



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

644 214

⑮ Gesuchsnummer: 1887/79

⑳ Anmeldungsdatum: 26.02.1979

③① Priorität(en):
28.02.1978 GB 7789/78
13.10.1978 GB 40401/78
30.10.1978 GB 42414/78
20.11.1978 GB 45305/78

②④ Patent erteilt: 13.07.1984

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 13.07.1984

⑦③ Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

⑦② Erfinder:
Leslie Frederick Alfred Mason, Great
Warley/Brentwood/Essex (GB)
Dr. Rainer Kitzing, Ingatestone/Essex (GB)
Brian Ronald David Whitear,
Hutton/Brentwood/Essex (GB)
William Edward Long, Brentwood/Essex (GB)
Glenn Peter Wood, Brentwood/Essex (GB)
David Laurence Roy Reeves, Brentwood/Essex
(GB)

⑤④ Verfahren zur Erzeugung photographischer Abbildungen nach dem Farbdiffusionsübertragungsverfahren und dafür geeignetes photographisches Material.

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein photographisches Farbdiffusionsübertragungsverfahren, welches mit bildweiser Freisetzung eines Farbstoffs arbeitet, sowie das dazu geeignete photographische Material.

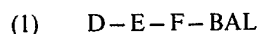
Der Farbstoff diffundiert in eine Empfangsschicht und wird dort zu einem Farbstoffbild gebeizt. Die Farbstoffe werden durch reduktive Spaltung aus einer Verbindung der Formel D-E-F-BAL freigesetzt.

D bedeutet eine den Rest eines diffundierbaren Farbstoffs enthaltende Gruppe, BAL ist eine Ballastgruppe, welche die sie enthaltende Verbindung mit der Schicht, in der sie vorliegt, substantiv macht, D und E sind durch eine beliebige chemische Bindung verknüpft und E und F stellen ein Einfach- oder Doppelbindungssystem dar, welches D mit BAL verbindet und bei einem pH-Wert von unter 3 ein gegen eine Standardwasserstoffelektrode gemessenes Reduktionspotential über -200 mV besitzt, wobei diese Bindung bei einem pH-Wert von unter 3 durch ein bei diesen Bedingungen wirksames Reduktionsmittel reduktiv spaltbar ist.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von photographischen Abbildungen unter Verwendung von Silberhalogenidematerial, dadurch gekennzeichnet, dass man stufenweise:

a) ein photographisches Material bildweise belichtet, welches zumindest während der Silberhalogenidentwicklungsstufe in dieser Reihenfolge mindestens eine Silberhalogenidemulsionsschicht, eine Farbstoffbeizschicht sowie einen Träger enthält, und der Silberhalogenidemulsionsschicht eine Verbindung der allgemeinen Formel



worin D eine den Rest eines diffundierbaren Farbstoffs enthaltende Gruppe und BAL eine Ballastgruppe bedeutet, zugeordnet ist, wobei D und E durch eine beliebige chemische Bindung verknüpft sind und E und F ein Einfach- oder Doppelbindungssystem darstellen, welches D mit BAL verbindet und bei einem pH-Wert von unter 3 ein gegen eine Standardwasserstoffelektrode gemessenes Reduktionspotential über -200 mV besitzt, und wobei diese Bindung bei einem pH-Wert von unter 3 durch ein bei diesen Bedingungen wirksames Reduktionsmittel reaktiv spaltbar ist,

b) das belichtete Material verarbeitet, um das latente Bild in der (den) Silberhalogenidemulsionsschicht(en) zu entwickeln,

c) und gleichzeitig oder anschliessend eine bildweise Verteilung eines Reduktionsmittels in einem wässrigen sauren Medium mit einem pH-Wert von unter 3 hervorruft und die E-F-Bindung der Verbindung der Formel (1) unter bildweiser Freisetzung eines diffundierbaren Farbstoffs reaktiv spaltet,

d) den diffundierbaren Farbstoff in die Farbstoffbeizschicht diffundieren lässt oder zur Diffusion bringt

e) und dort den Farbstoff unter Entstehung eines Farbstoffbildes mit einem Absorptionsmaximum im Bereich von $300-800$ nm beizt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man stufenweise

a) ein photographisches Material gemäss Anspruch 1 bildweise belichtet,

b) das belichtete Material mit einer Schwarzweiss-silberhalogenidentwicklerlösung verarbeitet, um das latente Bild in der bzw. den Silberhalogenidemulsionsschicht(en) zu entwickeln,

c) das Material in einer Silberfarbbleichlösung bei einem pH-Wert von unter 3 in Gegenwart eines Silberfarbbleichkatalysators verarbeitet, wodurch der Silberfarbbleichkatalysator an den Silberbildstellen reduziert und zu einem Reduktionsmittel wird, und den reduzierten Katalysator an den latenten Bildstellen die E-F-Bindungen der Verbindung der Formel (1) unter Freisetzung eines diffundierbaren Farbstoffs spalten lässt oder diese zur Spaltung bringt,

d) den diffundierbaren Farbstoff in die Farbstoffbeizschicht diffundieren lässt oder zur Diffusion bringt

e) und dort den Farbstoff unter Entstehung eines Farbstoffbildes mit einem Absorptionsmaximum im Bereich von $300-800$ nm beizt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man stufenweise:

a) ein photographisches Material wie in Anspruch 1 definiert bildweise belichtet,

b) das belichtete photographische Material mit einem wässrigen sauren Verarbeitungsbad behandelt, um in der bzw. den Silberhalogenidemulsionsschicht(en) eine Lösung oder Dispersion einer Redev-Verbindung zu erzeugen, um dadurch das latente Silberbild in der bzw. den Silberhalogenidemulsionsschicht(en) zu entwickeln, sowie

c) an den Stellen ohne latentes Bild die Redev-Verbindung die E-F-Bindungen der Verbindung der Formel (1) unter Freisetzung eines diffundierbaren Farbstoffs spalten lässt oder diese zur Spaltung bringt,

d) den diffundierbaren Farbstoff in die Farbstoffbeizschicht diffundieren lässt oder zur Diffusion bringt

e) und dort den Farbstoff unter Entstehung eines Farbstoffbildes mit einem Absorptionsmaximum im Bereich von $300-800$ nm beizt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Redev-Verbindung ein Metallion vorliegt, welches in wässriger saurer Lösung als Entwickler für ein latentes Silberbild wirken kann.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Redev-Verbindung in inaktiver Form vorliegt und deren Lösung oder Dispersion unmittelbar vor oder während der Aufbringung der Lösung oder Dispersion auf das belichtete photographische Material in Stufe (b) mit einem die Verbindung aktivierenden Reduktionsmittel in

6. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass man in Stufe (b) eine Lösung oder Dispersion einer inaktiven Form der Redev-Verbindung auf das photographische Material aufbringt, wobei dieses entweder in der Deckschicht oder unter der Deckschicht und über der untersten Silberhalogenidemulsionsschicht eine die inaktive Redev-Verbindung aktivierende Verbindung in Schichtform enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Redev-Verbindung zunächst in inaktiver Form in einer Schicht des photographischen Materials vorliegt und in Stufe (b) ein Lösungsmittel für die Verbindung auf das belichtete photographische Material aufgebracht wird und die so gebildete Lösung der inaktiven Verbindung im

Material zur Umwandlung der Verbindung in die aktive Form behandelt wird.

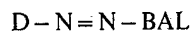
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die die inaktive Redev-Verbindung aktivierende Verbindung in Schichtform eine Dispersion eines Metalls ist, das in der elektrochemischen Spannungsreihe über dem Silber steht und die Elemente bis einschliesslich Lanthan umfasst.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man den photographischen Aufbau aus zwei Teilen herstellt, wobei der eine Teil die Deckschicht, die Silberhalogenidemulsionsschicht(en) und die Verbindung der Formel (1) und der andere Teil die Schicht umfasst, welche das Farbstoffbeizmittel und den Träger enthält.

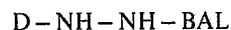
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das photographische Material aus einem Teil besteht, das die Deckschicht, die Silberhalogenidemulsionsschicht(en), die Verbindung der Formel (1) und die Farbstoffbeizschicht umfasst, wobei alle diese auf den Träger gegossen sind.

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

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein photographisches Material bildweise belichtet, das ein lichtempfindliches System und diesem zugeordnet entweder eine Azoverbindung der Formel



oder eine Hydrazoverbindung der Formel



enthält, worin D ein diffundierbarer Farbstoffrest und BAL eine Ballastgruppe ist, welche die Azo- bzw. Hydrazoverbindung mit der Schicht, in der sie vorliegt, substantiv macht, das belichtete photographische Material verarbeitet, um eine bildweise Verteilung einer reduzierenden Verbindung zu erhalten, welche die Azo- bzw. Hydrazoverbindung reduzieren kann, die reduzierende Verbindung die Azo- bzw. Hydrazoverbindung bildweise reduzieren lässt, dadurch einen diffundierbaren Farbstoff freisetzt, diesen bildweise in eine Empfangsschicht diffundieren lässt oder zur Diffusion bringt und den Farbstoff dort unter Entstehung eines Farbstoffbildes mit einem Absorptionsmaximum im Bereich von 300–800 nm beizt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man:

a) ein photographisches Material bildweise belichtet, welches zumindest während der Verarbeitungsstufen eine Silberhalogenidemulsionsschicht, in dieser oder in einer damit in Berührung stehenden Schicht eine Azoverbindung nach Anspruch 12 sowie eine Farbstoffempfangsschicht enthält,

b) das latente Bild in der Silberhalogenidemulsionsschicht mit einer Schwarzweiss-silberhalogenidentwicklerlösung entwickelt, um in der Silberhalogenidemulsionsschicht ein Silberbild zu erzeugen,

c) das Material in einer Silberfarbbleichlösung in Gegenwart eines Silberfarbbleichkatalysators verarbeitet, wodurch der Katalysator an den Silberbildstellen einer Reduktion unterliegt,

d) den reduzierten Katalysator entweder die in der Silberhalogenidemulsionsschicht vorliegende Azoverbindung bildweise reduzieren oder in die Schicht, in der die Azoverbindung vorhanden ist, bildweise diffundieren lässt, um dort die Azoverbindung bildweise zu reduzieren,

e) den freigesetzten diffundierbaren Farbstoff bildweise in die Empfangsschicht diffundieren lässt und

f) den Farbstoff in der Empfangsschicht fixiert, um dadurch ein Farbstoffbild zu erzeugen.

