

①② **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
02.01.85

⑤① Int. Cl.³: **G 03 C 5/54, G 03 C 7/00**

②① Anmeldenummer: **82104030.0**

②② Anmeldetag: **10.05.82**

⑤④ **Verfahren zur Herstellung farbiger Aufsichtsbilder nach dem Farbdiffusionsübertragungsverfahren.**

③① Priorität: **19.05.81 DE 3119929**

⑦③ Patentinhaber: **AGFA-GEVAERT Aktiengesellschaft,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.12.82 Patentblatt 82/49

⑦② Erfinder: **Boie, Immo, Dr., Moencherderweg 23c,
D-4018 Langenfeld (DE)**
Erfinder: **Peters, Manfred, Dr., Gutenbergstrasse 25,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)**
Erfinder: **Kaluschke, Thomas, Bergerhof 21,
D-5653 Leichlingen 1 (DE)**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
02.01.85 Patentblatt 85/1

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE - A - 2 228 665
DE - A - 2 453 208
DE - A - 2 744 107
DE - B - 2 052 145

EP 0 066 121 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung farbiger Aufsichtsbilder nach dem Farbdiffusionsübertragungsverfahren, das die Verwendung des bei der Farbübertragung in dem lichtempfindlichen Element zurückgehaltenen Farbstoffbildes (>>retained image<<) erlaubt.

5 Integrale farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien für das Farbdiffusionsübertragungsverfahren sind bekannt. Hierunter werden üblicherweise solche Materialien verstanden, die sämtliche für die Durchführung des Verfahrens bis einschließlich der Erzeugung eines stabilen lagerfähigen Farbfotos erforderlichen Mittel in einem einzigen Schichtverband enthalten und bei denen eine Schichtentrennung, insbesondere eine Trennung zwischen einer Farbbild aufnehmenden Schicht (Bildempfangsschicht) einerseits und Farbbild liefernden Schichten (lichtempfindliches Element) andererseits nicht
10 erforderlich ist. Beispiele solcher integraler farbfotografischer Aufzeichnungsmaterialien sind beispielsweise beschrieben in US-A- 2 543 181, US-A- 2 983 606, DE-B 1 924 430, DE-B 2 052 145 und DE-A 2 228 665.

Bedingt durch den integralen Charakter dieser Aufzeichnungsmaterialien wird in der Regel nur das Übertragungsbild verwertet; die ursprünglich lichtempfindlichen Schichten sind der Betrachtung meist
15 durch eine von einer ein Trübungsmittel enthaltenden Entwicklungsflüssigkeit gebildete opake Schicht entzogen. Das Übertragungsbild ist durch einen transparenten Schichtträger des integralen Aufzeichnungsmaterials vor einem reflektierenden Hintergrund sichtbar (Aufsichtsbild). Der transparente Träger bildet zusammen mit einer Bildempfangsschicht, einer lichtreflektierenden opaken Schicht und den verschiedenen Schichten des lichtempfindlichen Elementes, die in der genannten Abfolge auf ihm aufgetragen sind, einen untrennbaren Schichtverband, der einen wesentlichen Teilaufbau, nämlich den
20 lichtempfindlichen Teil, der erwähnten integralen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien darstellt. Ein weiterer transparenter Schichtträger ist auf der dem ersten transparenten Schichtträger abgewandten Seite des lichtempfindlichen Elementes angeordnet, jedoch nicht fest mit ihm verbunden, sondern so, daß zwischen ihm und dem lichtempfindlichen Element die Verteilung einer Entwicklungsflüssigkeit möglich ist.

Es ist desweiteren auch vorgeschlagen worden (z. B. DE-A 2 360 326 und DE-A 2 744 107) anstelle des Farbbildes, das in der Farbbild aufnehmenden Schicht entsteht, bzw. zusätzlich hierzu das Farbbild zu verwenden, das nach der Diffusionsübertragung in den Farbbild liefernden Schichten zurückbleibt (>>retained image<<). Ein solches in den Farbbild liefernden Schichten erzeugtes Farbbild hat gegenüber
30 dem durch Diffusion übertragenen in der Farbbild aufnehmenden Schicht erzeugten Farbbild den Vorteil einer größeren Schärfe, da in diesem Fall der Diffusionsweg ohne Einfluß auf die Bildkonturen bleibt. Die bei der Verarbeitung bildmäßig freigesetzten diffusionsfähigen Farbstoffe werden aus den Farbbild liefernden Schichten entfernt, indem sie entweder ausgewaschen werden oder auf andere Schichten eines mehrschichtigen Aufzeichnungsmaterials übertragen werden, in denen sie ein farbiges Übertragungsbild bilden, das zu dem in den Farbbild liefernden Schichten zurückgehaltenen Farbbild (>>retained image<<) komplementär ist. Um den optischen Eindruck des zurückgehaltenen Farbbildes nicht zu beeinträchtigen, muß das übertragene Farbbild entweder entfernt werden, was beispielsweise durch Abtrennen der Bildempfangsschicht geschehen kann, oder es muß von dem in den Farbbild liefernden Schichten erzeugten zurückgehaltenen Farbbild zumindest optisch getrennt erzeugt werden, z. B.
40 dadurch, daß zwischen den lichtempfindlichen Farbbild liefernden Schichten einerseits und der Farbbild aufnehmenden Schicht andererseits eine für alkalische Verarbeitungslösungen durchlässige reflektierende opake Schicht angeordnet ist. Diese opake Schicht vermag einerseits das in der Farbbild aufnehmenden Schicht erzeugte übertragene Farbbild zu überdecken und somit der Betrachtung zu entziehen und bildet andererseits für das in den Farbbild liefernden Schichten zurückgehaltene Farbbild einen optisch ansprechenden Bildhintergrund. Eine solche zwischen Farbbild liefernden Schichten und Farbbild aufnehmender Schicht angeordnete opake Schicht kann demnach sowohl für das eigentlich erwünschte zurückgehaltene als auch für das weniger erwünschte übertragene Farbbild als Bildhintergrund dienen. In diesem Fall sind sogar beide Farbbilder nicht nur zueinander komplementär sondern auch seitenverkehrt, da sie von verschiedenen Seiten betrachtet werden können.

50 Das in den Farbbild liefernden Schichten erzeugte zurückgehaltene Bild ist von einem konturengleichen positiven oder negativen Silberbild überdeckt. Dieses sowie das unverbrauchte Silberhalogenid müssen aus den Schichten entfernt werden um den Farbeindruck und die Stabilität des in dem lichtempfindlichen Element erzeugten zurückgehaltenen Farbbildes zu verbessern. Zu diesem Zweck wird das verwendete farbfotografische Aufzeichnungsmaterial nach der Entwicklung in bekannter Weise
55 einer Bleich- und Fixierbehandlung unterworfen, was in einfachster Weise dadurch bewerkstelligt werden kann, daß das Aufzeichnungsmaterial durch entsprechende Bäder geführt wird. In der Möglichkeit das eingesetzte Silberhalogenid weitgehend wiederzugewinnen liegt ein weiterer Vorteil des Verfahrens zur Herstellung von zurückgehaltenen Farbbildern. Integrale farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien sind hierzu nur bedingt geeignet, nämlich nur insoweit als der die wesentlichen Schichten umfassende Schichtverband nur einseitig von einem Schichtträger begrenzt ist, so daß der Zutritt der notwendigen Verarbeitungsmittel aus wässrigen Bädern von der anderen Seite her möglich ist.

