeiten entweder nach dem Innenbild- oder Oberflächenschleierprinzip unter Mitwirkung von Desensibilisatoren und liefern direkt ein positives Silberbild.
- c) Silberkomplexdiffusion: man verwendet zur Entwicklung des negativen Silberbildes Entwickler, die Silberkomplexbildner enthalten. Die nichtentwickelten, unbelichteten Silberhalogenidbereiche lösen sich im Entwickler als Silberkomplexe und wandern bildweise in eine Empfangsschicht, die Entwicklungskeime enthält. An diesen Keimen wird durch physikalische Entwicklung aus der silberkomplexbhaltigen Entwicklerlösung Silber abgeschieden, wodurch ein Positivbild entsteht (z.B. deutsche Offenlegungsschrift 1 572 206 oder britische Patentschrift 656 131).
- d) Bromid- oder Jodidionendiffusion: bei der Entwicklung von belichteten Silberbromid- oder Silberchloridemulsionen wird gleichzeitig mit der Entstehung von metallischem Silber das entsprechende Halogenidion freigesetzt, welches nun in der Emulsionsschicht frei diffundieren kann. Solche Ionen besitzen die Eigenschaft, die Entwicklung belichteter Kristalle von leichter löslichen Silberhalogeniden zu stören oder zu verhindern. So hemmen Bromidionen die Entwicklung von Silberchloridemulsionen, Jodidionen die Entwicklung von Silberchlorid- oder Silberbromidemulsionen. Dies gilt sowohl für die übliche chemische als auch für die physikalische Entwicklung von Silberhalogenidemulsionen.

Die Erzeugung von positiven Silberbildern durch Bromidionendiffusion wird in der deutschen Patentschrift 859 711 erläutert. In einer Emulsionsschicht des photographischen Materials befinden sich hochempfindliches Silberbromid, wenig empfindliches, verschleierte Silberchlorid und kolloides Silber, welches die Entwicklungskeime liefert. Bei der Entwicklung des im Silberbromid entstehenden Primärbildes entstehen Bromidionen, welche die spontane Entwicklung benachbarter Silberchloridpartikel unterbinden. Da das damit entstehende positive Bild aus dem Silberchlorid eine viel höhere Deckkraft besitzt als das aus dem Silberbromid gleichzeitig gebildete Negativbild, resultiert als Summe ein Positivbild.

Auf Jodidionendiffusion beruht ein Verfahren, das in der U.S.-Patentschrift 3 695 881 beschrieben ist. Dort wird in der Nachbarschicht zu einer Silberjodid enthaltenden Emulsion eine unverschleierte Innenbildemulsion angeordnet, die durch Behandlung mit einer heterocyclischen Stickstoffverbindung schwer fixierbar gemacht ist. Die aus der Silberjodidemulsion auswandernden Jodidionen begünstigen in der Fixierstufe die Auflösung der so behandelten Innenbildemulsionen. Man erhält somit in dieser Emulsion wiederum ein Positivbild, das zur Herstellung eines Farbbildes herangezogen werden kann.

Ein Nachteil der bekannten Silberfarbbleichmaterialien besteht nun darin, dass man normalerweise gezwungen ist, lichtabsorbierende Farbstoffe in Emulsionsschichten einzulagern, die gerade im Hauptabsorptionsgebiet des Farbstoffes sensibilisiert sind. Dadurch entsteht ein grosser Empfindlichkeitsverlust.

Ein weiterer Nachteil wird im Hinblick auf ein besonderes, die Jodidionendiffusion ausnutzendes Silberfarbbleichverfahren sichtbar. Wird z.B. ein photographisches Material, welches auf einem Träger in einer untersten Schicht einen bleichbaren Farbstoff und eine relativ unempfindliche, oberflächenverschleierte Silberhalogenidemulsion und in

einer darüberliegenden Schicht eine farbstofffreie, hochempfindliche, silberjodidhaltige Silberbromidemulsion enthält, wobei diese beiden Schichten durch eine nur Bindemittel enthaltende dritte Schicht getrennt sind, belichtet und entwickelt und danach dem üblichen Farbbleichprozess unterworfen, so spielen sich folgende Vorgänge ab:

Die Spontanentwicklung der oberflächenverschleierte Silberhalogenidemulsion setzt ein, bevor die Jodidionen aus der obersten Schicht eindiffundieren können. Damit entsteht kein oder nur ein sehr kontrastarmes, positives Silberbild.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren zur Herstellung negativer photographischer Farbbilder unter Ausnutzung der Jodidionendiffusion bereitzustellen, welches diese Nachteile weitgehend überwindet.

