

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **88810206.8**

51 Int. Cl.4: **G 03 C 5/52**
G 03 C 7/18

22 Anmeldetag: **28.03.88**

30 Priorität: **06.04.87 CH 1313/87**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.10.88 Patentblatt 88/41

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

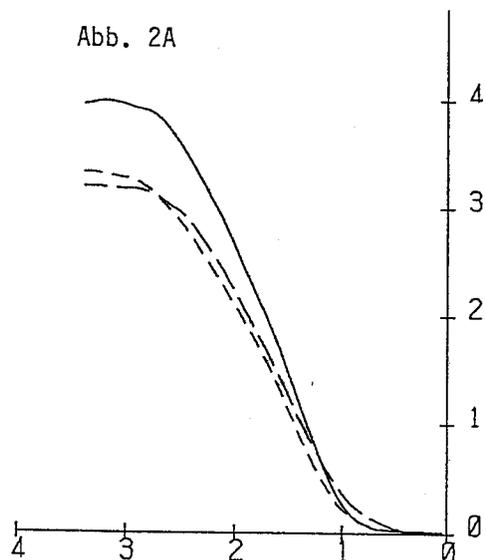
71 Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

72 Erfinder: **Fürholz, Urs Josef, Dr.**
Rte.de Pfaffenwil 18
Ch-1723 Marly (CH)

54 Verfahren zur Herstellung maskierter positiver Farbbilder nach dem Silberfarbbleichverfahren.

57 Verfahren zur Herstellung maskierter positiver Farbbilder nach dem Silberfarbbleichverfahren unter Verwendung einer Entwicklerlösung, die 0,3 bis 1,0 Mol/l eines Bromids enthält.

Abb. 2A



Beschreibung**Verfahren zur Herstellung maskierter positiver Farbbilder nach dem Silberfarbbleichverfahren.**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung maskierter positiver Farbbilder nach dem Silberfarbbleichverfahren.

5 Aus der DE-A-25 47 720 ist bereits ein solches Verfahren bekannt. Dieses Verfahren beruht darauf, dass man in einem Silberfarbbleichmaterial mit mehreren in verschiedenen Spektralbereichen absorbierenden Farbschichten einer oder mehreren dieser Farbschichten, deren Hauptfarbdichte einer in einer anderen Schicht zu korrigierenden Nebenabsorption entspricht, eine jodidfreie oder jodidarme Silberhalogenidemulsion zuordnet und in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft eine Schicht mit kolloidalen, für die physikalische Silberentwicklung geeigneten Keimen anordnet, während gleichzeitig denjenigen Farbschichten, deren unerwünschte Nebenabsorption zu maskieren ist, jodidhaltige Silberhalogenidemulsionen zugeordnet werden. Wird ein solches System nach entsprechender bildmässiger Belichtung mit einem Entwickler behandelt, welcher einen Silberhalogenidkomplexbildner enthält, so findet in der keimhaltigen, zur ersterwähnten Schicht benachbarten Schicht durch physikalische Entwicklung eine Anreicherung von Silber statt, die in der folgenden Verarbeitungsstufe der Farbbleichung durch den in den DE-A-2 036 918, 2 132 836 und 2 132 835 beschriebenen Fernbleicheffekt in der benachbarten Farbschicht eine zusätzliche Farbbleichung verursacht. Bei gleichzeitiger Anbelichtung der jodidhaltigen, den andern Farbschichten zugeordneten Emulsionen, findet während der Silberentwicklung eine Abspaltung und Wanderung von Jodidionen statt. Diese hemmen in an sich bekannter Weise die physikalische Entwicklung in der Keimschicht und bilden dort ein zu dem in den jodidhaltigen Emulsionsschichten entstehenden negativen Bildern gegenläufiges Maskenbild. In der genannten DE-A-2 547 720 ist ausführlich beschrieben worden, wie dieses von mehreren Schichten gesteuerte Maskenbild zur Erzeugung einer Reihe von verschiedenen Maskiereffekten ausgenützt, und wie das Verfahren zur Herstellung von Bildern mit verbesserter Farbwiedergabe benützt werden kann.

25 Dieses Verfahren lässt sich nach der in der DE-A-2 831 814 gegebenen Lehre noch weiter verbessern, indem man der Schicht, welche die kolloidalen Keime enthält, noch eine relativ unempfindliche, jodidfreie Silberhalogenidemulsion und gegebenenfalls einen Entwicklungsinhibitor zufügt.