Falls ein Aufzeichnungsmaterial verwendet wird, das nur aus einem auf einer reflektierenden Unter-

lage angeordneten lichtempfindlichen Element (= Farbbild liefernde Schichten) besteht, reichern sich die bei der Entwicklung freigesetzten Farbstoffe in dem Entwicklerbad an und machen dieses frühzeitig unbrauchbar. Bei Verwendung eines Aufzeichnungsmaterials, das aus Schichtträger, Beizschicht, reflektierender opaker Schicht und lichtempfindliches Element besteht, wie es etwa als lichtempfindlicher Teil eines integralen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials aus DE-B 1 924 430 und DE-B 2 052 145 bekannt ist, wird der freigesetzte Farbstoff teilweise in die unter dem lichtempfindlichen Element angeordnete durch die opake Schicht abgedeckte Beizschicht übertragen. Jedoch gelangt auch hier ein Teil der Entwicklungsprodukte in die Entwicklungsflüssigkeit, so daß man auch hier mit dem Problem einer frühzeitigen Kontaminierung der Entwicklungsflüssigkeit konfrontiert ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde ein Verfahren zur Herstellung eines zurückgehaltenen Farbbildes (*»retained image«*) anzugeben, bei dem eine Verunreinigung der Entwicklungsflüssigkeit insbesondere durch von den farbgebenden Verbindungen freigesetzte diffundierende Verbindungen vermieden wird.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines durch einen transparenten Schichtträger sichtbaren farbigen Aufsichtsbildes nach dem Farbdiffusionsübertragungsverfahren, bei dem ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem transparenten Schichtträger, einem mindestens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und eine dieser zugeordnete nicht diffundierende farbgebende Verbindung umfassenden lichtempfindlichen Element, einer lichtreflektierenden opaken Schicht und einer Beizmittelschicht bildmäßig belichtet und entwickelt wird.

Das Verfahren ist gekennzeichnet durch die folgenden Merkmale:

1. der transparente Schichtträger, das lichtempfindliche Element, die lichtreflektierende opake Schicht und die Beizmittelschicht bilden in der angegebenen Abfolge einen untrennbaren Schichtverband;
 2. die nichtdiffundierende farbgebende Verbindung ist
 - 2.1. farbig oder zumindest befähigt, unter den Bedingungen der fotografischen Entwicklung oder einer nachfolgenden Behandlung einen nichtdiffundierenden Bildfarbstoff zu bilden und
 - 2.2. befähigt, als Folge der Entwicklung bildmäßig eine diffusionsfähige anionische Verbindung freizusetzen, wodurch sie ihre Farbe oder Fähigkeit, einen Bildfarbstoff zu bilden, verliert;
 3. das Aufzeichnungsmaterial wird durch den transparenten Schichtträger bildmäßig belichtet;
 4. durch Behandeln mit einer alkalischen Entwicklungslösung oder -paste werden in dem lichtempfindlichen Element nebeneinander erzeugt:
 - 4.1. ein Silberbild,
 - 4.2. eine bildmäßige Verteilung der nichtdiffundierenden farbgebenden Verbindung oder eines unter den Entwicklungsbedingungen daraus entstehenden Bildfarbstoffes sowie komplementär hierzu
 - 4.3. eine bildmäßige Verteilung der aus der nichtdiffundierenden farbgebenden Verbindung freigesetzten diffusionsfähigen anionischen Verbindung.
- letztere (4.3.) wird unter den Bedingungen der fotografischen Entwicklung durch Diffusion in die Beizmittelschicht übertragen und dort festgelegt;
5. das Silberbild (4.1.) und das nicht entwickelte Silberhalogenid werden durch Bleichen und Fixieren entfernt;
 6. das Aufzeichnungsmaterial wird gegebenenfalls einer weiteren Behandlung unterworfen um die in dem lichtempfindlichen Element in bildmäßiger Verteilung vorliegende nichtdiffundierende farbgebende Verbindung in einen Bildfarbstoff umzuwandeln.

Wesentliche Schichtelemente des erfindungsgemäß verwendeten Aufzeichnungsmaterials sind somit

1. ein transparenter Schichtträger;
2. ein lichtempfindliches Element;
3. eine lichtreflektierende opake Schicht;
4. eine Bildempfangsschicht;

die in der angegebenen Abfolge einen untrennbaren Schichtverband bilden. Hiermit ist gemeint, daß sie übereinander angeordnet sind in einer Weise, die zu keiner Zeit während der Herstellung, Lagerung, Verarbeitung und anschließender Aufbewahrung des fertigen Bildes unter den hierbei üblichen Bedingungen – auch nicht vorübergehend – eine Schichtentrennung zuläßt. Insbesondere soll keine Schichtentrennung zwischen dem transparenten Schichtträger und dem lichtempfindlichen Element möglich sein. Die angegebenen Schichtelemente sind in üblicher Weise in der angegebenen Abfolge übereinan-

der vergossen und haften fest aufeinander. Besonders hinzuweisen ist dabei auf den Umstand, daß es für den Zusammenhalt der verschiedenen Schichten keiner Randumfassung bedarf. Des weiteren ist darauf hinzuweisen, daß der ungehinderte Zutritt von Entwicklungs- und Verarbeitungsmaterialien von der dem transparenten Schichtträger abgewandten Seite her möglich sein soll, was bedeutet, daß auf dieser Seite zumindest während der Verarbeitung kein für wäßrige Verarbeitungsflüssigkeiten undurchlässiger Schichtträger vorhanden sein darf.

Als transparente Schichtträger (Schichtelement 1) für das erfindungsgemäß verwendete farbfotografische Aufzeichnungsmaterial können die üblichen in der fotografischen Praxis verwendeten transparenten Trägermaterialien Verwendung finden, z. B. Filme aus Celluloseestern, Polyethylenterephthalat, Polycarbonat oder anderen filmbildenden Polymeren.