Es wurde nun gefunden, dass man eine Kontrasterhöhung des positiven Silberbildes erzielen kann, wenn in der einen bleichbaren Farbstoff enthaltenden Schicht eine Core-shell-Emulsion verwendet wird, deren Partikel einen verschleierten, gegebenenfalls mit einem Entwicklungsverzögerer behandelten Kern enthalten. Das Einsetzen der Spontanentwicklung der Core-shell-Emulsion lässt sich durch die Wahl einer geeigneten Schalendicke um den verschleierten Kern so beeinflussen, dass die Spontanentwicklung mit dem Eindiffundieren der entwicklungssteuernden Jodidionen zeitlich übereinstimmt.

Eine zusätzliche entwicklungsverzögernde Wirkung kann dadurch erzielt werden, dass die Kerne vor dem Aufbringen der Silberhalogenidschale noch mit einem der gebräuchlichen Entwicklungsverzögerer behandelt werden.

Ferner wird eine Empfindlichkeitsverbesserung erreicht, da der Farbstoff nicht in der lichtempfindlichen Schicht vorhanden sein muss.

Damit können auch stark lichtabsorbierende, z.B. schwarze Farbstoffe verwendet werden, deren Anwendung in einem Silberfarbbleichmaterial normalerweise ausgeschlossen ist. Dies erlaubt die Herstellung eines Schwarz/Weiss-Negativmaterials, dessen Silbergehalt vollständig zurückgewinnbar ist.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung negativer Farbbilder nach dem Silberfarbbleichverfahren, durch Belichtung eines photographischen Materials, Silberentwicklung, Farbbleichung, Silberbleichung und Fixierung, wobei die Silberbleichung gegebenenfalls mit der Farbbleichung und/oder der Fixierung in einem einzigen Behandlungsbad kombiniert werden kann, dadurch gekennzeichnet, dass das photographische Material aus einem Träger mit mindestens einem Schichtpaket von je drei Schichten besteht, wobei jedes Schichtpaket, von der Seite des Lichteinfalls betrachtet,

- a) eine erste Schicht, die eine hochempfindliche, gegebenenfalls spektral sensibilisierte Silberhalojodidemulsion enthält,
- b) eine weder Silberhalogenid noch Bildfarbstoff enthaltende Zwischenschicht und
- c) eine dritte Schicht enthält, die einen bleichbaren Bildfarbstoff und eine jodidfreie oder jodidarme Core-shell-Emulsion enthält, deren Partikel aus einem oberflächenverschleierten und gegebenenfalls mit einem Entwicklungsverzögerer behandelten Silberhalogenidkern und einer diesen umhüllenden Silberhalogenidschale bestehen, wobei sich diese Emulsion durch Einwirkung eines Entwicklers spontan bis zur Maximaldichte entwickeln lässt,

dass das photographische Material, falls es aus mehr als einem Schichtpaket besteht, gegebenenfalls zwischen den Schichtpaketen Zwischenschichten d) enthält, und dass die Entwicklung in einer von Silberkomplexbildner freien Entwicklerlösung erfolgt.

In Schicht a) bedeutet Silberhalojodidemulsion eine Silberchloro- oder Silberbromojodidemulsion.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft das für das erfindungsgemässe Verfahren geeignete Silberfarbbleichmaterial.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner die Verwendung des für das erfindungsgemässe Verfahren geeigneten Silberfarbbleichmaterials zur Herstellung negativer Farbbilder sowie die verfahrensgemäss hergestellten Farbbilder.