Es wurde schon erwähnt, dass die Entwicklungsstufe in den genannten Verfahren die Anwesenheit von Silberkomplexbildnern erfordert. Als Beispiele solcher Komplexbildner werden Salze der Rhodanwasserstoffsäure und vor allem der Thioschwefelsäure, insbesondere Natriumthiosulfat, beschrieben.

30 Entwicklerlösungen, die solche Komplexbildner enthalten, haben jedoch den Nachteil, dass die sich während der Entwicklung der belichteten Materialien darin anreichernden löslichen Silberkomplexe unter den herrschenden reduzierenden Bedingungen nicht beständig sind. Diese Silberkomplexe werden allmählich zu metallischem Silber reduziert, das sich in Form eines störenden Silberschlammes abscheidet. Dieser Silberschlamm kann an den zu entwickelnden photographischen Materialien haften und darin Flecken erzeugen oder sich an Teilen der Entwicklungsanlage absetzen, was besonders bei kontinuierlich arbeitenden Anlagen von grossem Nachteil ist.

40 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, den in den Verfahren gemäss DE-A-2 547 720 und 2 831 814 beschriebenen Entwicklungsschritt so zu modifizieren, dass die Bildung des Silberschlammes in der Entwicklerlösung unterbleibt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass in der Entwicklerlösung Bromide in hoher Konzentration als Silberkomplexbildner verwendet werden.

45 Es ist sehr überraschend, dass hohe Konzentrationen von Bromid in Entwicklerlösungen zu guten Resultaten führen. Bisher musste man nämlich z.B. nach P. Glafkides, Photographic Chemistry, Vol. 1, Seite 60, 1958, Fountain Press, davon ausgehen, dass schon Konzentrationen von über 2 g Kaliumbromid pro Liter Entwicklerlösung merkliche Entwicklungsverzögerungen verursachen können, während gleichzeitig die Empfindlichkeit der zu entwickelnden Emulsion sinkt und der Kontrast steigt. Diese Veränderungen, sowohl in der Entwicklerlösung als auch in der behandelten Emulsion, sind natürlich unerwünscht. Nach L.F.A. Mason, in Photographic Processing Chemistry, Seite 37, Focal Press, 1975, liegt die übliche Menge an Kaliumbromid in einer Entwicklerlösung zwischen 1 und 15 g/l, d.h. in der Grössenordnung von etwa 0,01 bis 0,1 Mol/l, während in den Verfahren gemäss DE-A-2 547 720 und 2 831 814 die Entwicklung jeweils in Gegenwart von nur 2 g/l Kaliumbromid (0,016 Mol) durchgeführt wird.

50 Völlig unerwartet wurde nun jedoch gefunden, dass entgegen der in diesem Stand der Technik gegebenen Lehren auch weitaus höhere Konzentrationen bis zu 1 Mol/l Bromid in Entwicklerlösungen verwendet werden können. Dadurch erhält man auf überraschend einfache Weise stabile Entwicklerlösungen, in denen sich auch nach längerem Gebrauch praktisch keine Silberablagerungen bilden.

Im Vergleich zu den nach den Verfahren gemäss DE-A-2 547 720 und 2 831 814 hergestellten Farbbildern zeigen solche, die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt werden, keinerlei Qualitätsunterschiede. Der Maskiereffekt ist in allen Fällen gleich gut.

60 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung maskierter positiver Farbbilder nach dem Silberfarbbleichverfahren durch Belichtung, Entwicklung, Farbbleichung, Silberbleichung und Fixierung und unter Verwendung eines photographischen Materials, welches in mindestens zwei Schichten je einen bildmässig bleichbaren Farbstoff enthält, dessen Absorptionsmaximum je einer der drei

Hauptfarben Rot, Grün und Blau entspricht, wobei jedem Farbstoff eine in einem bestimmten Spektralgebiet empfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht zugeordnet ist, und in diesem Material

(a) dem Farbstoff, dessen unerwünschte Nebenfarbdichte kompensiert werden soll, eine mindestens teilweise aus Silberjodid bestehende Silberhalogenidemulsionsschicht zugeordnet ist,

(b) in einer weiteren Schicht, mindestens ein zweiter Farbstoff, dessen Hauptfarbdichte einer zu kompensierenden Nebenfarbdichte des ersten Farbstoffes entspricht, und eine von Jodidionen freie Silberhalogenidemulsion vorhanden sind,

(c) eine weitere Schicht, welche der Schicht (b) benachbart ist, kolloidale Keime, die befähigt sind, aus löslichen Silberkomplexen metallisches Silber abzuscheiden, gegebenenfalls eine unempfindliche, nicht spektral sensibilisierte jodidfreie Silberhalogenidemulsion und gegebenenfalls einen Entwicklungsinhibitor aufweist, und