Das lichtempfindliche Element (Schichtelement 2) ist ebenfalls wesentlicher Bestandteil des erfindungsgemäß verwendeten farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials. Es enthält für die Herstellung einfarbiger Bilder eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und dieser zugeordnet eine nichtdiffundierende farbgebende Verbindung. Dabei kann sich die farbgebende Verbindung in einer zu der Silberhalogenidemulsionsschicht benachbarten Schicht oder in der Silberhalogenidemulsionsschicht selbst befinden. Zur Herstellung mehrfarbiger Bilder in naturgetreuen Farben enthält das lichtempfindliche Element jedoch in der Regel drei derartige Zuordnungen von farbgebender Verbindung und lichtempfindlicher Silberhalogenidemulsionsschicht, wobei in der Regel der Absorptionsbereich des aus der farbgebenden Verbindung resultierenden Bildfarbstoffes mit dem Bereich der spektralen Empfindlichkeit der zugeordneten Silberhalogenidemulsionsschicht im wesentlichen übereinstimmen wird. Günstig für die Erzielung einer möglichst hohen Empfindlichkeit kann es sein, wenn jeweils die farbgebende Verbindung in einer separaten Bindemittelschicht (gesehen in Richtung des bei der Belichtung einfallenden Lichtes) hinter der Silberhalogenidemulsionsschicht angeordnet ist oder eine Absorption aufweist, die von derjenigen des aus ihr gebildeten Bildfarbstoffes verschieden ist (z. B. »verschobene Bildfarbstoff« — US-A 3 854 945). Zwischen den verschiedenen Zuordnungen aus unterschiedlich spektral sensibilisierten Silberhalogenidemulsionsschichten und farbgebender Verbindung befinden sich in der Regel alkalidurchlässige Trennschichten, die im wesentlichen die Funktion haben, eine Farbverfälschung zu unterbinden. Solche Trennschichten sind besonders wirksam, wenn sie Verbindungen enthalten, die diffundierende Entwickleroxidsprodukte unschädlich zu machen vermögen.

Unter »Zuordnung« und »zugeordnet« wird verstanden, daß die gegenseitige Anordnung von lichtempfindlicher Silberhalogenidemulsionsschicht und nicht diffundierender farbgebender Verbindung von solcher Art ist, daß bei der Entwicklung eine Wechselwirkung zwischen ihnen möglich ist, die eine Freisetzung der diffusionsfähigen Verbindung, z. B. eines Farbstoffes, als Funktion der Entwicklung der Silberhalogenidemulsionsschicht zuläßt. Hierzu müssen das lichtempfindliche Silberhalogenid und die farbgebende Verbindung nicht notwendigerweise in derselben Schicht vorliegen; sie können auch in benachbarten Schichten untergebracht sein, die jeweils der gleichen Schichteinheit angehören.

Als weiteren wesentlichen Bestandteil enthält das erfindungsgemäß verwendete farbfotografische Aufzeichnungsmaterial über dem lichtempfindlichen Element eine lichtreflektierende opake Schicht (Schichtelement 3), die für wäßrige alkalische Lösungen durchlässig ist. Diese Schicht hat im wesentlichen die Funktion, die in die Beizmittelschicht übertragene bildmäßige Verteilung der aus der farbgebenden Verbindung freigesetzten diffusionsfähigen anionischen Verbindung und gegebenenfalls weiterer Entwicklungsprodukte von der Betrachtungsseite her abzuschirmen und für das in dem lichtempfindlichen Element erzeugte zurückgehaltene Farbbild einen ästhetisch ansprechenden Bildhintergrund zu liefern. Dies wird in bekannter Weise durch eine Bindemittelschicht erreicht, die ein helles, insbesondere weißes Pigment, z. B. TiO_2 , enthält.

Die Beizmittelschicht des erfindungsgemäß verwendeten farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials (Schichtelement 4) besteht im wesentlichen aus einem Bindemittel, das Beizmittel für die Festlegung der aus den nichtdiffundierenden farbgebenden Verbindungen freigesetzten diffusionsfähigen anionischen Verbindungen und gegebenenfalls weiterer Entwicklungsprodukte enthält. Als Beizmittel für anionische Verbindungen, z. B. saure Farbstoffe dienen vorzugsweise langkettige quaternäre Ammonium- oder Phosphoniumverbindungen oder tertiäre Sulfoniumverbindungen, z. B. solche, wie sie beschrieben sind in US-A 3 271 147 und US-A 3 271 148. Ferner können auch bestimmte Metallsalze und deren Hydroxide, die mit den sauren Farbstoffen schwerlösliche Verbindungen bilden, verwandt werden. Weiterhin sind hier auch polymere Beizmittel zu erwähnen, wie etwa solche, die in DE-A 2 315 304, DE-A 2 631 521 oder in der DE-A 2 941 818 beschrieben sind. Die Farbstoffbeizmittel sind in der Beizmittelschicht in einem der üblichen hydrophilen Bindemittel dispergiert, z. B. in Gelatine, Polyvinylpyrrolidon, ganz oder partiell hydrolysierten Celluloseestern. Selbstverständlich können auch manche Bindemittel als Beizmittel fungieren, z. B. Mischpolymerisate oder Polymerisatgemische von Vinylalkohol und N-Vinylpyrrolidon, wie beispielsweise beschrieben in der DE-B 1 130 284, ferner solche, die Polymerisate von stickstoffhaltigen quaternären Basen darstellen, z. B. Polymerisate von N-Methyl-2-vinylpyridin, wie beispielsweise beschrieben in US-A 2 484 430. Weitere brauchbare beizende Bindemittel sind beispielsweise Guanylhydrazinderivate von Alkylvinylketonpolymerisaten, wie beispielsweise beschrieben in der US-A 2 882 156 oder Guanylhydrazinderivate von Acrylstyrolpolymerisaten, wie beispielsweise beschrieben in der DE-A 2 009 498. Im allgemeinen wird man jedoch

den zuletzt genannten beizenden Bindemitteln andere Bindemittel, z. B. Gelatine, zusetzen.

Darüber hinaus kann das erfindungsgemäß verwendete farbfotografische Aufzeichnungsmaterial in besonderen Ausgestaltungen noch weitere Schichten enthalten. So kann über der Beizmittelschicht eine gehärtete Schutzschicht angeordnet sein, um den Schichtverband gegen mechanische Beschädigungen zu schützen. Eine solche Schutzschicht kann gewünschtenfalls auch Mattierungsmittel enthalten oder Trübungsmittel oder Mittel zur Erzeugung einer opaken Abdeckung um ein farbiges Übertragsbild auch von der Rückseite her abzudecken und somit der Betrachtung zu entziehen.

Es versteht sich von selbst, daß derartige Schutzschichten zumindest während der Entwicklung für wäßrige alkalische Verarbeitungslösungen durchlässig sein müssen. Weiterhin kann zwischen der Beizmittelschicht und der lichtreflektierenden opaken Schicht eine zusätzliche lichtabsorbierende opake Schicht enthalten sein, die beispielsweise aus einem Bindemittel mit einem darin verteilten dunklen Pigment wie Ruß bestehen kann. Eine solche Schicht kann für das lichtempfindliche Element einen zusätzlichen Schutz gegen von der Rückseite her einfallendes Licht bedeuten. Außerdem bewirkt sie, daß ein in die Beizmittelschicht übertragenes und gegebenenfalls von der Rückseite her sichtbares Farbbild gleichmäßig dunkler und damit weniger auffällig erscheint. Schließlich können auf der Rückseite des transparenten Schichtträgers des erfindungsgemäß verwendeten Aufzeichnungsmaterials in bekannter Weise zusätzliche Schichten vorhanden sein, sofern diese transparent genug sind um die bildmäßige Belichtung des lichtempfindlichen Elementes sowie die Betrachtung des erzeugten zurückgehaltenen Bildes durch den transparenten Träger hindurch zu gewährleisten. Eine solche zusätzliche Schicht kann beispielsweise der Verbesserung der Planlage dienen und einen oder mehrere bei der Verarbeitung entfärbbare oder auswaschbare Korrekturfarbstoffe zur Verbesserung der farblichen Abstimmung des erfindungsgemäß verwendeten farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials enthalten.