Wird das oben beschriebene, erfindungsgemässe photographische Material belichtet und entwickelt und danach dem üblichen Farbbleichprozess unterworfen, so spielen sich die folgenden in Fig. 1 dargestellten Vorgänge ab:

Die in oberster Position befindliche hochempfindliche, jodidhaltige Silberbromidemulsionsschicht a) wird bildmässig belichtet. Da diese Schicht keinen Farbstoff enthält, erreicht man eine sehr hohe photographische Empfindlichkeit. Die verschleierte Core-shell-Emulsion in der untersten Schicht c) wird wegen ihrer geringen Empfindlichkeit höchstens schwach anbelichtet, doch spielt dies wegen ihrer spontanen Entwickelbarkeit keine Rolle.

Bei der nachfolgenden Entwicklung entstehen in der obersten Schicht a) bildmässig Jodidionen, die durch die Zwischenschicht b) bis zur untersten Schicht c) diffundieren und dort bildmässig die Spontanentwicklung der verschleierten Core-shell-Emulsion hemmen. In dieser Schicht entsteht damit ein positives Silberbild. Nach Bleichung des Farbstoffs und Entfernung aller restlichen Silberverbindungen erhält man schliesslich in der untersten Schicht das gewünschte negative Farbbild.

Werden drei der oben beschriebenen Schichtpakete, welche je einen blaugrünen, einen purpurfarbenen und einen gelben Bildfarbstoff in den Schichten c) enthalten, zu einem trichromatischen Silberfarbbleichmaterial kombiniert, so sind zwischen den einzelnen Schichtpaketen gegebenenfalls noch Zwischenschichten d) angeordnet.

- 7 -

Die hochempfindliche Silberhalojodidemulsion der Schicht a) kann ihre maximale Empfindlichkeit sowohl innerhalb als auch ausserhalb des Spektralbereiches der Komplementärfarbe des Bildfarbstoffes in der Schicht c) aufweisen.

Das beschriebene trichromatische Material zeichnet sich durch besonders hohe Empfindlichkeit aus.

Silberhalogenidkristalle mit einer diffusionshemmenden Silberhalogenidhülle lassen sich in einfacher Weise nach der bekannten Core-shell-Technik herstellen. Man verwendet dazu vorzugsweise monodisperse Emulsionen, deren Kristalle alle innerhalb eines relativ beschränkten Grössenbereichs liegen. Man verschleiert eine solche Emulsion auf der Kornoberfläche nach üblichen Methoden, z.B. durch Belichtung oder mittels an sich bekannter chemischer Mittel, wie u.a. in den deutschen Offenlegungsschriften 1 597 488, 2 801 127, der U.S. Patentschrift 3 761 266 sowie in Research Disclosure 16345 (1977) beschrieben.

Falls gewünscht, können die verschleierte Kristalle noch mit einem Entwicklungsinhibitor behandelt werden, der sich an deren Oberfläche durch Adsorption festsetzt, bevor sie durch weitere Ausfällung von Silberhalogenid mit einer dünnen, die Entwicklungszentren bedeckenden Hülle versehen werden.

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 zu umhüllenden Kristalle möglichst gleich gross 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 Schale kann aus (einem)anderen oder dem(dem)selben Silberhalogenid(en) bestehen wie der Kern. Auch das 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 löslichem Halogenid, wobei die Fällungsbedingungen (Konzentration, Zulaufgeschwindigkeit) 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 sich wie bei der Ostwaldreifung um die größeren Kristalle eine Schale aus dem Material der zugefügten feindispersen Emulsion bildet (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).

Es wurde gefunden, dass die Wahl einer geeigneten Schalendicke um den verschleierte Kern eines Core-shell-Partikels ein ausgezeichnetes Mittel darstellt, um das Einsetzen der Spontanentwicklung so zu verzögern, dass die Spontanentwicklung mit dem Eindiffundieren der entwicklungssteuernden Jodidionen zeitlich übereinstimmt. Schalendicken zwischen 50 und 1000 Å, entsprechend etwa 7 bis 140 Silberhalogenidgitterebenen, vorzugsweise 100 bis 250 Å, bilden einen geeigneten Bereich für das erfindungsgemässe Verfahren.

Eine weitere Möglichkeit, den Entwicklungsbeginn der kernverschleierte 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 Entwicklungslösung) kann die Kinetik der Spontanentwicklung in weiten Grenzen gesteuert werden.