(d) zwischen den Schichten (a) und (c) sich eine Trennschicht befindet, und wobei die Entwicklerlösung, mit der das Material behandelt wird, einen Komplexbildner enthält, welcher wasserlösliche und diffusionsfähige Silberkomplexe zu erzeugen vermag, dadurch gekennzeichnet, dass die Entwicklerlösung als Komplexbildner 0,3 bis 1,0 Mol/l eines Bromids enthält.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner die im erfindungsgemässen Verfahren verwendbare Entwicklerlösung, die 0,3 bis 1,0 Mol/l eines Bromids enthält.

Unter einer Substanz, die einer anderen zugeordnet ist, sind hier solche zu verstehen, die der gleichen Schicht oder zwei benachbarten Schichten eines photographischen Silberfarbbleichmaterials angehören und miteinander in Wechselwirkung treten können.

Nach dem beschriebenen Verfahren können eine Reihe verschiedener Maskiereffekte erzielt werden. Je nach der Anordnung der Schichten im gesamten Schichtpaket ist es dabei möglich, dass von einem Bildfarbstoff eine oder zwei Nebenfarbdichten kompensiert werden oder auch, dass von zwei Bildfarbstoffen je eine Nebenfarbdichte kompensiert wird.

Darüber hinaus sind z.B. solche Schichtanordnungen möglich, bei denen zwei jodidfreie und eine jodidhaltige Emulsionsschicht mit nur einer Keimschicht so kombiniert sind, dass von je einer Farbschicht nur je eine Nebenfarbdichte kompensiert wird.

Vorzugsweise fällt die spektrale Empfindlichkeit der Silberhalogenidemulsionen mit dem Hauptabsorptionsmaximum des Bildfarbstoffs, dem sie zugeordnet sind, zusammen.

Der allgemeine Fall ist der, bei welchem sich der Farbstoff und die zugeordnete, in der Komplementärfarbe der Grundfarbe sensibilisierte Emulsion in derselben Schicht befinden. Diese zusammengehörigen Komponenten können sich jedoch auch mindestens teilweise in einer an die Farbstoffschicht angrenzenden Schicht befinden.

In diesen Schichten ist dann von den beiden Komponenten Bildfarbstoff und sensibilisierte Silberhalogenidemulsion die eine nicht oder nur teilweise vorhanden. Solche Schichtanordnungen sind z.B. in den DE-A-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. Eine Einschränkung ergibt sich dabei allerdings für die Schicht, welche denjenigen Farbstoff enthält, dessen Hauptfarbdichte einer zu maskierenden Nebenfarbdichte entspricht, wie schon aus der obenstehenden Umschreibung des Materials ersichtlich ist: Die zu diesem Farbstoff gehörende jodidfreie Silberhalogenidemulsion muss in der Schicht selber, d.h. möglichst nahe beim zugehörigen Farbstoff, angeordnet werden. Es ist jedoch möglich, diesem letzteren Farbstoff in einer benachbarten Schicht noch eine zusätzliche Emulsionsschicht zuzuordnen, die sich in diesem Fall auf der der keimhaltigen Schicht entgegengesetzten Seite der Farbstoffschicht befinden muss.

Diese zusätzliche Emulsionsschicht ist dabei vorzugsweise ebenfalls jodidfrei oder kann, falls gewünscht, auch eine geringe Menge Jodidionen enthalten, wodurch die Stärke des angestrebten Maskiereffekts gesteuert werden kann. Ausserdem ist es möglich, für die den einzelnen Farbstoffschichten zugeordneten Emulsionen auch andere spektrale Empfindlichkeiten als diejenigen in der jeweiligen Komplementärfarbe zu wählen. Solche, für den Aufbau von sogenannten Falschfarbenfilmen geeignete Varianten sind z.B. in der DE-A-2 132 835 beschrieben worden.

Silberfarbbleichmaterialien für die Wiedergabe farbiger Vorlagen sind im allgemeinen trichromatisch und enthalten drei Farbschichten, je eine in den substraktiven 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.

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 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. Die jodidfreien Silberhalogenidemulsionen der Keimschicht sind nicht sensibilisiert.

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.