Das erfindungsgemäß verwendete farbfotografische Aufzeichnungsmaterial unterscheidet sich somit rein äußerlich von Aufbauten wie sie als Teilaufbauten von integralen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien zur Herstellung von farbigen Übertragsbildern bekannt sind, z. B. aus DE-B 1 924 430 und DE-B 2 052 145. Bei den bekannten Aufzeichnungsmaterialien sind Bildempfangsschicht, lichtreflektierende opake Schicht und lichtempfindliches Element (in dieser Reihenfolge) auf einem transparenten Schichtträger fest aufgetragen, während bei dem erfindungsgemäß verwendeten Material die Reihenfolge der auf dem transparenten Schichtträger fest aufgetragenen Schichtelemente umgekehrt ist. Bei dem bekannten Aufzeichnungsmaterial bilden die genannten Schichtelemente zwar mit dem zweiten dort vorhandenen transparenten Schichtträger die gleiche Abfolge wie bei dem erfindungsgemäß verwendeten Aufzeichnungsmaterial, jedoch ist dort eine zumindest temporäre Trennung zwischen lichtempfindlichen Element und dem (zweiten) transparenten Schichtträger vorgesehen zwecks Einführung und Verteilung der ein Trübungsmittel enthaltenden Entwicklungsflüssigkeit. Eine solche Ausgestaltung verbietet sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren, da hierbei das erwünschte zurückgehaltene Bild der Betrachtung entzogen wäre.

Das erfindungsgemäß verwendete farbfotografische Aufzeichnungsmaterial kann wegen der einfachen Konfektionierung je nach Bedarf in Form von Einzelblättern oder auch bandförmig zur Verfügung gestellt werden. Auch hinsichtlich des Formates unterliegt das farbfotografische Aufzeichnungsmaterial keinerlei Beschränkung. Je nach Wunsch kann es vom Benutzer auch vor der Verarbeitung auf die gewünschte Größe zurechtgeschnitten werden, so daß die Herstellung randloser Bilder in beliebigen Formaten ohne nachträgliches Schneiden möglich ist.

Aus dem Umstand, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht das übertragene Farbbild, sondern das in dem lichtempfindlichen Element zurückgehaltene Farbbild verwertet wird, ergeben sich andere Anforderungen an die verwendeten nicht diffundierenden farbgebenden Verbindungen. Farbgebende Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen, die

1. farbig sind oder zumindest befähigt, unter den Bedingungen der fotografischen Entwicklung oder einer nachfolgenden Behandlung nicht-diffundierende Bildfarbstoffe zu bilden und die
2. befähigt sind, als Folge der fotografischen Entwicklung bildmäßig diffusionsfähige anionische Verbindungen freizusetzen, wodurch sie ihre Farbe oder Fähigkeit, Bildfarbstoffe zu bilden, verlieren.

Während bei den bekannten Verfahren zur Herstellung von farbigen Übertragsbildern die aus den farbgebenden Verbindungen bildmäßig freigesetzten diffusionsfähigen Verbindungen entweder selbst Farbstoffe oder in Farbstoffe umwandelbar sein mußten, kommt es hierauf bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht an. Hierbei ist vielmehr wichtig, daß die farbgebende Verbindung als Ganzes den Bildfarbstoff liefert oder in einen Bildfarbstoff umgewandelt werden kann, hierzu hingegen nach bildmäßiger Abspaltung eines Molekülteils, der zwar farbig sein kann, dessen Farbbildungseigenschaften aber erfindungsgemäß völlig ohne Belang sind, nicht mehr in der Lage ist. Jedoch sind für das erfindungsgemäße Verfahren in der Regel auch die gleichen nicht diffundierenden farbgebenden Verbindungen brauchbar, wie sie aus Verfahren zur Herstellung farbiger Übertragsbilder bekannt sind.

Ein weiterer Unterschied zu bekannten Schichtaufbauten besteht darin, daß lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionen und zugeordnete nicht-diffundierende farbgebende Verbindungen so ausgewählt werden, daß nicht das übertragene Farbbild sondern das hierzu komplementäre zurückgehaltene Farbbild ein positives Abbild des wiederzugebenden Originals ist. Dies bedeutet, daß solche Klas-

sen von farbgebenden Verbindungen, die zur Erzeugung positiver Übertragsbilder die Verwendung direkt positiv arbeitender Silberhalogenidemulsionen erfordern, erfindungsgemäß mit üblichen negativ arbeitenden Silberhalogenidemulsionen verwendet werden können. Solche nichtdiffundierenden farbgebenden Verbindungen sind vielfach beschrieben worden, z. B. in US-A 3 227 550, US-A 3 443 939, 5 US-A 3 443 940, DE-A 1 930 215, DE-A 2 242 762, DE-A 2 406 664, DE-A 2 505 248, DE-A 2 613 005 und DE-A 2 645 656.

Diese Verbindungen liefern bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in Kombination mit negativ arbeitenden Silberhalogenidemulsionen ein positives zurückgehaltenes Farbbild, wenn das wiederzugebende Original selbst als Vorlage dient. Bei Verwendung eines Negativs als Vorlage müssen diese Verbindungen für das erfindungsgemäße Verfahren mit direkt positiven Emulsionen kombiniert werden, 10 um ein positives zurückgehaltenes Abbild des Originals zu liefern.

Erfindungsgemäß ist auch die Verwendung von solchen nichtdiffundierenden farbgebenden Verbindungen möglich, die im wesentlichen nur in nicht-oxidiert Form diffusionsfähige Verbindungen, z. B. Farbstoffe in Freiheit setzen, während sie hieran in oxidiert Form gehindert sind. Solche farbgebenden 15 Verbindungen sind beispielsweise beschrieben in DE-A 2 402 900, DE-A 2 543 902, DE-A 2 809 716, DE-A 2 823 159, DE-A 2 854 946, BE 861 241, EP-A 0 004 399 und in der EP-A 0 038 092. Soweit die zuletzt genannten farbgebenden Verbindungen in oxidiert Form vorliegen, werden sie im allgemeinen in Kombination mit sogenannten Elektronendonoverbindungen (ED-Verbindungen) oder Elektronendonovorläuferverbindungen (ED-Vorläuferverbindungen) verwendet, wie beispielsweise beschrieben in DE-A 2 809 716, DE-A 2 947 425 und DE-A 3 006 268. 20

Je nachdem ob bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das Original selbst oder ein hiervon hergestelltes Negativ als Belichtungsvorlage dient, müssen die farbgebenden Verbindungen der zuletzt genannten Art entweder mit direkt-positiven oder mit negativen Silberhalogenidemulsionen kombiniert verwendet werden um ein positives Abbild des Originals als zurückgehaltenes Bild zu liefern. 25