14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass man:

a) ein photographisches Material bildweise belichtet, welches zumindest während der Verarbeitungsstufen eine Silberhalogenidemulsionsschicht, in dieser oder in einer damit in Berührung stehenden getrennten Schicht eine Azoverbindung nach Anspruch 12 sowie eine Farbstoffempfangsschicht enthält,

b) das belichtete photographische Material mit einer Lösung oder Dispersion einer Redev-Verbindung behandelt, um dadurch das latente Silberbild in der Silberhalogenidemulsionsschicht zu entwickeln, jedoch an den Stellen ohne latentes Bild die Azoverbindung zu reduzieren und den diffundierbaren Farbstoff freizusetzen, falls die Azoverbindung in der Silberhalogenidemulsionsschicht vorliegt, oder falls diese nicht in der Silberhalogenidemulsionsschicht vorliegt, die Redev-Verbindung bildweise in die Schicht diffundieren zu lassen, welche die Azoverbindung enthält, um dort die Azoverbindung zu reduzieren und den diffundierbaren Farbstoff freizusetzen,

c) den freigesetzten diffundierbaren Farbstoff bildweise in die Empfangsschicht diffundieren lässt und

d) den diffundierten Farbstoff in der Empfangsschicht fixiert, um dadurch ein Farbstoffbild zu erzeugen.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass im photographischen Material mindestens eine licht-opake Schicht neben einer Silberhalogenidemulsionsschicht vorliegt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass im photographischen Material eine weiss-reflektierende Schicht neben der Farbstoffbeiz-

schicht auf der vom Träger abgekehrten Seite angeordnet ist.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das photographische Material in dieser Reihenfolge eine Deckschicht, eine licht-opake Schicht, eine Silberhalogenidemulsionsschicht, eine licht-opake Schicht, eine Farbstoffbeizschicht und einen Träger enthält.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Farbstoffbeizschicht ein wasserdurchlässiges Bindemittel enthält, in welchem ein anionisch geladenes, aus einem wässrigen Latex hergestelltes Polymer dispergiert ist.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Material zumindest während der Silberhalogenidentwicklungsstufe in dieser Reihenfolge eine Deckschicht, mindestens eine Silberhalogenidemulsionsschicht, eine Farbstoffbeizschicht und einen Träger enthält, wobei gegebenenfalls eine oder mehrere Zwischenschichten jeweils zwischen diesen Schichten vorliegen und der Silberhalogenidemulsionsschicht eine Verbindung der Formel (1) gemäss Anspruch 1 zugeordnet ist.

20. Photographisches Material zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es in dieser Reihenfolge eine Deckschicht, mindestens eine Silberhalogenidemulsionsschicht, eine Farbstoffbeizschicht und einen Träger enthält, wobei der Silberhalogenidemulsionsschicht eine Verbindung der Formel (1) gemäss Anspruch 1 zugeordnet ist.

21. Photographisches Material nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass eine licht-opake Schicht zwischen der Silberhalogenidemulsionsschicht und der Farbstoffbeizschicht angeordnet ist.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung photographischer Abbildungen nach dem Farbdiffusionsübertragungsverfahren und photographisches Material, welches zur Verwendung bei diesem Verfahren geeignete, diffusionsfeste, farbstoff-freisetzende Verbindungen enthält.

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

So wurden z.B. bei einem farbphotographischen Verfahren als lichtempfindliche Mittel ein Silbersalz und ferner ein Farbentwickler zur Entwicklung des Silberhalogenids verwendet. Der Farbentwickler wird dabei immobilisiert, und gleichzeitig wird an den unbelichteten Stellen ein Farbstoff freigesetzt, der aus den lichtempfindlichen Schichten in eine Empfangsschicht diffundiert, die von der lichtempfindlichen Schicht abgezogen werden kann. Dabei erhält man ein Farbstoffbild, während das gesamte Silber im Restmaterial ver-

bleibt und somit zurückgewinnbar ist. Es wurde nun ein neuartiges photographisches Diffusionsverfahren gefunden, bei dem Farbstoffe bildweise aus einem Vorläufer aus der Schicht, in der sie gegossen waren, in eine Empfangsschicht freigesetzt werden.

Gegenstand vorliegender Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung einer photographischen Abbildung unter Verwendung von Silberhalogenidematerial, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man stufenweise

a) ein photographisches Material bildweise belichtet, welches zumindest bei der Silberhalogenidentwicklungsstufe in dieser Reihenfolge mindestens eine Silberhalogenidemulsionsschicht, eine Farbstoffbeizschicht sowie einen Träger enthält, und der Silberhalogenidemulsionsschicht eine Verbindung der allgemeinen Formel



zugeordnet ist, worin D eine den Rest eines diffundierbaren Farbstoffs enthaltende Gruppe und BAL eine Ballastgruppe bedeutet, wobei D und E durch eine beliebige chemische Bindung verknüpft sind und E und F ein Einfach- oder Doppelbindungssystem darstellen, welches D mit BAL verbindet und bei einem pH-Wert von unter 3 ein gegen eine Standardwasserstoffelektrode gemessenes Reduktionspotential über -200 mV besitzt, und wobei diese Bindung bei einem pH-Wert von unter 3 durch ein bei diesen Bedingungen wirksames Reduktionsmittel reduktiv spaltbar ist,

b) das belichtete Material verarbeitet, um das latente Bild in der bzw. den Silberhalogenidemulsionsschicht(en) zu entwickeln,

c) und gleichzeitig oder anschliessend eine bildweise Verteilung eines Reduktionsmittels in einem wässrigen sauren Medium mit einem pH-Wert von unter 3 hervorruft und die E-F-Bindung der Verbindung der Formel (1) unter bildweiser Freisetzung eines diffundierbaren Farbstoffs reduktiv spaltet,

d) den diffundierbaren Farbstoff in die Farbstoffbeizschicht (Empfangsschicht) diffundieren lässt oder zur Diffusion bringt,

e) und dort den Farbstoff unter Entstehung eines Farbstoffbilds mit einem Absorptionsmaximum im Bereich von $300-800$ nm beizt.

In einer besonderen Ausführungsform dieses Verfahrens enthält das photographische Silberhalogenidematerial in dieser Reihenfolge eine Deckschicht, mindestens eine Silberhalogenidemulsionsschicht, eine Farbstoffbeizschicht sowie einen Träger, wobei gegebenenfalls eine oder mehrere Zwischenschichten jeweils zwischen diesen Schichten vorliegen, und der Silberhalogenidemulsionsschicht eine Verbindung der Formel (1) zugeordnet ist.

D kann mit E durch eine beliebige Art chemischer Bindung, z.B. einer kovalenten oder einer ionischen Bindung, verknüpft sein. Die Formel (1) schliesst ebenfalls Verbindungen ein, worin zwei oder mehr D-Gruppen über eine E-F-Brücke an BAL gebunden sind. Ebenfalls eingeschlossen sind Verbindungen, worin zwei oder mehr BAL-Gruppen über eine E-F-Brücke an D gebunden sind.

Im Zusammenhang mit der Silberhalogenidemulsion und der Verbindung D-E-F-BAL der Formel (1) versteht man unter «dieser zugeordnet», dass die Verbindung der Formel (1) entweder in der Silberhalogenidemulsionsschicht oder in einer getrennten Schicht vorhanden ist, welche der Silberhalogenidemulsionsschicht genügend nahe liegt, um eine bildweise Diffusion eines Reduktionsmittels zwischen den beiden Schichten zu gestatten. Vorzugsweise ist jedoch die Verbindung der Formel (1) in der Silberhalogenidemulsionsschicht vorhanden.

Die verwendete Silberhalogenidemulsion kann entweder eine positiv- oder eine negativ-arbeitende Silberhalogenidemulsion sein. Diese Silberhalogenidemulsion kann für sichtbares Licht im Wellenlängenbereich $400-800$ nm, für ultraviolette, Röntgen- oder sonstige energiereiche Strahlung oder für Infrarotstrahlung sensibilisiert sein.

Als Rest D geeignete Farbstoffklassen sind beispielsweise Phthalocyanine, Anthrachinone, Azine einschliesslich Oxazinen und Thiazinen, Acridine, Triphenylmethane, Indigofarbstoffe, Oxonole, Pyryliumfarbstoffe sowie Azo- und Azoxyfarbstoffe.