5 Als kolloidale Keime zur Abscheidung von metallischem Silber aus Silberkomplexverbindungen eignen sich z.B. kolloidale Hydrosole aus Edelmetallen wie Gold, Silber oder Palladium, ferner auch Metallsulfide wie Nickel- oder Silbersulfid. Da diese Keime nur in sehr geringer Menge, z.B. 1 mg bis 200 mg je m², eingebracht werden müssen, ist im allgemeinen keine Störung durch Lichtabsorption oder -streuung zu befürchten. Man bringt jedoch vorzugsweise solche Keime in die Schicht ein, welche sich später, z.B. während des

10 Verarbeitungsprozesses, wieder entfernen lassen. Hierzu eignet sich in besonderem Mass ein Hydrosol aus kolloidalem Silber, welches im Silberbleichprozess mühelos wieder aus dem Material entfernt werden kann. Insbesondere eignet sich das gelbe Silberhydrosol, welches direkt unterhalb der gelben Farbstoffschicht in eine zur Absorption der blauen Strahlung bestimmte Gelbfilterschicht eingebaut werden kann.

Falls sich an den Keimen während der Entwicklung in Gegenwart eines Silberkomplexbildners metallisches Silber abscheidet, muss dafür gesorgt werden, dass bei der nachfolgenden Farbbleichung dieses metallische Silber nur in der gewünschten Richtung wirkt, d.h. auf die Farbschicht, in welcher sich der Farbstoff zusammen mit der vorzugsweise jodidfreien Silberhalogenidemulsion befindet. Es ist deshalb notwendig, gegenüber den weiteren Farbschichten, deren Nebenfarbdichte maskiert werden soll, und denen eine jodidhaltige Silberhalogenidemulsion zugeordnet ist, eine Sperr- oder Trennschicht anzuordnen. Eine solche

15 Trennschicht besteht im allgemeinen aus reinem Bindemittel, z.B. Gelatine, und enthält weder Farbstoff noch Silberhalogenidemulsion. Falls es für den Gesamtschichtaufbau günstig ist, kann aber gegebenenfalls auch z.B. 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. wasserlösliche Kolloide oder auch wasserunlösliche Dispersionspolymerisate

20 enthalten, ferner die für den Aufbau photographischer Schichten üblichen Zusätze wie Weichmacher, Netzmittel, Lichtschutzmittel, Filterfarbstoffe oder Härtungsmittel.

Als Entwicklungsinhibitoren eignen sich die als Antischeiermittel bekannten schwefelhaltigen Verbindungen aus einer der folgenden Klassen: Aliphatische Schwefelverbindungen, Mercaptothiazoliumsalze, Mercaptotriazoliumsalze, Mercaptotetraazaindene, Mercaptotetrazole und gegebenenfalls weitere Verbindungen deren Silbersalze eine Löslichkeit zwischen derjenigen des Silberbromids und des Silbersulfids aufweisen. Diese Entwicklungsinhibitoren sind durch Adsorption diffusionsfest an den Teilchen der

25 nichtsensibilisierten, jodidfreien Silberhalogenidemulsion der Schicht (c) gebunden.

Insbesondere eignen sich die folgenden Verbindungen als Stabilisierungsmittel: Cystein, 2-Mercaptobenzthiazol, N-methylmercaptotriazol, Phenylmercaptotetrazol, wobei letzteres bevorzugt ist.

35 Als unempfindliche Emulsion, die sich in der Keimschicht befindet, kann eine feinkörnige, aus Silberchlorid, Silberbromid oder Silberchlorobromid bestehende Emulsion verwendet werden, die im allgemeinen nicht spektral sensibilisiert und so unempfindlich ist, dass bei einer Belichtung, unter welcher die lichtempfindlichen Emulsionen der übrigen Schichten bis zur Sättigung belichtet sind, keine entwickelbaren Körner entstehen, die die Bildherstellung stören könnten.

40 Wird eine Silberchlorobromidemulsion verwendet, so beträgt der Anteil an Silberchlorid etwa 10-90 Mol-%, vorzugsweise 30-70 Mol-%, ferner soll die Emulsion vorzugsweise jodidfrei sein.

Der mittlere Korndurchmesser beträgt im allgemeinen ungefähr 0,05 μm bis 1,2 μm , vorzugsweise 0,4 μm bis 0,8 μm .

45 Die belichteten Silberhalogenidschichten werden, wie schon erwähnt, in Gegenwart von Bromid als Silberkomplexbildner entwickelt, d.h. eines Anions, welches imstande ist, mit Silberionen wasserlösliche, diffusionsfähige Komplexe zu bilden. Ein Liter Entwicklerlösung soll zwischen 0,3 und 1,0 Mol eines Bromids, vorzugsweise eines anorganischen Bromids wie z.B. Natrium-, Kalium- und Ammoniumbromid, enthalten, wobei die optimale Menge je nach der Beschaffenheit des Materials, der Temperatur des Entwicklungsbades und der gewünschten Einwirkungsdauer innerhalb der angegebenen Grenzen schwanken kann.