Von den erwähnten nichtdiffundierenden farbgebenden Verbindungen sind bei dem erfindungsgemäßen Verfahren solche besonders geeignet, die bereits die erwünschte Bildfarbe aufweisen und als Folge einer Entwicklung bildmäßig die für die Farbe verantwortliche chromophore Gruppe als diffundierenden Farbstoff in Freiheit setzen. Weiter sind solche farbgebenden Verbindungen geeignet, die zwar farblos sind oder eine Farbe aufweisen, die von derjenigen des gewünschten Bildfarbstoffes verschieden ist, die aber unter den Bedingungen der fotografischen Entwicklung oder einer geeigneten nachfolgenden Behandlung, sei es durch Oxidation, sei es durch Kupplung, durch Komplexierung oder durch Freilegung einer auxochromen Gruppe in einem chromophoren System, z. B. durch hydrolytische Spaltung, in die gewünschten Bildfarbstoffe umgewandelt werden können, hierzu aber nicht mehr in der Lage sind, wenn in Übereinstimmung mit dem erzeugten Silberbild oder in komplementärer Verteilung 30 hierzu eine Abspaltung der genannten diffusionsfähigen Verbindungen, z. B. von chromophoren Gruppen aus den nicht diffundierenden farbgebenden Verbindungen stattgefunden hat.

Das erfindungsgemäß verwendete farbfotografische Aufzeichnungsmaterial eignet sich gleichermaßen als Aufnahmematerial wie auch als Kopiermaterial, wobei jeweils die Belichtung durch den transparenten Schichtträger hindurch vorgenommen wird. Bei Verwendung als Aufnahmematerial ist prinzipiell jede fotografische Kamera brauchbar; aufwendige Spezialvorrichtungen wie bei den gebräuchlichen Sofortbildkameras können entfallen. Für die Herstellung farbiger Kopien wird die bildmäßige Belichtung des erfindungsgemäß verwendeten farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials im allgemeinen in einer Dunkelkammer vorgenommen, z. B. in Kontakt mit einer transparenten farbigen Vorlage oder unter Verwendung eines üblichen Projektionsvergrößerungsgerätes. 40

Die Verarbeitung des durch den transparenten Schichtträger bildmäßig belichteten Aufzeichnungsmaterials umfaßt in der Regel die Schritte Entwickeln, Bleichen und Fixieren, wobei die beiden zuletzt genannten Verarbeitungsschritte auch zu einer einheitlichen Bleichfixierbehandlung zusammengefaßt werden können. 45

Die Entwicklung kann in einem wäßrigen Verarbeitungsbad durchgeführt werden, das das zur Entwicklung erforderliche Alkali und gegebenenfalls die erforderlichen Entwicklersubstanzen enthält. Letztere können aber in bekannter Weise auch ganz oder teilweise in Schichten des farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials enthalten sein. Die Entwicklung kann aber auch durch Auftragen einer Schicht einer viskosen Entwicklungspaste durchgeführt werden, z. B. indem eine solche Paste zwischen dem erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial und einem darübergelegten Entwicklungshilfsblatt verteilt wird. Nach Abschluß der Entwicklung wird das Entwicklungshilfsblatt abgezogen und die gegebenenfalls noch an der obersten Schicht des erfindungsgemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials anhaftenden Reste von Entwickler können durch Waschen entfernt werden. 50 55

Bei der Entwicklung entsteht in dem lichtempfindlichen Element je nach Art der verwendeten Silberhalogenidemulsion ein positives oder negatives Silberbild (4.1.). Als Folge der Entwicklung des Silberhalogenids wird gleichzeitig in bildmäßiger Übereinstimmung mit dem erzeugten Silberbild oder in komplementärer Verteilung hierzu aus der zunächst in gleichförmiger Verteilung vorliegenden nichtdiffundierenden farbgebenden Verbindung, die im einfachsten Fall farbig ist und bereits die Farbe der erwünschten Bildfarbstoffe aufweist, eine bildmäßige Verteilung diffusionsfähiger anionischer Verbindungen, z. B. diffusionsfähiger Farbstoffe in Freiheit gesetzt (4.3.), gelangt durch Diffusion in die Beizmittelschicht und wird dort festgelegt. Die in komplementärer Verteilung hierzu in dem lichtempfindli- 60 65

chen Element zurückgehaltene bildmäßige Verteilung an unveränderter farbgebender Verbindung (4.2.) stellt dann das erwünschte Farbbild dar. Es ist aber auch denkbar, daß die farbgebenden Verbindungen primär nicht die erwünschte Farbe aufweisen, sondern erst in einer nachfolgenden Behandlung (z. B. durch Verseifung, Oxidation, Komplexbildung) durch Veränderung der chromophoren Gruppe den erwünschten Farbton annehmen.

5

Anschließend werden Silber und Silberhalogenid, die in dem lichtempfindlichen Element neben dem darin zurückgehaltenen Farbbild vorliegen, entfernt. Dies geschieht in üblicher Weise entweder durch Behandlung mit entsprechenden flüssigen Bleich-, Fixier- oder Bleichfixierbäder, die in geeigneten Verarbeitungstanks durchgeführt werden kann, oder ebenfalls unter Verwendung viskoser Verarbeitungspasten. Beispielsweise kann hierfür auch ein Hilfsblatt verwendet werden, das die erforderlichen Bleich- und Fixiermittel in einer Bindemittelschicht enthält und das auf das entwickelte farbfotografische Aufzeichnungsmaterial gemäß der vorliegenden Erfindung vorübergehend auflaminiert wird. Hierfür geeignete Bleichfixierblätter sind beispielsweise beschrieben in Research Disclosure Nr. 18 157 (Mai 1979).

10

Gegebenenfalls kann sich hieran eine weitere Behandlung anschließen, um die in dem ursprünglich lichtempfindlichen Element in bildmäßiger Verteilung zurückgehaltenen farbgebenden Verbindungen in die endgültigen gewünschten Bildfarbstoffe überzuführen oder auch zur Verbesserung der Lichtechtheit. Falls es sich bei den farbgebenden Verbindungen um solche handelt, die mit bestimmten Schwermetallionen, z. B. Cu- oder Ni-Ionen farbige Komplexe zu bilden vermögen, kann eine solche weitere Behandlung beispielsweise darin bestehen, daß das Aufzeichnungsmaterial mit einer wäßrigen Lösung eines geeigneten Schwermetallsalzes gebadet wird.

15

Als vorteilhaft erweist es sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren, daß über dem lichtempfindlichen Element als äußere Schicht eine Beizmittelschicht vorhanden ist, in der die bei der Entwicklung in bildmäßiger Verteilung aus der farbgebenden Verbindung in Freiheit gesetzte diffusionsfähige anionische Verbindung, insbesondere diffundierende Farbstoffe aufgefangen und festgelegt werden. Hierdurch wird eine vorzeitige Kontaminierung des Entwicklungsbades mit Entwicklungsprodukten, insbesondere mit Farbstoffen, weitgehend unterbunden. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß das in dem lichtempfindlichen Element erzeugte zurückgehaltene Farbbild durch den transparenten Träger gegen mechanische Beschädigung optimal geschützt ist.