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

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 zusätzliche Aufwachsen der Schale ins Innere des Kristalls zu verlegen [z.B. deutsche Offenlegungsschrift 2 260 117 und E. Moisar, S. Wagner, Ber. Bunsengesellschaft 67, 356 (1963)].

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, Photographic Sci. and Eng. 9, 96, (1965)].

Geeignet sind grundsätzlich alle bekannten Entwicklungsverzögerer, welche diese Bedingung 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 unlösliche Verbindungen, die Ballastgruppen enthalten. Als solche eignen sich z.B. 5-Mercaptotetrazole, die in 1-Stellung mit Arylgruppen, vorzugsweise mehrkernigem Aryl, wie Naphthyl oder Diphenyl, gegebenenfalls auch mit vorzugsweise längeren Alkyl- (C_{13} - C_{18}) substituierte Arylgruppen, insbesondere Phenyl, ferner mit Aralkyl oder mit Alkyl mit vorzugsweise mindestens 3, insbesondere 3 bis 18 Kohlenstoffatomen substituiert sind.

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 geschehen. 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 Aethyl. 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 in der vorverschleierte Emulsion eingesetzt.

Die Verschleierung der Silberhalogenidkristalle, welche dann den Kern eines Core-shell-Partikels bilden, 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 zu ihrer Herstellung vorzugsweise Silberbromid- oder Silberchlorobromidemulsionen. Geringere Anteile bis zu etwa 20 Mol-Prozent Silberchlorid können eingesetzt werden; Emulsionen mit höheren Silberchloridgehalten 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 für das erfindungsgemäße Verfahren wichtige Beeinflussung der Entwicklung durch einwandernde Jodidionen nicht gewährleistet wäre.

Die aufzubringende Silberhalogenidschale kann aus (einem) anderen Silberhalogenid(en), aus denselben Silberhalogeniden, jedoch in unterschiedlichen Halogenidanteilen oder vorzugsweise aus demselben Silberhalogenid oder denselben Silberhalogeniden in denselben Halogenidanteilen wie der Kern bestehen.

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

Als bleichbare Farbstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich grundsätzlich alle Farbstoffe, die für das Silberfarbbleichverfahren allgemein Verwendung finden. Falls trichromatische Negativbilder hergestellt werden sollen, wird man in je einem Schichtpaket je einen der subtraktiven Grundfarbstoffe Blaugrün,

Purpur und Gelb verwenden. Zur Vermeidung von Bleichkopplungen muss in diesem Fall zwischen je zwei Schichtpaketen eine zusätzliche Trennschicht d) angeordnet werden. Das Verfahren eignet sich aber auch zur Herstellung von monochromatischen Negativbildern, wobei eine wichtige Anwendung die Herstellung von negativen Schwarz/Weiss-Bildern betrifft, wie sie durch Verwendung eines bleichbaren schwarzen Farbstoffs erhalten werden können.

Eine weitere Verwendung von monochromatischen Negativbildern besteht in der Herstellung von positiven Schwarzweissbildern. Der Farbstoff der erfindungsgemässen Negativbilder übernimmt hierbei die Rolle des lichtabsorbierenden Silberhalogenids normaler photographischer Materialien.

Bleichbare Farbstoffe, die für das erfindungsgemässe Verfahren 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.

Die Zwischenschichten d) (Sperr- und Trennschichten) enthalten im allgemeinen nur reines Bindemittel, z.B. Gelatine, jedoch keinen Farbstoff und kein Silberhalogenid. Falls es für die Gesamtschichtenfolge günstig ist, kann aber gegebenenfalls auch eine bereits vorhandene Emulsionsschicht oder eine Filterschicht als Trennschicht dienen. Die Trennschicht kann ausser Gelatine noch weitere Zusätze, wie die Farbbleichung hemmende Stoffe, zusätzliche Bindemittel, wie z.B. wasserlösliche Kolloide oder auch wasserunlösliche Dispersionspolymerisate enthalten, ferner auch die für den Aufbau der anderen photographischen Schichten üblichen Zusätze wie Weichmacher, Netzmittel, Lichtschutzmittel, Filterfarbstoffe, optische Aufheller, UV-Absorber oder Härtungsmittel.