50 Ein besonders günstiger Konzentrationsbereich liegt zwischen 0,50 und 0,75 Mol/l. Vorzugsweise wird Kaliumbromid verwendet.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken.

Beispiel 1:

55 Ein für die Herstellung von positiven Aufsichtskopien von einer positiven Vorlage geeignetes Material für das Silberfarbbleichverfahren wird in folgender Weise hergestellt:

Auf einen weissopaken Schichtträger werden die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen:

- 60 1. eine Cyanschicht, die 0,155 g/m² des Cyanfarbstoffs der Formel

Die Temperatur der Verarbeitungsbäder beträgt 30°C.

Das Entwicklerbad enthält pro Liter Lösung folgender Komponenten:

Aethylendiamintetraessigsäure-Natriumsalz 4,0 g

Kaliumsulfid 19,9 g

5 Natriumsulfid 38,0 g

Lithiumsulfid 0,6 g

Hydrochinon 8,0 g

Phenidon Z 0,5 g

Kaliumkarbonat 19,5 g

10 Kaliumbikarbonat 13,3 g

Benzotriazol 1,0 g

Kaliumbromid 40,0 g (0,33 m)

Das Bleichbad weist pro Liter Lösung folgende Zusammensetzung auf:

Schwefelsäure (100 %) 41,8 g

15 m-Nitrobenzolsulfonsäure-Natriumsalz 7,5 g

Kaliumjodid 9,0 g

2,3,4-Trimethylchinoxalin 1,1 g

Bis-cyanoäthyl-sulfoäthyl-phosphin, Kaliumsalz 2,9 g

Das Fixierbad enthält pro Liter Lösung:

20 Ammoniumthiosulfat 200,0 g

Ammoniumbisulfid 6,9 g

Ammoniumsulfid 17,9 g

Die Farbdichten der erhaltenen vier Keile (Blau-, Grün-, Rot- und Graukeil) werden mit einem Densitometer ausgemessen und daraus die analytischen Farbdichten der drei Farbkanäle Cyan (C) Magenta (M) und Gelb (Y) berechnet. In den Abbildungen 1A bis 1D sind die so erhaltenen Farbdichtekurven der verschiedenen Keile aufgezeichnet, wobei auf der Abszisse die Dichte des aufbelichteten Graukeiles, auf der Ordinate die Farbdichten in "Unity neutral normalized analytical densities" (UNNAD), vgl. A.J.Sant, Phot.Sci.Eng. 14.356 (1970), angegeben sind.

30 Der Maskiereffekt kann als Differenz zwischen der Empfindlichkeit der Gelbschicht bei Graubelichtung (Blau + Grün + Rot) und der Empfindlichkeit der Gelbschicht bei Blaubelichtung allein ausgedrückt werden. Er beträgt 0,13 log. Einheiten bei UNNAD 0,4.

Verarbeitet man das gleiche Material in einem Entwickler der kein Kaliumbromid enthält, so erhält man die Kurven der Abbildungen 2A bis 2D. Es ist kein Maskiereffekt vorhanden. Die Empfindlichkeit der Gelbschicht bei Blaubelichtung ist sogar 0,09 log. Einheiten unempfindlicher (bei UNNAD 0,4) als die Empfindlichkeit bei Graubelichtung.

Beispiel 2:

40 Das Material gemäss Beispiel 1 wird wie dort beschrieben belichtet und verarbeitet, mit der Ausnahme, dass die Entwicklerlösung 60 g Kaliumbromid pro Liter (0,50 m/l) enthält. Die Differenz zwischen der Empfindlichkeit der Gelbschicht bei Graubelichtung und der Empfindlichkeit der Gelbschicht bei Blaubelichtung allein beträgt 0,24 log. Einheiten bei UNNAD 0,4.

Beispiel 3:

45 Das Material gemäss Beispiel 1 wird wie dort beschrieben belichtet und verarbeitet, mit der Ausnahme, dass die Entwicklerlösung 80 g Kaliumbromid pro Liter (0,67 m/l) enthält. Die Differenz zwischen der Empfindlichkeit der Gelbschicht bei Graubelichtung und der Empfindlichkeit der Gelbschicht bei Blaubelichtung allein beträgt 0,31 log. Einheiten bei UNNAD 0,4.