Eine Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens ist ein Verfahren zur Herstellung einer photographischen Abbildung unter Verwendung von Silberhalogenidematerial, wobei man stufenweise

a) ein photographisches Material wie angegeben bildweise belichtet,

b) das belichtete Material mit einer Schwarzweiss-silberhalogenidentwicklerlösung verarbeitet, um das latente Bild in der bzw. den Silberhalogenidemulsionsschicht(en) zu entwickeln,

c) das Material in einer Silberfarbbleichlösung bei einem pH-Wert von unter 3 in Gegenwart eines Silberfarbbleichkatalysators verarbeitet, wodurch der Silberfarbbleichkatalysator an den Silberbildstellen reduziert und zu einem Reduktionsmittel wird, und den reduzierten Katalysator an den Silberbildstellen die E-F-Bindung der Verbindung der Formel (1) unter Freisetzung eines diffundierbaren Farbstoffs spalten lässt oder diese zur Spaltung bringt,

d) den diffundierbaren Farbstoff in die Farbstoffbeizschicht diffundieren lässt oder zur Diffusion bringt

e) und dort den Farbstoff unter Entstehung eines Farbstoffbilds mit einem Absorptionsmaximum im Bereich von $300-800$ nm beizt.

Diese Methode wird weiter unten als Methode A bezeichnet.

Reduzierte Silberfarbbleichkatalysatoren sind Reduktionsmittel, welche dazu fähig sind, Verbindungen der Formel (1) zu spalten.

Bei diesem Verfahren ist die Verbindung der Formel (1) vorzugsweise in der Silberhalogenidemulsionsschicht vorhanden.

Wird bei dieser Methode A eine negativ-arbeitende Silberhalogenidemulsion verwendet, so entsteht eine negative Abbildung in der Empfangsschicht; wird jedoch umgekehrt eine positiv-arbeitende Emulsion verwendet, dann entsteht eine positive Abbildung in der Empfangsschicht.

Unter «Silberfarbbleichkatalysator» versteht man eine Verbindung, die beim Silberfarbbleichverfahren verwendet wird, um die Ausbleichung des ausbleichbaren Farbstoffbilds zu beschleunigen. Gewisse Diazinverbindungen sind dafür besonders geeignet. Diese Verbindungen werden durch Bildsilber zu ihrer reduzierten Form reduziert. In ihrer reduzierten Form sind sie dazu fähig, gewisse ausbleichbare Farbstoffe und insbesondere Azofarbstoffe auszubleichen. Dabei werden sie in ihre oxydierte Form umgewandelt, jedoch durch das Bildsilber wieder reduziert. So unterstützt der Farbbleichkatalysator die bildweise Ausbleichung des Azofarbstoffs beim Silberfarbbleichverfahren.

Bei der eben beschriebenen Methode A des erfindungsgemässen Verfahrens besteht die Wirkung des Silberfarbbleichkatalysators darin, dass er die E-F-Bindung in der Verbindung der Formel (1) unter Freisetzung des diffundierbaren Farbstoffs spaltet. Dabei wird er wiederum in seine oxydierte Form umgewandelt, wird aber durch das Bildsilber wieder reduziert. Der Farbbleichkatalysator bewirkt daher bei Methode A eine mit dem Silberbild gleichläufige Reduktion der Verbindung der Formel (1).

Als Diazinkatalysatoren eignen sich beispielsweise 1,4-Diazine wie Pyrazinverbindungen und vorzugsweise Chinaxalinverbindungen, vor allem solche, die in 2-, 3-, 5-, 6-, 7- und/oder 8-Stellung durch Niederalkyl, Hydroxyalkyl oder Alkoxy (C₁-C₄), insbesondere Methyl, Hydroxymethyl oder Methoxy, sowie durch acylierte Hydroxymethylgruppen, (-CH₂-SO₃H) oder deren Salze, gegebenenfalls acylierte (acetylierte) Aminogruppen, Carboxyl, Sulfonsäure(salze) (SO₃H), Benzoyl, Acetyl, Phenyl, Benzyl oder Pyridyl substituiert sind.

Verwendbare Farbbleichkatalysatoren sind ebenfalls in den deutschen Auslegeschriften 2 010 707, 2 144 298 und 2 144 297, in der französischen Patentschrift 1 489 460 und in der US-Patentschrift 2 270 118 beschrieben.

Die Silberfarbbleichkatalysatoren können sich von Anfang an im photographischen Material befinden, liegen jedoch vorzugsweise in der Silberfarbbleichlösung vor.

Gegenstand einer weiteren erfindungsgemässen Ausführungsform ist ein Verfahren zur Herstellung einer photographischen Abbildung unter Verwendung von Silberhalogenmaterial, wobei man stufenweise

a) ein photographisches Material wie angegeben bildweise belichtet,

b) das belichtete photographische Material mit einem wässrigen sauren Verarbeitungsbad behandelt, um in der bzw. den Silberhalogenidemulsionsschicht(en) eine Lösung oder Dispersion eines Reduktionsmittels zu erzeugen, welches sowohl die E-F-Bindung spaltet als auch ein Silberhalogenidentwicklungsmittel (Redev-Verbindung; reddev = reducing/developing = Reduktions/Entwicklungsverbindung) ist, um dadurch das latente Silberbild in der bzw. den Silberhalogenidemulsionsschicht(en) zu entwickeln, sowie

c) an den Stellen ohne latentes Bild die Redev-Verbindung die E-F-Bindung in der Verbindung der Formel (1) unter Freisetzung eines diffundierbaren Farbstoffs spalten lässt oder diese zur Spaltung bringt,

d) den diffundierbaren Farbstoff in die Farbstoffbeizschicht diffundieren lässt oder zur Diffusion bringt,

d) und dort den Farbstoff unter Entstehung eines Farbstoffbilds mit einem Absorptionsmaximum im Bereich von 300-800 nm beizt.

Diese Methode wird weiter unten als Methode B bezeichnet.

Die Verbindung der Formel (1) befindet sich bei dieser Methode vorzugsweise in der Silberhalogenidemulsionsschicht.

Reduktionsmittel, welche die E-F-Bindung bei einem pH-Wert von unter 3 (z.B. in Gegenwart von starken Mineralsäuren oder von Sulfaminsäure) reduktiv spalten können und dazu fähig sind, ein latentes Silberbild bei einem pH-Wert von unter 3 zu entwickeln, werden wie angegeben als Redev-Verbindungen bezeichnet.

Verschiedene Klassen von Redev-Verbindungen sind bekannt. Die am besten bekannte Klasse ist wohl die reduzierte Form gewisser Diazinverbindungen. Diazinverbindungen werden im bekannten Silberfarbbleichverfahren eingesetzt, wo sie dazu verwendet werden, die Ausbleichung des Farbstoffs gemäss den entwickelten Silberstellen stark zu beschleunigen (US-Patentschriften 3 963 492, 4 014 698 und 4 056 566). Bei Methode B im erfindungsgemässen Verfahren werden jedoch solche Diazinverbindungen bevorzugt, die in der reduzierten bzw. Dihydro-Form dazu fähig sind, sowohl ein latentes Silberbild zu entwickeln als auch die E-F-Bindung zu reduzieren.

Geeignete Diazinkatalysatoren sind beispielsweise Pyrazin und Pyrazinverbindungen.

Die reduzierten 1,4-Diazinverbindungen werden vorzugsweise in Form wässriger Lösungen angewandt. Die Lösung

kann auch ein Gemisch aus zwei oder mehreren Diazinen enthalten.

Die unreduzierten Diazine können im photographischen Aufbau in Suspension oder als Lösung in einem hochsiedenden Lösungsmittel vorliegen. Ferner kann man im photographischen Aufbau die Diazine in Kapseln einarbeiten, die bei Druck-, Temperatur- oder pH-Wechsel zerbrechen können.

Weitere Diazinverbindungen sind in den deutschen Auslegeschriften 2 010 707, 2 144 298 und 2 144 297, in der französischen Patentschrift 1 489 460 und in der US-Patentschrift 2 270 118 beschrieben.

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

Salze von Metallionen und Komplexe von Metallionen mit geeigneten Liganden, die fähig sind, als Silberhalogenidentwickler zu wirken, stellen eine weitere besonders geeignete Klasse von Redev-Verbindungen dar.

Metallionen, die fähig sind, als Entwickler für latente Silberbilder zu wirken, sind wohlbekannt (siehe z.B. *Photographic Processing Chemistry* von L.F.A. Mason, Focal Press, 2. Auflage, 1975, Seiten 177-180). Solche Metallionen sind die Ionen von Metallen mit verschiedener Wertigkeit im niedrigeren Valenzzustand. Im allgemeinen wirken diese bei niedrigen pH-Werten, um ihren aktiven niedrigeren Valenzzustand beizubehalten.

Metallionen und Komplexe von Metallionen mit geeigneten Liganden, welche dazu fähig sind, in wässriger saurer Lösung als Entwickler für latente Silberbilder zu wirken, sind in saurer Lösung ebenfalls befähigt, die E-F-Bindung in Verbindungen der Formel (1) unter Freisetzung des diffundierbaren Farbstoffs wirksam zu spalten. Sie stellen jedoch keine Silberfarbbleichkatalysatoren dar, da sie nach der Spaltung der E-F-Bindung zu ihrem höheren Valenzzustand oxidiert werden, aber durch metallisches Silber nicht zu ihrem niedrigeren Valenzzustand reduziert werden können.

Zur Verwendung als Redev-Verbindungen im erfindungsgemässen Verfahren bevorzugte Metallionen sind das Chromion, d.h. Cr³⁺, das Vanadoion, d.h. V³⁺, und das Titanion, d.h. Ti³⁺.