Als hochempfindliche Silberhalojodidemulsionen (erste Schicht eines Schichtpakets von der Seite des Lichteinfalls betrachtet) werden normalerweise solche verwendet, welche Silberchlorid und/oder -bromid und Silberjodid enthalten. Der Jodidgehalt liegt normalerweise zwischen 0,1 und 10, vorzugsweise 1 und 5 Molprozent, der Rest besteht aus Silberchlorid und/oder -bromid (z.B. 0 bis 99,9 Molprozent Silberchlorid und 0 bis 99,9 Molprozent Silberbromid).

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.

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.

Die Verarbeitung der belichteten Silberfarbbleichmaterialien erfolgt in üblicher Weise und umfasst die Silberentwicklung, die Farbbleichung, die Silberbleichung und die Fixierung und anschliessende sowie gegebenenfalls auch zwischen den einzelnen Stufen liegende Wässerungen (vgl. z.B. deutsche Offenlegungsschrift 2 448 443). Die Farbbleichung und die Silberbleichung, gegebenenfalls auch die Fixierung, können in einer einzigen Behandlungsstufe zusammengefasst werden. Es ist auch möglich, Entwicklerverbindungen oder Entwicklervorläufer in die Emulsionsschichten einzubauen. Man sorgt dabei durch geeignete Pufferung dafür, dass diese Substanzen in der trockenen Schicht während der Lagerung inaktiv bleiben. Man benötigt in diesem Fall zur Inangasetzung der Entwicklung lediglich ein Aktivatorbad mit hohem pH-Wert, das frei von Entwicklersubstanzen sein kann.

- 14 -

Zur Silberentwicklung können Bäder üblicher Zusammensetzung verwendet werden, z.B. solche, die als Entwicklersubstanz Hydrochinon oder zusätzlich noch 1-Phenyl-3-pyrazolidinon, jedoch keine Silberkomplexbildner enthalten. Ausserdem kann es günstig sein, wenn das Silberentwicklungsbad, wie in der Schweizerischen Patentschrift 405 929 beschrieben, noch zusätzlich einen Farbbleichkatalysator enthält. Aktivatorbäder enthalten als wirksame Substanzen lediglich starke Alkalien und gegebenenfalls weitere Zusätze wie Puffersubstanzen, Netzmittel usw.

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. in den 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 deutschen Offenlegungsschrift 2 448 443 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 Oxydationsmittel sind Nitrosoverbindungen, wie z.B. p-Nitrosodimethylanilin, Nitroverbindungen, wie z.B. aromatische Nitrover-

- 15 -

bindungen und vorzugsweise aromatische Mono- oder Dinitrobenzolsulfonsäuren, z.B. m-Nitrobenzolsulfonsäure.

Als Oxydationsschutzmittel verwendet man insbesondere 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 infrage, worin A ein aliphatisches, cycloaliphatisches, araliphatisches, aromatisches oder heterocyclisches Brückenglied, B ein wasserlöslichmachender Rest und m eine ganze Zahl von höchstens 4 ist (deutsche Offenlegungsschriften 2 258 076, 2 423 819).

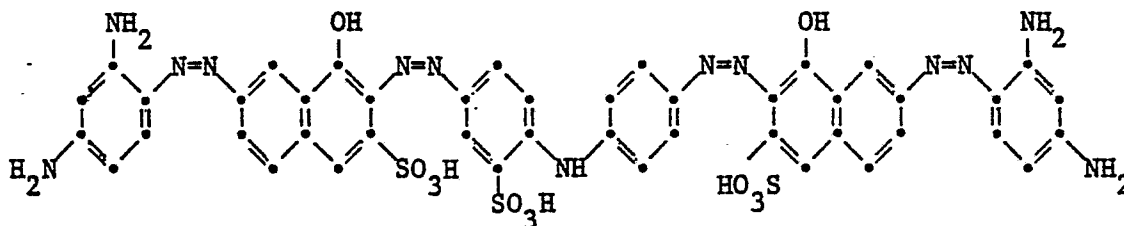
Das Silberfixierbad kann in bekannter und üblicher Weise zusammengesetzt sein. Als Fixiermittel geeignet ist z.B. Natriumthiosulfat oder vorzugsweise Ammoniumthiosulfat, gewünschtenfalls mit Zusätzen wie Natriumbisulfit, Natriummetabisulfit und/oder Ammoniumbisulfit sowie gegebenenfalls Komplexierungsmittel,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

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

Im nachfolgenden Beispiel beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, Teile und Prozente auf das Gewicht.