25

Soweit durch die aus den nichtdiffundierenden farbgebenden Verbindungen freigesetzten und in die Beizmittelschicht übertragenen anionischen Verbindungen eine Anfärbung der Beizmittelschicht bewirkt wird (Übertragungsbild), die den Gesamteindruck des erzeugten Farbbildes beeinträchtigen könnte, besteht wie bereits erwähnt die Möglichkeit, diesen Einfluß zu reduzieren, z. B. dadurch, daß zwischen der lichtreflektierenden opaken Schicht und der Beizmittelschicht eine lichtabsorbierende opake Schicht angeordnet wird, so daß das von der Rückseite her (von der dem transparenten Schichtträger abgewandten Seite her) sichtbare Übertragungsbild weniger kontrastreich und damit weniger auffällig erscheint, oder dadurch, daß als äußerste Schicht eine weitere lichtreflektierende opake Schicht angeordnet wird, die das Übertragungsbild völlig überdeckt und hierdurch einen nach der Erfindung hergestellten Bildträger auch von der Rückseite her ein ansprechendes Äußeres verleiht. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das erfindungsgemäß verarbeitete farbfotografische Material mit der dem transparenten Träger abgewandten Seite auf einen opaken Schichtträger, vorzugsweise auf einen Papierträger dauerhaft aufzulaminieren.

30

35

40

Beispiel 1

45

Ein lichtempfindliches Element eines fotografischen Aufzeichnungsmaterials gemäß der Erfindung wurde dadurch hergestellt, daß auf einem transparenten Träger aus Polyethylenterephthalat folgende Schichten nacheinander aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich dabei jeweils auf 1 m².

50

1. Blausensibilisierte Emulsionsschicht aus einer iodidhaltigen Silberbromidemulsion (Silberauftrag 0,30 g), 0,55 g Gelatine, und 0,45 g der einen Gelbfarbstoff abspaltenden Verbindung A.
2. Zwischenschicht aus 1 g Gelatine.
3. Härtungsschicht aus 0,06 g Härtungsmittel E und 0,6 g Gelatine.
4. Weiße Pigmentschicht aus 18,3 g TiO₂ und 2,6 g Gelatine.
5. Beizschicht aus 2,7 g Verbindung D und 2,7 g Gelatine.
6. Härtungsschicht aus 0,9 g Härtungsmittel E.

55

Ein Streifen des Aufzeichnungsmaterials wurde durch eine Keilvorlage belichtet und anschließend für 5 min in einen Flüssigentwickler folgender Zusammensetzung eingetaucht. Der entwickelte Keil wurde dann bleichfixiert, gewässert und getrocknet. Als Ergebnis wurde eine gelbe Abbildung der Vorlage erhalten: Dmin 0,33, Dmax 1,49.

60

65

Entwicklerbad
 15 g KOH
 3 g KBr
 1 g 4-Methyl-4-hydroxymethylphenidon
 10 ml Benzylalkohol
 1 g Paraformaldehyd
 970 g H₂O

Bleichfixierbad
 45 g Fe-III-Na-EDTA
 15 g Na₄-EDTA
 0,1 g Mercaptotriazol
 10,5 g Na₂ CO₃ sicc.
 120 g Ammoniumthiosulfat
 8 g Na₂ SO₃ sicc.
 auf 1 l mit Wasser aufgefüllt.

Beispiel 2

Bei sonst gleicher Schichtanordnung wie in Beispiel 1 wurde Schicht 1 ersetzt durch ein grünsensibilisierte Emulsionsschicht aus einer iodidhaltigen Silberbromidemulsion (Silberauftrag 0,30 g), 0,56 g Gelatine und 0,29 g der einen Purpurfarbstoff freisetzenden Verbindung B.

Bei gleicher Verarbeitung wie in Beispiel 1 wurde eine positive, purpurfarbene Abbildung der Vorlage erhalten: D_{min} 0,37, D_{max} 1,47.

Beispiel 3

Bei sonst gleicher Schichtanordnung wie in Beispiel 1 wurde Schicht 1 durch eine rotsensibilisierte Emulsionsschicht aus einer iodidhaltigen Silberbromidemulsion (Silberauftrag 0,30 g) 0,56 g Gelatine und 0,29 g der einen Blaugrünfarbstoff abspaltenden Verbindung C ersetzt.

Bei gleicher Verarbeitung wie in Beispiel 1 wurde eine positive, blaugrüne Abbildung der Vorlage erhalten: D_{min} 0,14, D_{max} 2,01.

Beispiel 4

Auf einer transparenten Polyethylen-terephthalat-Unterlage wie in Beispiel 1 wurden folgende Schichten aufgetragen:

- 1 Blausensibilisierte Emulsionsschicht wie Schicht 1 in Beispiel 1.
- 2 Sperrschicht für oxidierten Hilfsentwickler aus 0,4 g 2-Acetyl-5-octadecylhydrochinon und 1 g Gelatine.
- 3 Grünsensibilisierte Emulsionsschicht wie Schicht 1 in Beispiel 2.
- 4 Sperrschicht für oxidierten Hilfsentwickler wie obige Schicht 2.
- 5 Rotsensibilisierte Emulsionsschicht wie Schicht 1 in Beispiel 3.
- 6 Härtungsschicht aus 0,12 g Härtungsmittel E und 0,6 g Gelatine.
- 7 Weiße Pigmentschicht wie Schicht 4 in Beispiel 1.
- 8 Beizschicht wie Schicht 5 in Beispiel 1.
- 9 Härtungsschicht wie Schicht 6 in Beispiel 1.

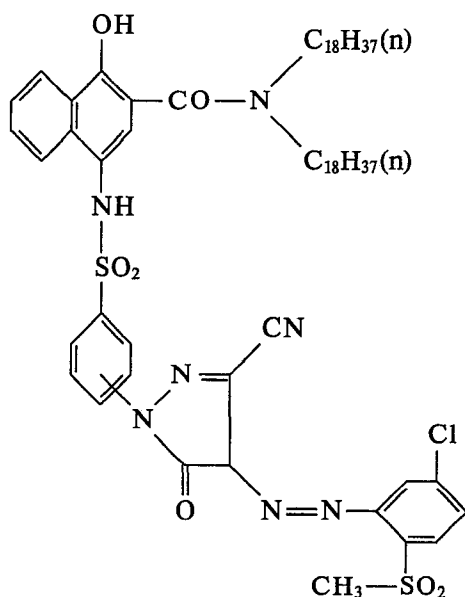
Ein Streifen dieses Aufzeichnungsmaterials wurde durch den transparenten Schichtträger belichtet, anschließend 10 min entwickelt, dann bleichfixiert und gewässert (Zusammensetzung von Entwicklerbad und Bleichfixierbad siehe Beispiel 1). Es wurde eine scharfe, positive Abbildung der Vorlage mit folgenden sensitometrischen Daten erhalten:

	B	G	R
D _{min}	1.24	0.66	0.52
D _{max}	1.84	1.92	2.02

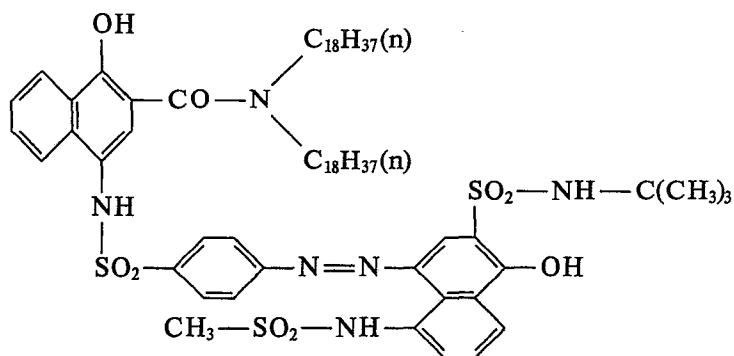
Des weiteren wurde je ein Streifen des Materials vom Format 11,4 cm × 7,5 cm, wiederum belichtet und anschließend einmal 10 min und zum anderen 1 h in je 250 ml Entwickler entwickelt. Die beiden Entwicklerproben wurden dann fotometrisch gegen eine noch nicht gebrauchte Entwicklerprobe ausgemessen. Es konnte auch nach einer Stunde Entwicklungszeit keinerlei Dichteanstieg über dem gesamten Meßbereich von 400–700 nm festgestellt werden. Dies zeigte, daß die freigesetzten Farbstoffe wirksam durch die übergeordnete Beizschicht abgefangen wurden.

Mit der oben beschriebenen Schichtanordnung lassen sich also auf einfache Weise fotografische Abbildungen als »retained image« herstellen. Durch die Einschließung des lichtempfindlichen Elements auf der einen Seite durch den Polyethylenterephthalaträger und auf der anderen Seite durch die Kombination aus lichtreflektierender opaker Schicht und Beizmittelschicht ist eine Entwicklung in allen Bädern möglich, ohne daß der Entwickler durch freigesetzte Farbstoffe kontaminiert wird. Die bildmäßig freigesetzten Farbstoffe werden durch die Übersichtung mit Beize quantitativ abgefangen.