Ferner kann in der Redev-Lösung, die solche Metallionen enthält, ein Ligand z.B. Äthylendiamintetraessigsäure vorhanden sein, der das Redoxpotential der Metallionen in vorteilhafter Weise beeinflusst.

Wird also gemäss Methode B des erfindungsgemässen Verfahrens das belichtete photographische Material, das eine Silberhalogenidemulsionsschicht und eine Verbindung der Formel (1) wie oben definiert enthält, mit einer Lösung oder Dispersion der Redev-Verbindung behandelt, so entwickelt die Redev-Verbindung das latente Silberbild an den latenten Silberbildstellen der Silberhalogenidemulsionsschicht und wird dabei oxidiert und somit sowohl als Silberhalogenidentwickler wie auch als Reduktionsmittel für die Verbindung der Formel (1) inaktiv.

Befindet sich die Verbindung der Formel (1) in der Silberhalogenidemulsionsschicht, so kann jedoch die Redev-Verbindung in Lösung oder Dispersion an den Stellen der Silberhalogenidemulsionsschicht ohne latentes Bild die Verbindung der Formel (1) reduzieren und den diffundierbaren Farbstoff freisetzen. Befindet sich dagegen die Verbindung der Formel (1) in einer von der Silberhalogenidemulsionsschicht getrennten Schicht, so kann die Redev-Verbindung in Lösung oder Dispersion durch die Silberhalogenidemulsion diffundieren, wobei sie keinem Einfluss der Silberhalogenidstellen ohne latentes Bild unterliegt. Wenn die Redev-Verbindung die Schicht mit der Verbindung der Formel (1) erreicht, reduziert sie diese und setzt den diffundierbaren Farbstoff frei. In beiden Fällen diffundiert der diffundierbare Farbstoff in die

Empfangsschicht, wo er unter Entstehung eines Farbstoffbilds fixiert wird.

Wird bei Methode B des erfindungsgemässen Verfahrens eine negativ-arbeitende Silberhalogenidemulsion verwendet, so erhält man ein direkt-positives Farbstoffbild, während sich bei Verwendung einer direkt-positiven Emulsion ein negatives Bild ergibt.

Die bevorzugten erfindungsgemäss verwendbaren Redev-Verbindungen, d.h. die reduzierten Diazinverbindungen und die wie zuvor definierten Metallsalze oder -komplexe von Ionen niedrigerer Wertigkeit, sind beide vorzugsweise bei einem pH-Wert von etwa 1 wirksam.

Die Lösung oder Dispersion von bei Methode B des erfindungsgemässen Verfahrens verwendbaren Redev-Verbindungen kann auf mehreren verschiedenen Wegen hergestellt und auf das photographische Material aufgebracht werden.

Ist die verwendete Redev-Verbindung beispielsweise eine reduzierte Diazinverbindung, so kann man diese als vorgebildete reduzierte Verbindung auf das photographische Material aufbringen. Die Bildungsmethoden für ein reduziertes Derivat einer 1,4-Diazinverbindung sind in der britischen Patentschrift Nr. 1 183 176 beschrieben.

Andererseits und vorzugsweise wird die reduzierte Diazinverbindung während der Verarbeitungsstufe aus einer Diazinverbindung oder einem davon abgeleiteten N-Oxyd unter Verwendung eines Reduktionsmittels in Schichtform in einem sauren Medium hergestellt, wobei dieses Reduktionsmittel ein Metall ist, das in der elektrochemischen Spannungsreihe der Elemente über dem Silber steht und die Elemente bis zu und einschliesslich Lanthan in der Spannungsreihe umfasst. Beispiele für stärker als Silber reduzierende Metalle sind unter anderem Kupfer, Blei, Zinn, Wismut, Eisen, Nickel, Kobalt, Cadmium, Zink, Mangan, Beryllium, Indium, Thallium, Gallium, Aluminium und Lanthan. Diese Verarbeitungsmethode ist in der britischen Patentschrift Nr. 1 330 755 beschrieben.

Bei einer solchen Methode liegt die Redev-Verbindung also in inaktiver Form vor, und eine Lösung oder Dispersion dieser Verbindung wird gerade vor oder während der Aufbringung der Lösung oder Dispersion auf das belichtete photographische Material mit einer die Verbindung aktivierenden Substanz in Berührung gebracht.

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

Bei einer ebenfalls in Frage kommenden Methode enthält das photographische Material entweder in der Deckschicht oder unter der Deckschicht, aber über der untersten Silberhalogenidschicht eine Verbindung in Schichtform, die eine Lösung oder Dispersion einer inaktiven Redev-Verbindung aktivieren kann. Bei dieser Methode wird somit in Stufe (b) der Methode B eine Lösung oder Dispersion einer inaktiven Redev-Verbindung auf den belichteten photographischen Aufbau aufgebracht und, wenn die inaktive Verbindung mit der aktivierenden Verbindung in Berührung kommt, aktiviert und damit befähigt, das latente Silberbild zu entwickeln. Dabei kann man eine kolloidale oder feine Dispersion eines Metalls verwenden, welches in der elektrochemischen Spannungsreihe elektronegativer als Silber ist und die Elemente bis einschliesslich Lanthan umfasst. Kolloidale Dispersionen von Zinn, Indium, Gallium, Lanthan oder insbesondere Zink

oder Aluminium sowie Legierungen, die solche Metalle einschliessen, sind dabei verwendbar.

Ferner kann es nützlich sein, Metallionenkomplexbildner der Metaldispersionsschicht einzuverleiben, um das Redoxpotential des Metallsystems günstiger zu gestalten. Unter diesen Umständen ist es nicht unbedingt erforderlich, dass das Metall elektronegativer als Silber ist.

Bei einer weiteren wahlweisen Methode liegt die Redev-Verbindung zunächst in inaktiver Form in einer Schicht des photographischen Materials vor, und in Stufe (b) der Methode B wird ein Lösungsmittel für die Verbindung auf das belichtete photographische Material aufgebracht, und die so gebildete Lösung der inaktiven Verbindung wird im Material zur Umwandlung der Verbindung in die aktive Form behandelt. Die Behandlung der Redev-Verbindung im Material kann dadurch erfolgen, dass man im Material weiterhin eine Substanz in Schichtform anordnet, welche die inaktive Redev-Verbindung aktiviert. Bei einer weiteren Methode wird der photographische Aufbau gleichzeitig mit oder unmittelbar vor der Aufbringung des Lösungsmittels in Stufe (b) einer Elektrolyse unterworfen. Dadurch wird die Redev-Verbindung im Aufbau in die aktive Form umgewandelt.

Besteht die Redev-Verbindung aus einfachen oder komplexen Metallionen im reduzierten Zustand, so kann man ebenfalls diese Ionen auf mehreren verschiedenen Wegen herstellen und auf den photographischen Aufbau aufbringen.

Beispielsweise kann man (a₁) eine vorgebildete saure Lösung der Metallionen verwenden, (b₁) die saure Lösung der Metallionen ausserhalb des photographischen Materials, jedoch als Stufe in der Verarbeitungsfolge, erzeugen oder (c₁) die saure Lösung der einfachen oder komplexen reduzierten Metallionen an Ort und Stelle im photographischen Material während der Verarbeitungsfolge herstellen.

Bei der Methode (a₁) kann man somit das reduzierte Metallion nach bekannten Methoden vorbilden, wie elektrolitische Reduktion einer geeigneten oxydierten Form des Metallions, Reduktion einer geeigneten oxydierten Form mit Zinkamalgam oder Bildung des benötigten Metallionenkomplexes durch Vermischen von geeigneten Ausgangsstoffen im erforderlichen Oxydationszustand.

Bei Anwendung von Methode (b₁) verwendet man einen Streifen (Folie) eines zweiten Metalls oder einen Streifen, der mit einer feinen oder kolloidalen Dispersion eines zweiten Metalls beschichtet ist, wobei das zweite Metall ein genügend negatives Reduktionspotential besitzt, um eine Reduktion der oxydierten Form des Metallions zu dessen reduzierter Form zu erzielen. Die Metallstreifen bestehen z.B. aus Aluminium, Eisen, Zink oder Zinn oder auch aus Indium oder Legierungen, die solche Metalle enthalten. Beim Einsatz in einer feinen kolloidalen Dispersion liegen als Metalle beispielsweise Zink, Zinn, Eisen, Nickel, Aluminium oder Indium bzw. auch Gallium, Lanthan oder diese Metalle enthaltende Legierungen vor.

Dieser Streifen ist mit einer Lösung oder Paste beschichtet, die eine oxydierte Form des Metallions in saurer Lösung enthält, und wird dann auf das belichtete photographische Material aufgebracht. Die oxydierte Form des Metallions wird durch das zweite Metall reduziert und diffundiert in das photographische Material, wo die reduzierte Form des Metallions in Gegenwart der sauren Lösung als Entwickler für das latente Silberbild wirkt.

Die Paste besteht aus Aluminium, Zink, Zinn, Indium oder Gallium bzw. solche Metalle enthaltenden Legierungen.

Im Fall (c₁) kann im photographischen Aufbau eine Schicht vorliegen, welche eine feine oder kolloidale Dispersion eines zweiten Metalles enthält, das oxydierte Formen der Metallionen unter Bildung der obigen Form der Ionen reduzieren kann. Derartige Metalle sind unter anderem Zink, Zinn

oder Indium.

Vorzugsweise ist in der Verarbeitungslösung für Methode B ein Antischleiermittel vorhanden, beispielsweise Bromid- oder Jodidionen oder 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol.