Beispiel: Auf einen transparenten Polyesterträger werden in der angegebenen Reihenfolge folgende Schichten aufgetragen:

1. Eine Schicht, die eine chemisch verschleierte und mit einem Entwicklungsverzögerer (Inhibitor) behandelte Core-shell-Emulsion mit einem Silbergehalt von $0,8 \text{ g/m}^2$, sowie $0,3 \text{ g/m}^2$ eines schwarzen bleichbaren Farbstoffs der Formel



enthält.

Die in dieser Schicht verwendete Core-shell-Emulsion wird wie folgt hergestellt:

Eine kubisch-monodisperse Silberbromidemulsion (Kantenlänge $0,55 \mu$) 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 verschleierte Emulsion inhibiert. Auf die so vorbehandelten Silberbromidkristalle wird eine Silberbromidschale von $0,02 \mu$ Dicke aufgefällt.

2. Eine Gelatine-Zwischenschicht mit einem Auftragsgewicht von 5 g/m^2 Gelatine.
3. Eine grün sensibilisierte Silberjodobromidgelatineemulsionsschicht ($95 \text{ Mol-\% AgBr}$, $5 \text{ Mol-\% AgJ}$) mit einem Auftragsgewicht von $0,8 \text{ g Silber/m}^2$.

Eine Probe des so beschichteten Materials wird unter einem Verlaufskeil mit grünem Licht belichtet und wie folgt verarbeitet:

a) <u>Entwicklung</u>	3 Minuten bei 30°C
Kaliumsulfid	2,0 g
Natriumsulfid	40,0 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) <u>Kombinierte Farb- und Silberbleichung</u>	3 Minuten bei 30°C
Schwefelsäure (96%)	40,0 g
3-Nitrobenzolsulfonsäure-Na-Salz	6,0 g
Kaliumjodid	8,0 g
2,3,6-Trimethylchinoxalin	2,0 g
Essigsäure (100%)	2,1 g
3-Mercaptobuttersäure	1,75 g
Aethylenglykol-monoäthylether	46,7 g
Wasser ad	1 Liter
c) <u>Fixierung</u>	3 Minuten bei 20°C
Ammoniumthiosulfat (98%)	200 g
Kaliummetabisulfid	25 g
Kaliumhydroxid (85%)	11 g
Wasser ad	1 Liter

Man erhält nach beendeter Verarbeitung ein negatives, d.h. zur Vorlage gegenläufiges Schwarz-Weiss-Bild von sehr hohem Kontrast ($\gamma \approx 5$).

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die gemessenen Transmissionsdichten wiedergegeben:

Tabelle 1

Vorlagendichte	Transmissionsdichte
0	0,88
0,3	0,89
0,6	0,88
0,9	0,88
1,2	0,89
1,5	0,89
1,65	0,84
1,8	0,65
1,95	0,10
2,1	0,08
2,4	0,07

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung negativer Farbbilder nach dem Silberfarbbleichverfahren, durch Belichtung eines photographischen Silberfarbbleichmaterials, Silberentwicklung, Farbbleichung, Silberbleichung und Fixierung, wobei die Silberbleichung gegebenenfalls mit der Farbbleichung und/oder der Fixierung in einem einzigen Behandlungsbad kombiniert werden kann, dadurch gekennzeichnet, dass das photographische Silberfarbbleichmaterial aus einem Träger mit mindestens einem Schichtpaket von je drei Schichten besteht, wobei jedes Schichtpaket, von der Seite des Lichteinfalls betrachtet,