Beispiel 4:

50 Das Material gemäss Beispiel 1 wird wie dort beschrieben belichtet und verarbeitet, mit der Ausnahme, dass die Entwicklerlösung 100 g Kaliumbromid pro Liter (0,84 m/l) enthält. Die Differenz zwischen der Empfindlichkeit der Gelbschicht bei Graubelichtung und der Empfindlichkeit der Gelbschicht bei Blaubelichtung allein beträgt 0,25 log. Einheiten bei UNNAD 0,4.

Beispiel 5:

55 Wird das Material gemäss Beispiel 1 mit den Entwicklerlösungen behandelt, die in DE-A-2 547 720 und 2 831 814 beschrieben sind und zusätzlich 2,0 g/l Kaliumbromid enthalten, so erhält man zwar einen gleich starken Maskiereffekt wie in Beispiel 3, muss aber alle mit der Silberschlammabildung verbundenen Nachteile in Kauf nehmen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung maskierter positiver Farbbilder nach dem Silberfarbbleichverfahren durch Belichtung, Entwicklung, Farbbleichung, Silberbleichung und Fixierung und unter Verwendung eines photographischen Materials, welches in mindestens zwei Schichten je einen bildmässig bleichbaren Farbstoff enthält, dessen Absorptionsmaximum je einer der drei Hauptfarben Rot, Grün und Blau entspricht, wobei jedem Farbstoff eine in einem bestimmten Spektralgebiet empfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht zugeordnet ist, und in diesem Material
- a) dem Farbstoff, dessen unerwünschte Nebenfarbdichte kompensiert werden soll, eine mindestens teilweise aus Silberjodid bestehende Silberhalogenidemulsionsschicht zugeordnet ist,
- b) in einer weiteren Schicht, mindestens ein zweiter Farbstoff, dessen Hauptfarbdichte einer zu kompensierenden Nebenfarbdichte des ersten Farbstoffes entspricht, und eine von Jodidionen freie Silberhalogenidemulsion vorhanden sind,
- c) eine weitere Schicht, welche der Schicht (b) benachbart ist, kolloidale Keime, die befähigt sind, aus löslichen Silberkomplexen metallisches Silber abzuscheiden, gegebenenfalls eine unempfindliche, nicht spektral sensibilisierte jodidfreie Silberhalogenidemulsion und gegebenenfalls einen Entwicklungsinhibitor aufweist, und
- d) sich zwischen den Schichten (a) und (c) eine Trennschicht befindet, und wobei die Entwicklerlösung, mit der das Material behandelt wird, einen Komplexbildner enthält, welcher wasserlösliche und diffusionsfähige Silberkomplexe zu erzeugen vermag, dadurch gekennzeichnet, dass die Entwicklerlösung als Komplexbildner 0,3 bis 1,0 Mol/l eines Bromids enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die spektrale Empfindlichkeit der Silberhalogenidemulsionen mit dem Hauptabsorptionsmaximum des Bildfarbstoffs, dem sie zugeordnet sind, zusammenfällt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein trichromatisches Material verwendet wird, das in je einer Schicht als Bildfarbstoff einen Blaugrün-, einen Purpur- und einen Gelbfarbstoff enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die den einzelnen Bildfarbstoffen zugeordneten Silberhalogenidemulsionen sich in derselben Schicht wie die zugehörigen Bildfarbstoffe oder sich mindestens teilweise in einer an die Farbstoffschicht angrenzenden Schicht befinden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass von einem Bildfarbstoff eines Mehrschichtenmaterials eine oder zwei Nebenfarbdichten kompensiert werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass von zwei Bildfarbstoffen eines Mehrschichtenmaterials je eine Nebenfarbdichte kompensiert wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die silberjodidhaltige Emulsionsschicht 0,1 bis 10 Mol.-% Silberjodid enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Abscheidung von metallischem Silber befähigten Keime aus kolloidalem Silber bestehen.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Entwicklerlösung zwischen 0,3 und 1,0 Mol/l Kalium-, Natrium- oder Ammoniumbromid verwendet werden.
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass in der Entwicklerlösung zwischen 0,50 und 0,75 Mol/l Kalium-, Natrium- oder Ammoniumbromid verwendet werden.
11. Zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 9 geeignete Entwicklerlösung, die 0,3 bis 1,0 Mol/l eines Bromids enthält.