Es versteht sich, dass die Verbindungen der Formel (1) sämtlich dem gleichen Typus angehören und dass eine bei der oben beschriebenen Methode A verwendbare Verbindung ebenfalls in der oben beschriebenen Methode B eingesetzt werden kann.

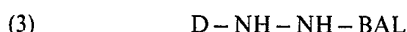
Es versteht sich, dass das photographische Material mehr als ein lichtempfindliches Silberhalogenidsystem mit einer diesem zugeordneten Verbindung der Formel (1) umfassen kann.

D ist der Rest eines diffundierbaren Farbstoffs, der nach der Reduktion der Verbindung der Formel (1) in einen Farbstoff übergeht, der während der Verarbeitung im photographischen Material diffundierbar ist. Der Rest D besitzt somit keine Ballastsubstituenten und enthält vorzugsweise mindestens eine löslichmachende Gruppe, beispielsweise eine Sulfonsäure- oder Sulfonatsubstituentengruppe, eine Hydroxylgruppe, Aminogruppe, Ammoniumgruppe, Sulfonamidgruppe, Carbonsäure- oder Carboxylatgruppe, Phosphorsäure- oder Phosphatgruppe, Phosphingruppe oder Phosphoniumgruppe.

Besonders geeignete Verbindungen der Formel (1) sind solche der allgemeinen Formel



und deren entsprechende Hydrazoverbindungen der allgemeinen Formel



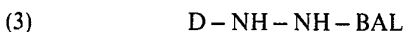
wobei D und BAL in den Formeln (2) und (3) die angegebenen Bedeutungen haben.

Die Hydrazoverbindungen der Formel (3) sind die Dihydroderivate der Azoverbindungen der Formel (2); um Hinweise zu vereinfachen, gilt der Begriff «Azoverbindung» wie weiter unten verwendet somit ebenfalls für die abgeleiteten Hydrazoverbindungen und bezieht sich auf Verbindungen der Formeln (2) und (3).

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer photographischen Abbildung, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein photographisches Material bildweise belichtet, das ein lichtempfindliches System und diesem zugeordnet entweder eine Azoverbindung der allgemeinen Formel



oder eine Hydrazoverbindung der allgemeinen Formel



enthält, wobei in den Formeln (2) und (3) D einen diffundierbaren Farbstoffrest und BAL eine Ballastgruppe darstellt, welche die Azo- bzw. Hydrazoverbindung mit der Schicht, in der sie vorliegt, substantiv macht, das belichtete photographische Material verarbeitet, um eine bildweise Verteilung einer reduzierenden Verbindung hervorzurufen, welche die Azo- bzw. Hydrazoverbindung reduzieren kann, die reduzierende

Verbindung die Azo- bzw. Hydrazoverbindung bildweise reduzieren lässt, dadurch einen diffundierbaren Farbstoff freisetzt, diesen bildweise zu einer Empfangsschicht diffundieren lässt oder zur Diffusion bringt und dort den Farbstoff unter Entstehung eines Farbstoffbilds mit einer Absorptionsmaximum im Bereich 300–80 nm beizt.

Insbesondere bevorzugt ist ein Verfahren zur Herstellung einer photographischen Abbildung, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man

a) ein photographisches Material bildweise belichtet, welches zumindest während der Verarbeitungsstufen eine Silberhalogenidemulsionsschicht, in dieser oder (wobei die beiden Schichten aufeinander einwirken können) eine Azoverbindung wie eben definiert sowie eine Farbstoffempfangsschicht enthält,

b) das latente Bild in der Silberhalogenidemulsionsschicht mit einer Schwarzweiss-Silberhalogenidentwicklerlösung entwickelt, um in der Silberhalogenidemulsionsschicht ein Silberbild zu erzeugen,

c) das Material in einer Silberfarbbleichlösung in Gegenwart eines Silberfarbbleichkatalysators (wie oben definiert) verarbeitet, wodurch der Katalysator an den Silberbildstellen einer Reduktion unterliegt,

d) den reduzierten Katalysator entweder die in der Silberhalogenidemulsionsschicht vorliegende Azoverbindung bildweise reduzieren oder in die Schicht, in der die Azoverbindung vorhanden ist, bildweise diffundieren lässt, um dort die Azoverbindung bildweise zu reduzieren,

e) den freigesetzten diffundierbaren Farbstoff bildweise in die Empfangsschicht diffundieren lässt und

f) den Farbstoff in der Empfangsschicht fixiert, um dadurch ein Farbstoffbild zu erzeugen.

Gegenstand einer weiteren besonderen verfahrensgemäßen Methode wie eben definiert ist ein Verfahren zur Erzeugung einer photographischen Abbildung, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man

a) ein photographisches Material bildweise belichtet, welches zumindest während der Verarbeitungsstufen eine Silberhalogenidemulsionsschicht, in dieser oder in einer damit in wirksamer Berührung stehenden getrennten Schicht eine Azoverbindung wie eben definiert sowie eine Farbstoffempfangsschicht enthält,

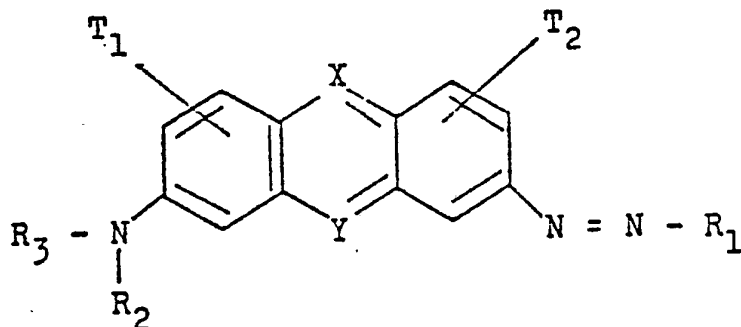
b) das belichtete photographische Material mit einer Lösung oder Dispersion einer Redev-Verbindung (wie oben definiert) behandelt, um dadurch das latente Silberbild in der Silberhalogenidemulsionsschicht zu entwickeln, jedoch an den Stellen ohne latentes Bild die Azoverbindung zu reduzieren und den diffundierbaren Farbstoff freizusetzen, falls die Azoverbindung in der Silberhalogenidemulsionsschicht vorliegt, oder falls diese nicht in der Silberhalogenidemulsionsschicht vorliegt, die Lösung oder Suspension bildweise in die Schicht diffundieren zu lassen, welche die Azoverbindung enthält, um dort die Azoverbindung zu reduzieren und den diffundierbaren Farbstoff freizusetzen,

c) den freigesetzten diffundierbaren Farbstoff bildweise in die Empfangsschicht diffundieren lässt und

d) den diffundierten Farbstoff in der Empfangsschicht fixiert, um dadurch ein Farbstoffbild zu erzeugen.

Zur Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren besonders geeignete Verbindungen der Formel (2) sind solche der Formel

(4)



worin X N oder CR_4 , wobei R_4 Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl darstellt, Y , $S^\oplus$, NR_5 , $O^\oplus$ oder N, wobei R_5 eine gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylgruppe darstellt, und R_1 eine substituierte, eine Ballastgruppe enthaltende aromatische oder heterocyclische Gruppe ist, R_2 und R_3 je Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind oder R_2 und R_3 sich zusammen mit dem Stickstoffatom zu einem heterocyclischen Ring ergänzen oder einer der Substituenten R_2 und R_3 Wasserstoff und das andere Aryl ist, und RT_1 und T_2 Wasserstoff oder Substituenten sind oder einen kondensierten Benzolring bilden.

Als solche weitere Substituenten kommen beispielsweise Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, Amino sowie Halogenatome (Fluor, Chlor oder Brom) in Frage.

R_4 ist vorzugsweise Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogen, Hydroxyl oder Carboxyl substituiertes Phenyl.

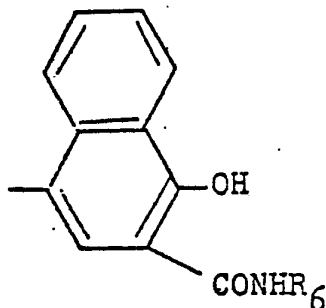
R_5 besitzt vorzugsweise die für R_4 angegebene Bedeutung mit Ausnahme von Wasserstoff.

R_2 und R_3 sind Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder R_2 und R_3 ergänzen sich zusammen mit dem Stickstoffatom zu einem 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Ring oder einer der Substituenten R_2 und R_3 ist Wasserstoff und der andere Phenyl. T_1 und T_2 bedeuten Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, oder stellen jeweils einen kondensierten Benzolring dar.

Die Gruppe R_1 stellt vorzugsweise einen aromatischen oder heterocyclischen Ring dar, der eine Hydroxyl- oder Dialkylaminogruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen in den Alkylteilen in ortho- oder para-Stellung zur Azobrücke sowie eine Ballastgruppe enthält.

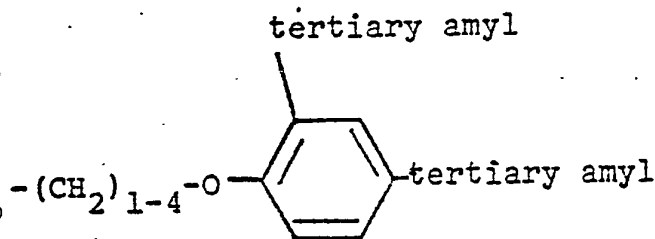
Eine besonders geeignete Gruppe R_1 ist eine solche der Formel

(5)

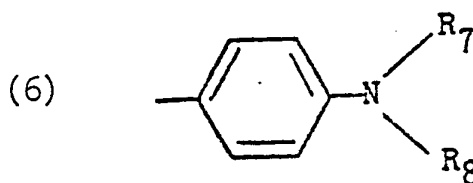


worin R_6 entweder Alkyl mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen ist oder eine solche Alkylgruppe oder eine Arylballastgruppe enthält.