- a) eine erste Schicht, die eine hochempfindliche, gegebenenfalls spektral sensibilisierte Silberhalojodidemulsion enthält,
- b) eine weder Silberhalogenid noch Bildfarbstoff enthaltende Zwischenschicht und
- c) eine dritte Schicht enthält, die einen bleichbaren Bildfarbstoff und eine jodidfreie oder jodidarme Core-shell-Emulsion enthält, deren Partikel aus einem oberflächenverschleierte und gegebenenfalls mit einem Entwicklungsverzögerer behandelten Silberhalogenidkern und einer diesen umhüllenden Silberhalogenidschale bestehen, wobei sich diese Emulsion durch Einwirkung eines Entwicklers spontan bis zur Maximaldichte entwickeln lässt,

dass das photographische Material, falls es aus mehr als einem Schichtpaket besteht, gegebenenfalls zwischen den Schichtpaketen Zwischenschichten d) enthält, und

dass die Entwicklung in einer von Silberkomplexbildner freien Entwicklerlösung erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Kern und Schale eines Core-shell-Partikels aus Silberbromid oder Silberchlorobromid mit einem Gehalt von höchstens 20 mol% Silberchlorid und höchstens 1,0 Mol% Silberjodid bestehen.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern eines Core-shell-Partikels durch Vorbelichtung oder durch chemische Behandlung vor dem Aufbringen der Schale verschleiert und gegebenenfalls mit einem Entwicklungsverzögerer behandelt wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der verschleierte Kern eines Core-shell-Partikels mit einer unverschleierten Silberhalogenidschale mit einer Dicke zwischen 50 und 1000 Å, vorzugsweise 100 bis 250 Å, umgeben wird.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein trichromatisches Material verwendet wird, das aus drei aus je drei Schichten bestehenden Schichtpaketen mit je einem blaugrünen, einem purpurfarbenen und einem gelben Bildfarbstoff in den Schichten c) mit gegebenenfalls zwischen den Schichtpaketen angeordneten Zwischenschichten d) besteht.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberhalojodidemulsionen 0 bis 99,9 Mol% Silberchlorid, 0 bis 99,9 Mol% Silberbromid und 0,1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5 Mol% Silberjodid enthalten.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der innerhalb der Schichtpakete liegenden Zwischenschichten b) und/oder der zwischen den Schichtpaketen liegenden Zwischenschichten d) ausser dem Bindemittel weitere Substanzen wie Bleichhemmer, Filterfarbstoffe, Lichtschutzmittel, optische Aufheller, Weichmacher, UV-Absorber oder Netzmittel enthält.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einer der Schichten des photographischen Materials eine Entwicklersubstanz oder ein Entwicklervorläufer eingelagert wird, und dass in diesem Fall für die Entwicklung statt eines Entwicklerbads ein stark alkalisches Aktivatorbad verwendet wird.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine Entwicklerlösung verwendet wird, die zur Steuerung der Kinetik der Spontanentwicklung 2 bis 100 g/Liter eines Alkalimetall- oder Ammoniumsulfits enthält.

10. Photographisches Silberfarbbleichmaterial zur Herstellung negativer Farbbilder, dadurch gekennzeichnet, dass es aus einem Träger mit mindestens einem Schichtpaket aus je drei Schichten besteht, wobei jedes Schichtpaket, von der Seite des Lichteinfalls betrachtet,

- a) eine erste Schicht, die eine hochempfindliche, gegebenenfalls spektral sensibilisierte Silberhalojodidemulsion enthält,
- b) eine weder Silberhalogenid noch Bildfarbstoff enthaltende Zwischenschicht und
- c) eine dritte Schicht enthält, die einen bleichbaren Bildfarbstoff, und eine jodidfreie oder jodidarme Core-shell-Emulsion enthält, deren Partikel aus einem oberflächenverschleierten und gegebenenfalls mit einem Entwicklungsverzögerer behandelten Silberhalogenidkern und einer diesen umgebenden Silberhalogenidschale bestehen, und, falls das Material mehr als ein Schichtpaket enthält, gegebenenfalls zwischen den Schichtpaketen Zwischenschichten d) enthält.

11. Verwendung des photographischen Silberfarbbleichmaterials nach Anspruch 10 zur Herstellung photographischer negativer Farbbilder.