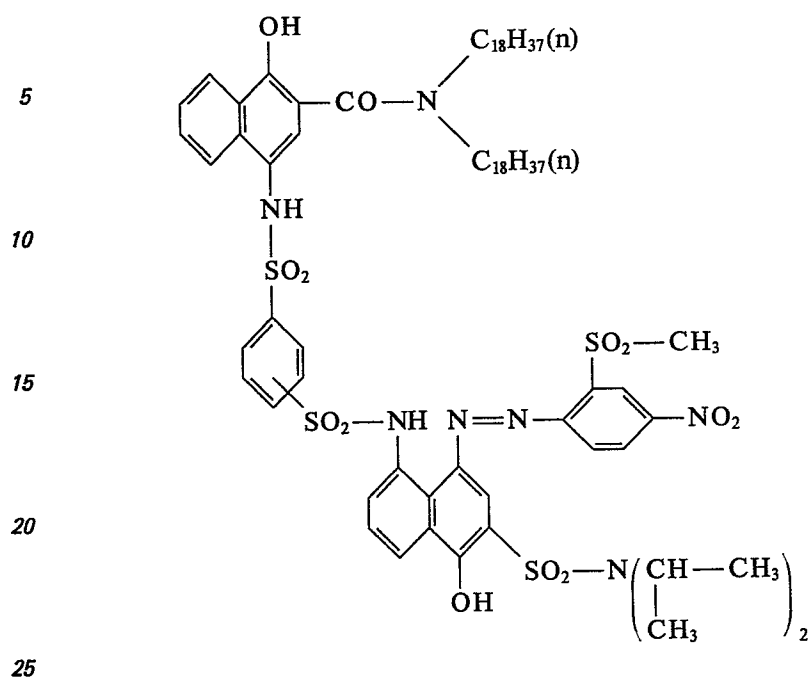
Verbindung A



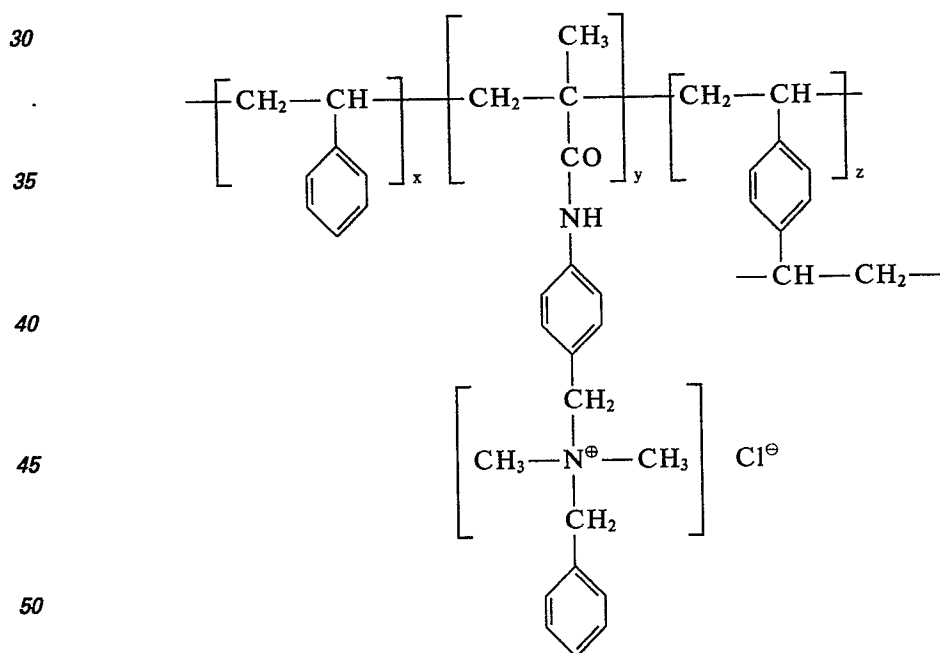
Verbindung B



Verbindung C



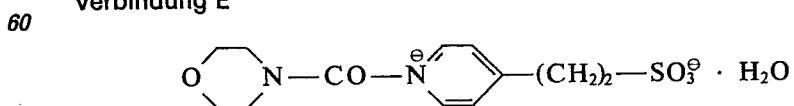
Verbindung D



55

$$\begin{array}{lcl} x & = & 49 \\ y & = & 49 \\ z & = & 2 \end{array}$$

Verbindung E



Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines durch einen transparenten Schichtträger sichtbaren farbigen Auf-
sichtsbildes, bei dem ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem transparenten Schicht-
träger, einem mindestens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und eine dieser
zugeordnete nichtdiffundierende farbgebende Verbindung umfassenden lichtempfindlichen Element,
einer lichtreflektierenden opaken Schicht und einer Beizmittelschicht bildmäßig belichtet und entwik-
kelt wird, gekennzeichnet durch die folgenden Merkmale:
- (1.) der transparente Schichtträger, das lichtempfindliche Element, die lichtreflektierende opake
Schicht und die Beizmittelschicht bilden in der angegebenen Abfolge einen untrennbaren Schicht-
verband;
- (2.) die nichtdiffundierende farbgebende Verbindung ist
- (2.1.) farbig oder zumindest befähigt, unter den Bedingungen der fotografischen Entwicklung
oder einer nachfolgenden Behandlung einen nichtdiffundierenden Bildfarbstoff zu bilden
und
- (2.2.) befähigt, als Folge der Entwicklung bildmäßig eine diffusionsfähige anionische Verbindung
freizusetzen, wodurch sie ihre Farbe oder Fähigkeit, einen Bildfarbstoff zu bilden, verliert;
- (3.) das Aufzeichnungsmaterial wird durch den transparenten Schichtträger bildmäßig belichtet;
- (4.) durch Behandeln mit einer alkalischen Entwicklungslösung oder -paste werden in dem lichtemp-
findlichen Element nebeneinander erzeugt:
- (4.1.) ein Silberbild,
- (4.2.) eine bildmäßige Verteilung der nichtdiffundierenden farbgebenden Verbindung oder eines
unter den Entwicklungsbedingungen daraus entstehenden Bildfarbstoffes sowie komple-
mentär hierzu
- (4.3.) eine bildmäßige Verteilung der aus der nichtdiffundierenden farbgebenden Verbindung
freigesetzten diffusionsfähigen anionischen Verbindung;
- letztere (4.3.) wird unter den Bedingungen der fotografischen Entwicklung durch Diffusion in die
Beizmittelschicht übertragen und dort festgelegt;
- (5.) das Silberbild (4.1.) und das nicht entwickelte Silberhalogenid werden durch Bleichen und Fixieren
entfernt;
- (6.) das Aufzeichnungsmaterial wird gegebenenfalls einer weiteren Behandlung unterworfen um die in
dem lichtempfindlichen Element in bildmäßiger Verteilung vorliegende nichtdiffundierende farb-
gebende Verbindung in einen Bildfarbstoff umzuwandeln..
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Aufzeichnungsmaterial
über der Beizmittelschicht eine weitere lichtreflektierende opake Schicht aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht diffundierende farbgebende
Verbindung die Farbe des erwünschten Farbbildes (Teilbildes) aufweist und als Folge der Entwicklung
bildmäßig einen diffusionsfähigen Farbstoff freisetzt und hierdurch entfärbt wird.

Claims

1. Process for the production of a coloured non-transparent image visible through a transparent layer
support, in which a colour photographic recording material comprising a transparent layer support, a
photosensitive element comprising at least one photosensitive silver halide emulsion layer and a non-
diffusing colour-providing compound associated therewith, a light-reflecting opaque layer and a mor-
dant layer, is exposed imagewise and developed, characterised by the following features:
- (1.) the transparent layer support, the photosensitive element, the light-reflecting opaque layer and the
mordant layer form, in the given order, an inseparable layer assembly;
- (2.) the non-diffusing colour-providing compound is
- (2.1.) coloured or at least capable of forming a non-diffusing image dye under the conditions of
photographic development or of a subsequent treatment and
- (2.2.) capable of releasing a diffusible anionic compound in an imagewise manner in consequence
of the development, whereby the compound loses its colour or capability of forming an
image dye;

- (3.) the recording material is exposed imagewise through the transparent layer support;
- (4.) by treatment with an alkaline developer solution or paste the following are produced adjacent to one another in the photosensitive element:

- (4.1.) a silver image,
- (4.2.) an imagewise distribution of the non-diffusing colour-providing compound or of an image dye formed therefrom under the development conditions and, complementarily thereto,
- (4.3.) an imagewise distribution of the diffusible anionic compound released from the non-diffusing colour-providing compound;

the latter (4.3.) is transferred by diffusion into the mordant layer under the conditions of photographic development and fixed thereon;

- (5.) the silver image (4.1.) and the undeveloped silver halide are removed by bleaching and fixing;
- (6.) the recording material is optionally subjected to a further treatment to convert the non-diffusing colour-providing compound present in imagewise distribution in the photosensitive element into an image dye.

2. Process according to Claim 1, characterised in that the recording material used has a further light-reflecting opaque layer over the mordant layer.

3. Process according to Claim 1, characterised in that the non-diffusing colour-providing compound has the colour of the required coloured image (component image) and, in consequence of development, releases a diffusible dye in an imagewise manner and is thereby decoloured.

Revendications

1. Procédé pour la production d'une image opaque en couleur visible à travers un support de couche transparent, dans lequel on expose suivant une image et on développe un matériau d'enregistrement photographique en couleur comportant un support de couches transparent, un élément sensible à la lumière comportant au moins une couche d'émulsion d'halogénure d'argent sensible à la lumière et un composé chromogène non diffusible associé à celle-ci, une couche opaque réfléchissant la lumière et une couche d'agent mordant, caractérisé par les points suivants:

- (1.) le support de couches transparent, l'élément sensible à la lumière, la couche opaque réfléchissant la lumière et la couche d'agent mordant forment, dans l'ordre indiqué, un assemblage de couches inséparables;
- (2.) le composé chromogène non diffusible est

- (2.1.) coloré ou au moins apte à former un colorant d'image non diffusible dans les conditions du développement photographique ou d'un traitement ultérieur; et
- (2.2.) apte à libérer suivant l'image par suite du développement un composé anionique diffusible, en perdant sa couleur ou son aptitude à former un colorant d'image;

(3.) le matériau d'enregistrement est exposé suivant l'image à travers le support de couches transparent;

(4.) par traitement avec une solution ou pâte de développement alcaline, il se forme simultanément dans l'élément sensible à la lumière;

- (4.1.) une image argentique;
- (4.2.) une distribution suivant l'image du composé chromogène non diffusible ou d'un colorant d'image formé à partir de celui-ci dans les conditions de développement ainsi que, de manière complémentaire à celle-ci;
- (4.3.) une distribution suivant l'image du composé anionique diffusible libéré à partir du composé chromogène non diffusible;

cette dernière (4.3.) est transférée et fixée dans la couche d'agent mordant par diffusion dans les conditions du développement photographique;

(5.) l'image argentique (4.1.) et l'halogénure d'argent non développé sont éliminés par blanchiment et fixage;

(6.) le matériau d'enregistrement est éventuellement soumis à un autre traitement afin de transformer en un colorant d'image le composé chromogène non diffusible présent en distribution suivant l'image dans l'élément sensible à la lumière.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau d'enregistrement utilisé présente sur la couche d'agent mordant une autre couche opaque réfléchissant la lumière.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le colorant chromogène non diffusible présente la couleur de l'image colorée souhaitée (image partielle) et libère suivant l'image par suite du développement un colorant diffusible et elle est ainsi décolorée.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65