Eine Arylballastgruppe ist beispielsweise die Gruppe

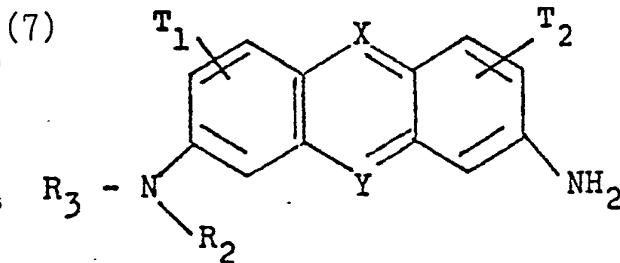


Eine weitere geeignete Gruppe R_1 ist eine solche der Formel

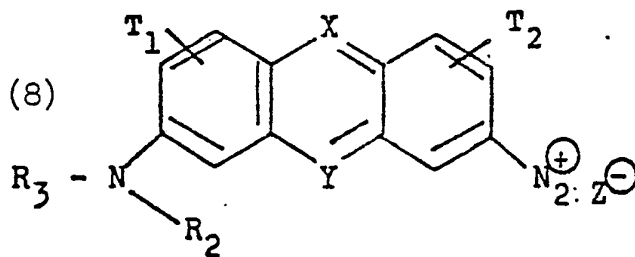


worin R_7 und R_8 je Alkyl mit zusammen mindestens 12 Kohlenstoffatomen sind.

Verbindungen der Formel (4) lassen sich dadurch herstellen, dass man eine Verbindung der Formel



diazotiert, was die Diazoverbindung der Formel

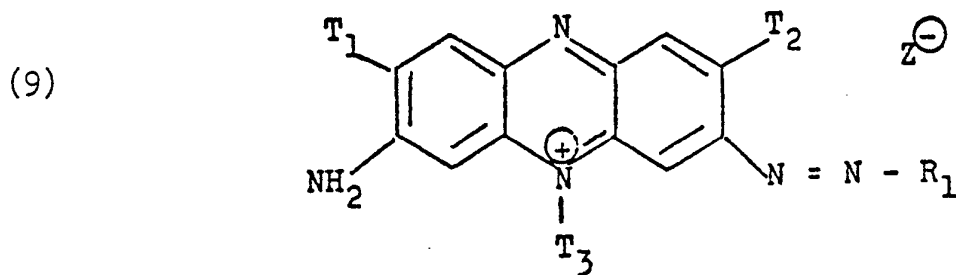


ergibt, und dann die Diazoverbindung der Formel (8) mit einem Kuppler der Formel $R_1^{\oplus} A^{\ominus}$ unter alkalischen Bedingungen kuppelt, wobei X , Y , R_1 , R_2 und R_3 die angegebenen Bedeutungen haben, $Z^{\ominus}$ ein Anion und $A^{\oplus}$ ein Kation ist.

Die allgemeine Formel (7) umfasst mehrere wohlbekannte Farbstoffklassen; beispielsweise sind Verbindungen der For-

mel (4), worin X für N und Y für N[±]-R_s steht, Azo-Phenazinverbindungen.

Besonders geeignete Azo-Phenazinverbindungen der Formel (4) sind solche der Formel



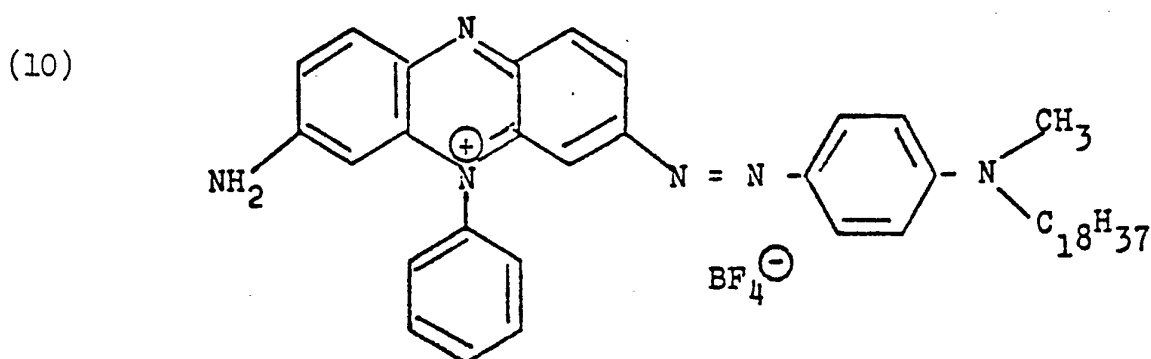
worin R₁ die angegebene Bedeutung hat, T₁ und T₂ Wasserstoff oder Substituenten, insbesondere Methyl, sind, T₃ eine Phenyl- oder Alkylgruppe mit z.B. 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt und Z⁻ ein Anion bedeutet. Vorzugsweise ist Z⁻ Tetrafluorborat. Manchmal liegt die Verbindung jedoch in der Zwitterionenform vor, insbesondere wenn R₁ eine Gruppe

15

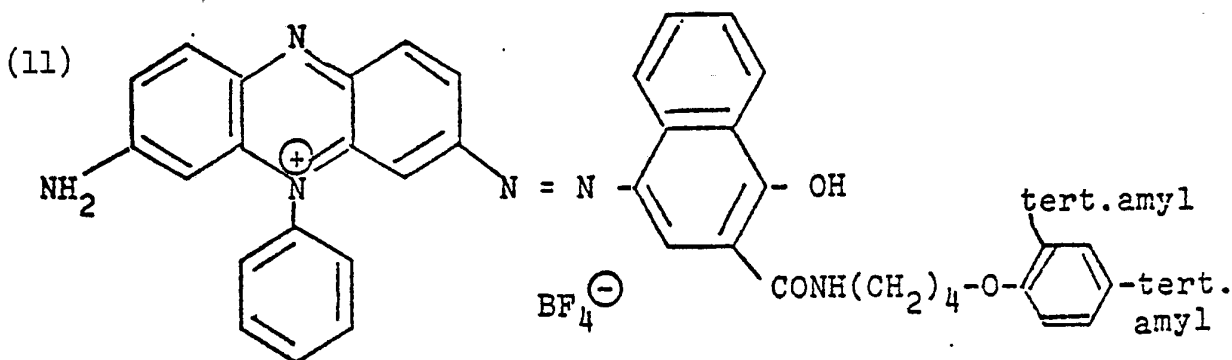
der Formel (5) ist. Vorzugsweise ist T₃ eine Phenylgruppe. Bei der Spaltung der Azobrücke wird ein diffundierbarer purpurner Phenazinfarbstoff freigesetzt.

20

Ein Beispiel für eine solche Azo-Phenazinverbindung ist die Verbindung der Formel



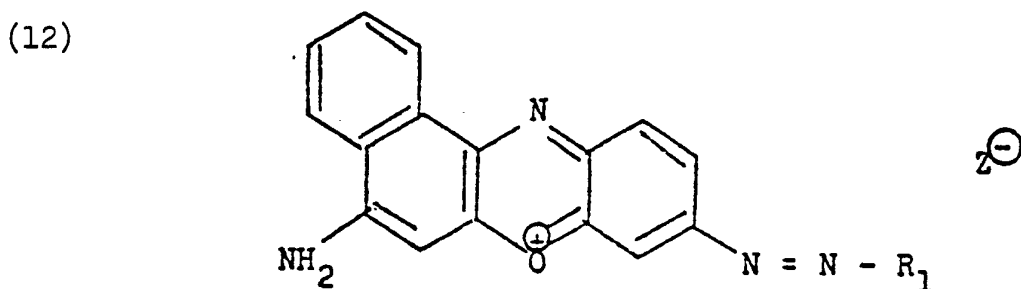
Ein weiteres Beispiel für eine solche Azo-Phenazinverbindung ist die Verbindung der Formel



Verbindungen der Formel (6), worin X für N und Y für O[±] steht, sind Azo-Oxazinverbindungen.

55

Als Azo-Oxazinverbindungen der Formel (4) eignen sich insbesondere solche der Formel

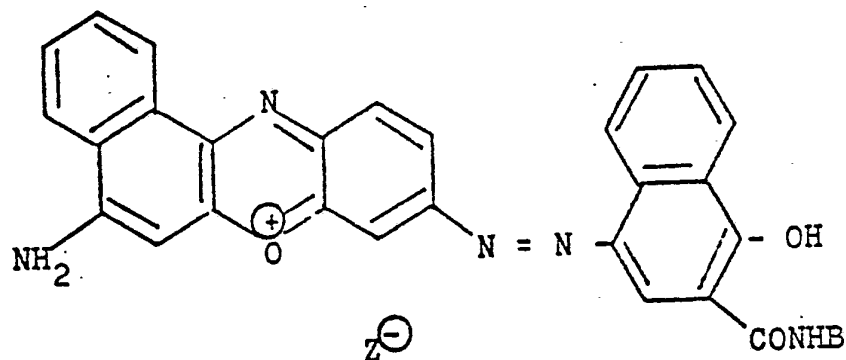


worin Z und R₁ die angegebenen Bedeutungen haben.