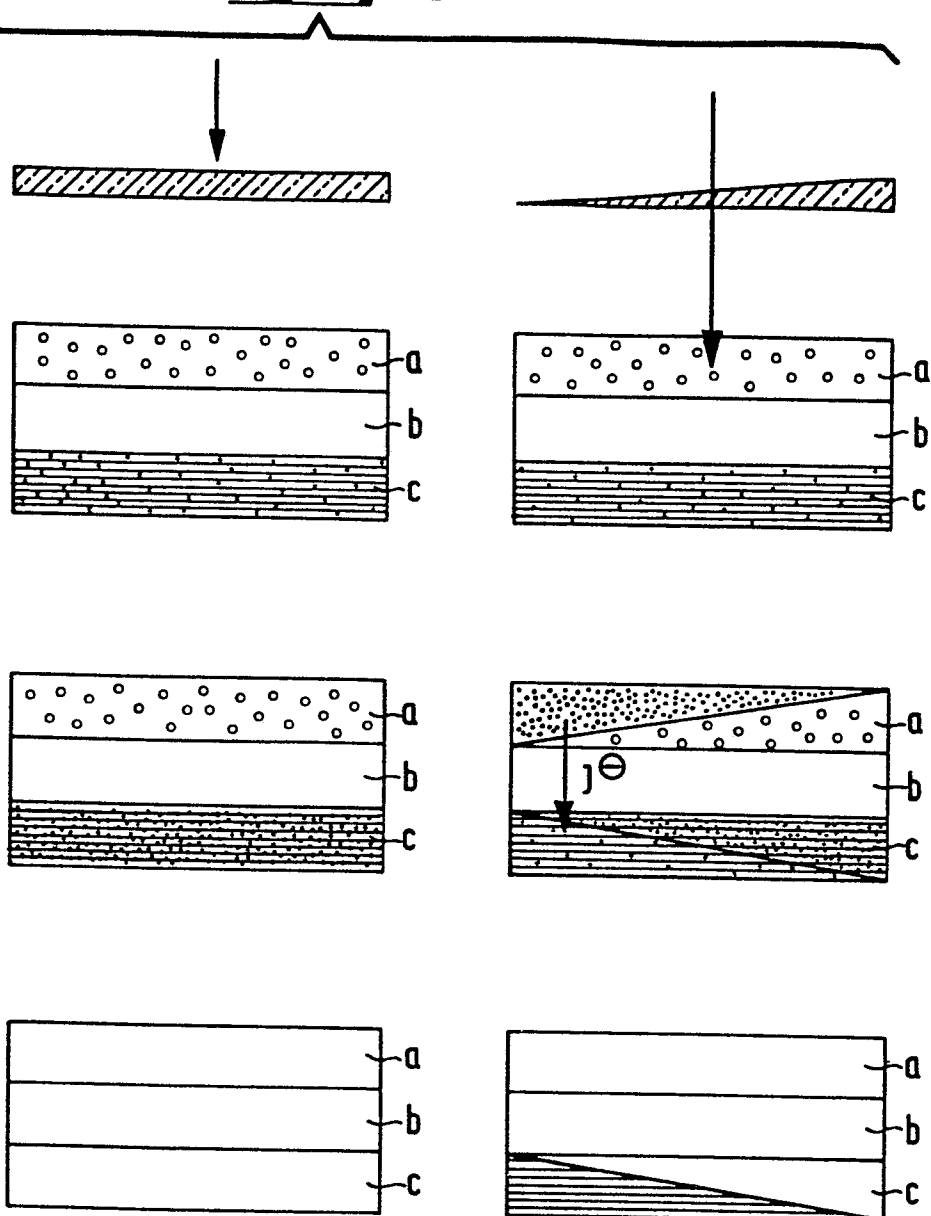
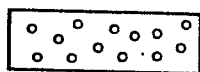
12. Die nach dem Verfahren gemäss den Ansprüchen 1 bis 9 hergestellten Farbbilder.

Fig. 1

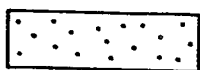
BELICHTUNG

SILBER-
ENTWICKLUNG

ENDZUSTAND

**LEGENDE:**

SILBERHALOJODID EMULSION



VERSCHLEIERTE CORE-SHELL EMULSION



ENTWICKELTES SILBER



BILDFARBSTOFF