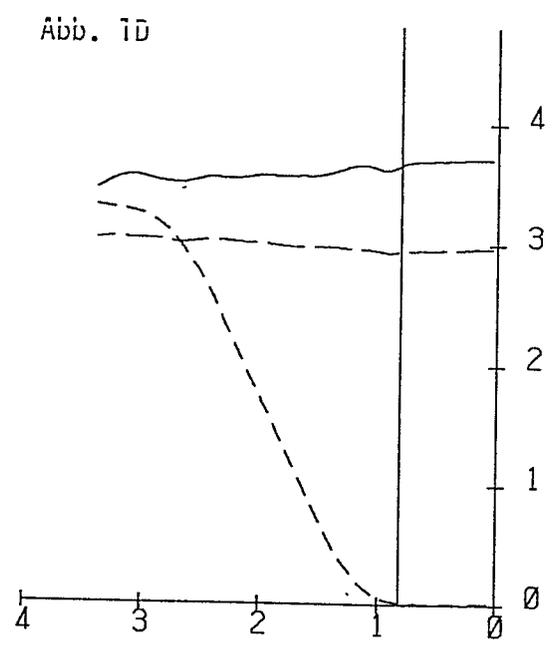
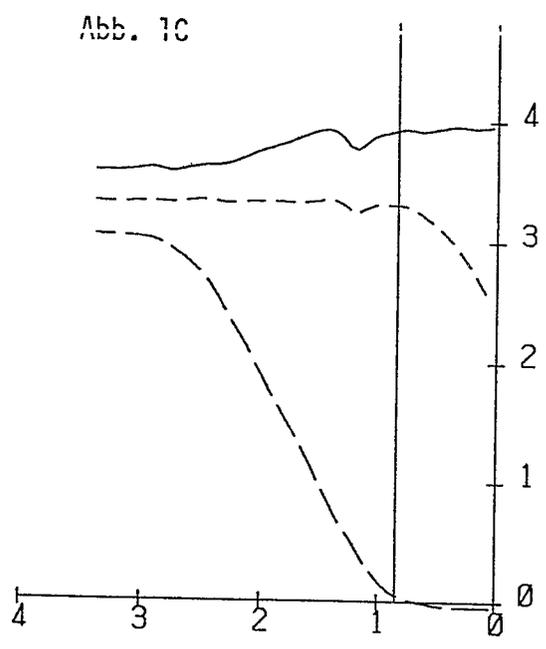
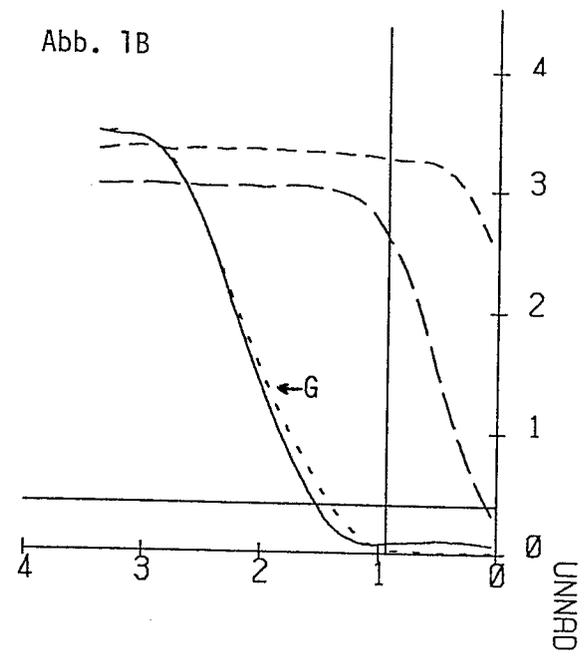
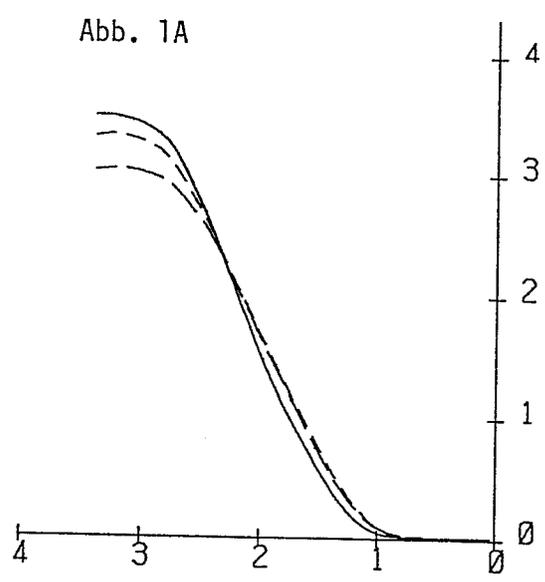
45