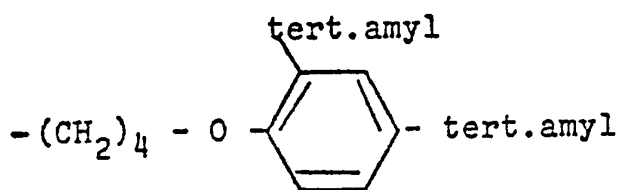
Bei der Spaltung der Azobrücke wird ein diffundierbarer blauer oder bläulicher Oxazinfarbstoff freigesetzt.

Ein Beispiel für eine solche Azo-Oxazinverbindung ist die Verbindung der Formel

(13)



worin B für die Gruppe

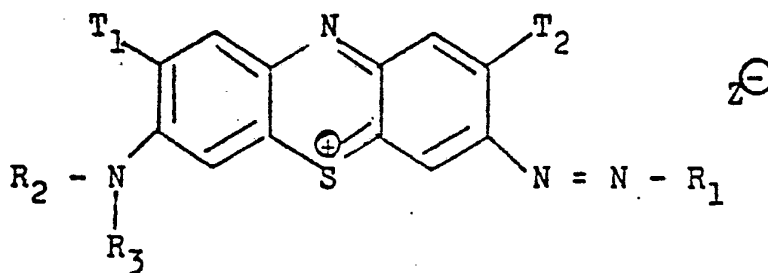


steht und Z[±] die angegebene Bedeutung hat.

²⁰ Verbindungen der Formel (4), worin X für N und Y für S[±] steht, sind Azo-Thiazinverbindungen.

Als Azo-Thiazinverbindungen der Formel (4) eignen sich insbesondere solche der Formel

(14)



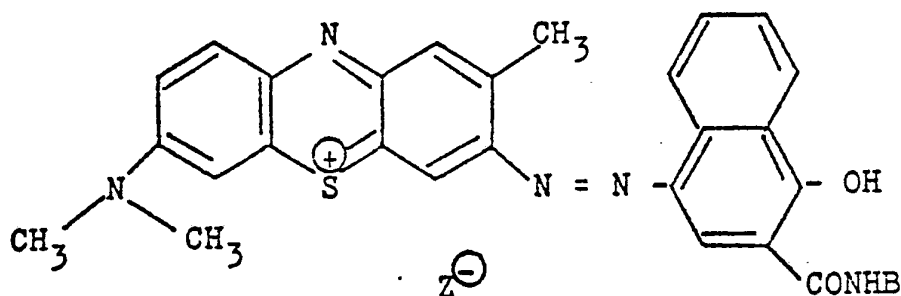
worin T₁, T₂, Z[±], R₁, R₂ und R₃ die angegebenen Bedeutungen haben.

Bei der Spaltung der Azobrücke wird ein blauer bis pur-

purner diffundierbarer Thiazinfarbstoff freigesetzt.

⁴⁰ Ein Beispiel für eine solche Azo-Thiazinverbindung ist die Verbindung der Formel

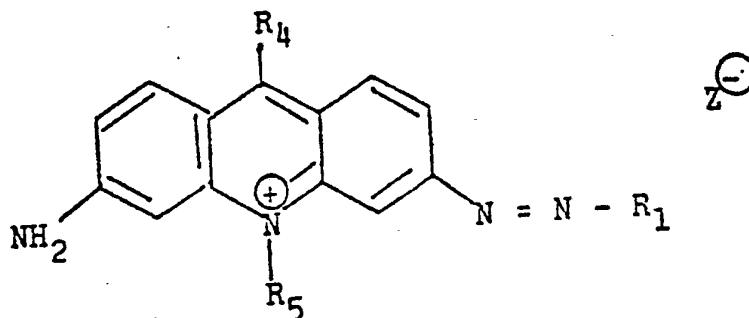
(15)



worin B und Z[±] die angegebenen Bedeutungen haben.

Verbindungen der Formel (4), worin X CR₄ und Y N[±]R₅ ist, sind Azo-Acridinverbindungen der Formel

(16)

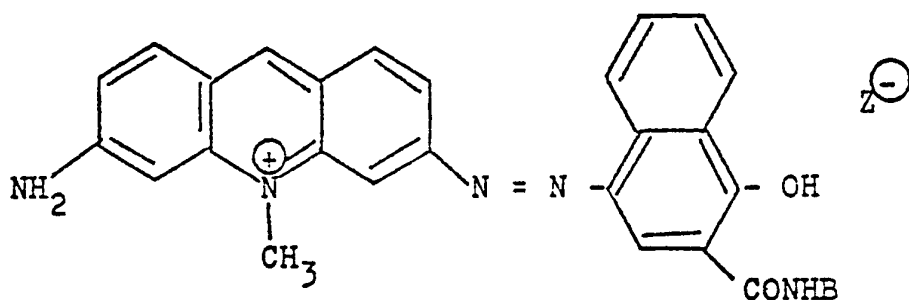


worin Z, R₁, R₄ und R₃ die angegebenen Bedeutungen haben.

Bei der Spaltung der Azobrücke wird ein gelber diffundierbarer Acridinfarbstoff freigesetzt.

Ein Beispiel für eine solche Azo-Acridinverbindung ist die Verbindung der Formel

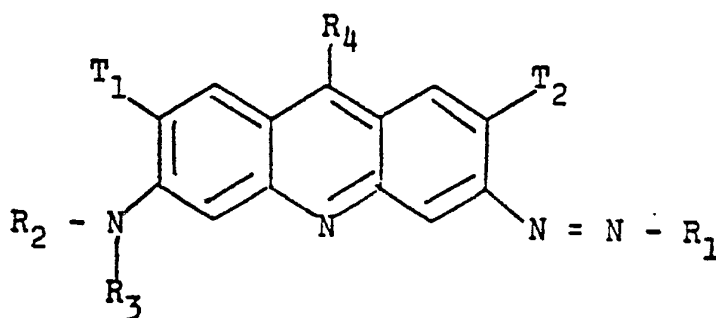
(17)



worin B und Z die angegebenen Bedeutungen haben.

Weitere geeignete Azo-Acridinverbindungen der Formel (4) sind solche der Formel

(18)



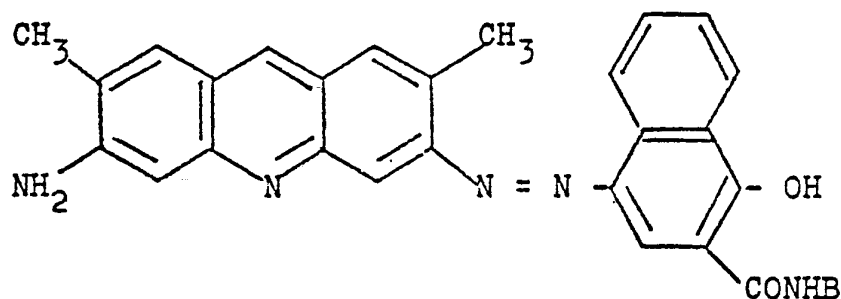
worin R₁, T₁, T₂, R₂, R₃ und R₄ die angegebenen Bedeutungen haben.

Bei der Spaltung der Azobrücke wird ein gelber diffun-

dierbarer Acridinfarbstoff freigesetzt.

Ein Beispiel für eine solche Azo-Acridinverbindung ist die Verbindung der Formel

(19)

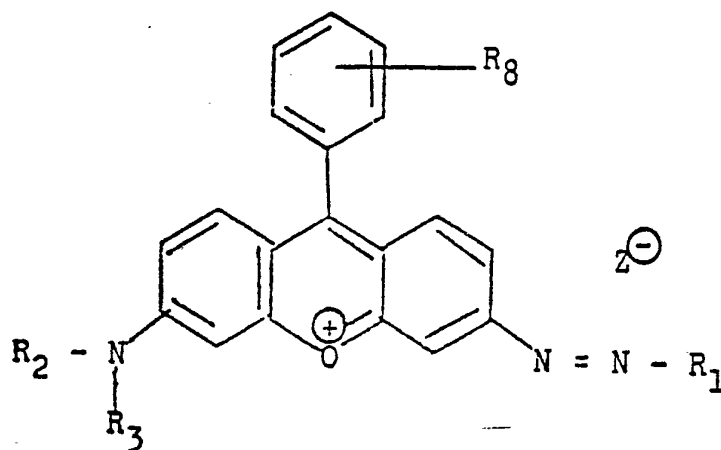


worin B die angegebene Bedeutung hat.

Verbindungen der Formel (4), worin X CR₄ und Y O⁺ ist, sind Azo-Pyryliumverbindungen.