50

55

60

65



Y _____ VORLAGENDICHTE
 M ----- C - - - - -

- Abb. 1A: Graukeil
- Abb. 1B: Blaukeil (G entspricht der Y-Kurve des Graukeils aus Abb. 1A)
- Abb. 1C: Grünkeil
- Abb. 1D: Rotkeil

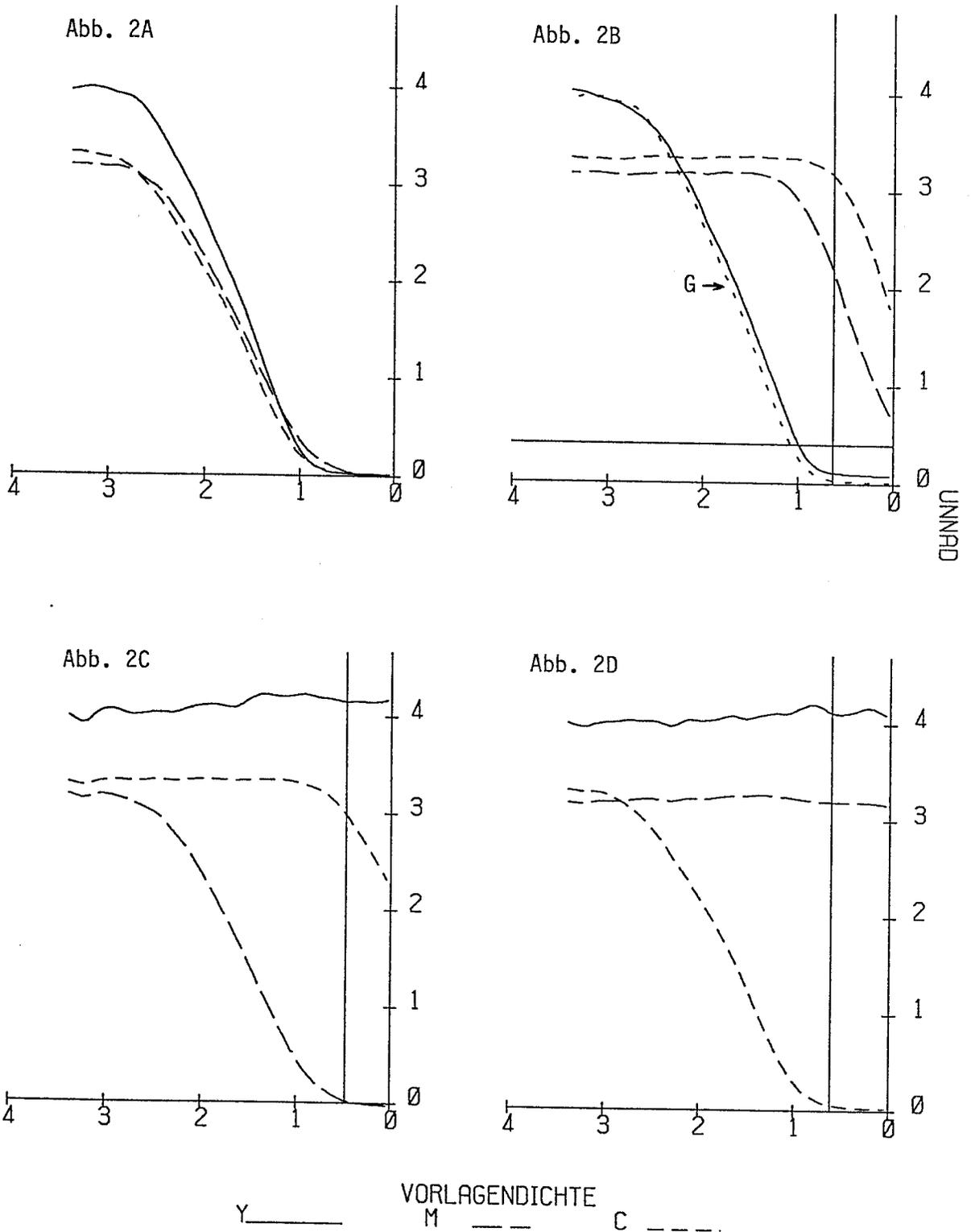


Abb. 2A: Graukeil

Abb. 2B: Blaukeil (G entspricht der Y-Kurve des Graukeiles aus Abb. 2A)

Abb. 2C: Grünkeil

Abb. 2D: Rotkeil