Als Azo-Pyryliumverbindungen der Formel (4) eignen sich insbesondere solche der Formel

(20)

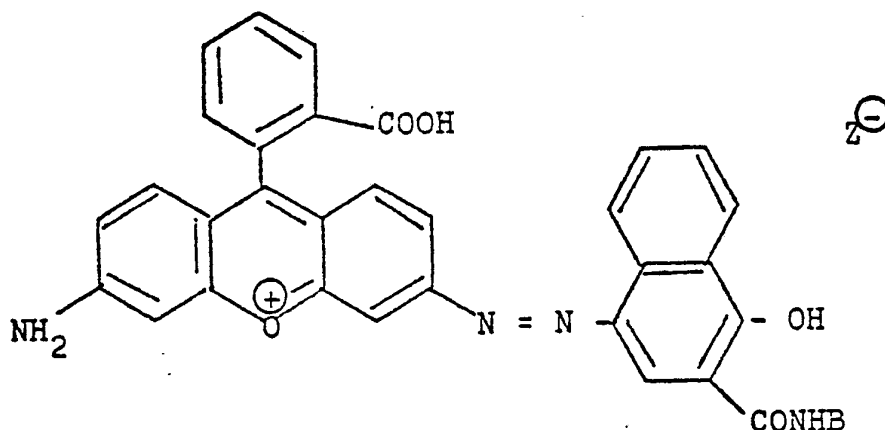


worin R_1 , R_2 , R_3 und Z^- die angegebenen Bedeutungen haben und R_8 ein Substituent oder Wasserstoff ist. Solche Substituenten sind beispielsweise $-\text{COOH}$, Alkyl, z.B. mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sowie Halogen, z.B. Chlor oder Brom. Vorzugsweise ist $R_8 - \text{COOH}$ sowie R_2 und R_3 jeweils Wasserstoff. ⁵

Bei der Spaltung der Azobrücke wird ein gelb-purpurner diffundierbarer Pyryliumfarbstoff freigesetzt.

Ein Beispiel für eine derartige Azo-Pyryliumverbindung ist eine solche der Formel

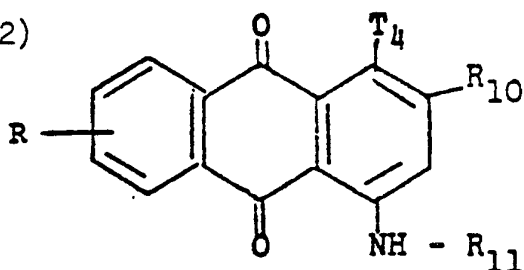
(21)



worin B und Z die angegebenen Bedeutungen haben.

Weitere beim erfindungsgemässen Verfahren verwendbare Verbindungen der Formel (2) sind Azo- bzw. Hydrazoanthrachinonverbindungen der allgemeinen Formel

(22)



worin R Wasserstoff oder ein Substituent, T_4 Wasserstoff, Hydroxyl oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-Gruppe, R_{10} Wasserstoff, Halogen, Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Amino, eine gegebenenfalls substituierte Aryl-Gruppe oder eine wasserlöslichmachende Gruppe und R_{11} eine Gruppe ist, welche eine Azobrücke und eine Ballastgruppe enthält bzw. die Hydrazobrücke vervollständigt und eine Ballastgruppe enthält.

Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (22), worin T_4 für Wasserstoff, Hydroxyl, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methoxy oder Äthoxy, Amino ($-\text{NH}_2$), Mono- oder Dialkyl- (C_1-C_4) -amino oder Acylamino wie Acetylamin sowie R_{10} Wasserstoff, Halogen (Chlor, Brom), Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Amino, Mono- oder Dialkyl- (C_1-C_4) -amino, Acylamino wie Acetylamin oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl (C_1-C_4) oder $-\text{SO}_3\text{H}$ substituiertes Phenyl ist.

Als wasserlöslichmachende Gruppen werden Sulfonat- oder Carboxylatgruppen bevorzugt.

Als Substituenten R am Benzring, der nicht die Gruppe $-\text{NH}-R_{11}$ trägt, kommen Hydroxyl, Halogen, Amino, Alkoxy und Sulfonat in Frage, wie zuvor erwähnt. Als Ballastgruppen werden die weiter oben erwähnten bevorzugt.

Bei der Spaltung der Azobrücke in Verbindungen der Formel (22), worin T_4 Wasserstoff ist, wird ein diffundierbarer gelber oder orangefarbener Anthrachinonfarbstoff freigesetzt.

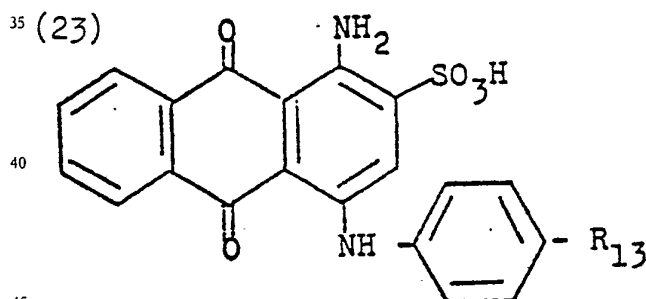
Bei der Spaltung der Azobrücke in Verbindungen der Formel (22), worin T_4 eine Amino- oder Alkylaminogruppe ist, wird ein diffundierbarer blauer Anthrachinonfarbstoff freigesetzt.

Bei der Spaltung der Azobrücke in Verbindungen der Formel (22), worin T_4 eine Acylaminogruppe ist, wird ein diffundierbarer roter Anthrachinonfarbstoff freigesetzt.

Bei der Spaltung der Azobrücke in Verbindungen der Formel (22), worin T_4 Hydroxyl oder Alkoxy ist, wird ein diffundierbarer purpurner Anthrachinonfarbstoff freigesetzt.

Als Azo-Anthrachinonverbindungen der Formel (22) eignen sich solche der Formel

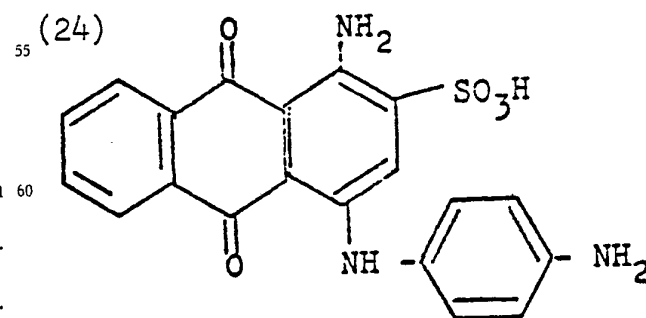
(23)



worin R_{13} eine Gruppe darstellt, die eine Azogruppe und eine Ballastgruppe enthält.

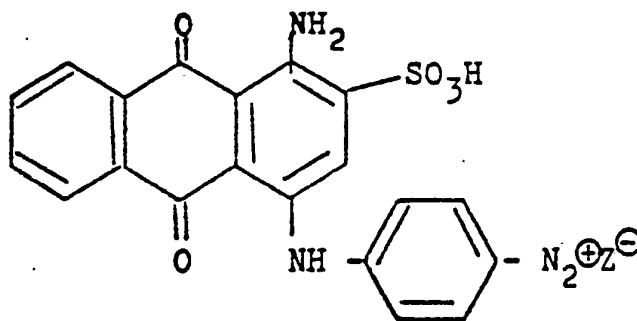
Verbindungen der Formel (23) lassen sich dadurch herstellen, dass man eine Verbindung der Formel

(24)



diazotiert, was eine Diazoverbindung der Formel

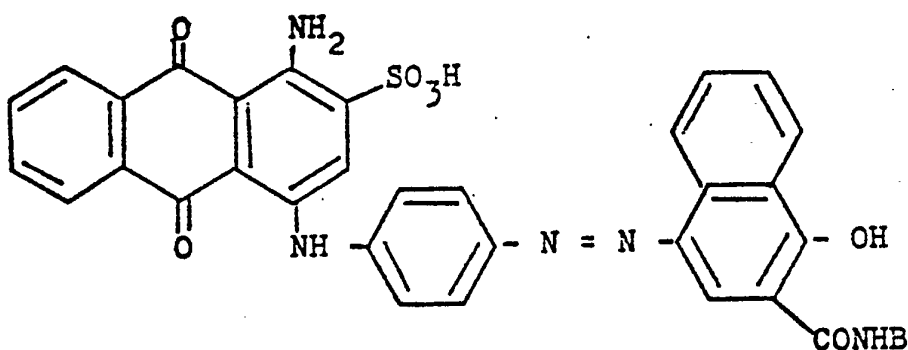
(25)



worin $Z^{\ominus}$ ein Anion ist, liefert und dann die Diazoverbindung der Formel (25) unter alkalischen Bedingungen mit einem Kuppler der Formel $R^{\oplus}A^{\ominus}$, worin $A^{\oplus}$ ein Kation ist und $R_1^{\oplus}$ die angegebene Bedeutung hat, kuppelt.

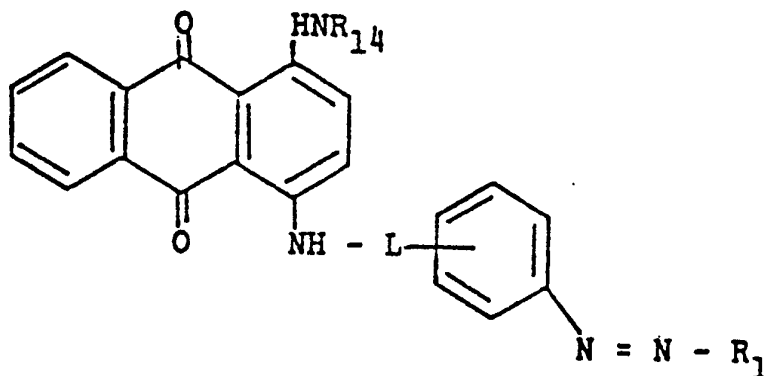
Ein Beispiel für eine Azo-Anthrachinonverbindung der Formel (23) ist eine solche der Formel

(26)



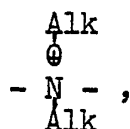
worin B die angegebene Bedeutung hat.

Eine weitere Klasse geeigneter Azo-Anthrachinonverbindungen der allgemeinen Formel (23) sind solche der Formel



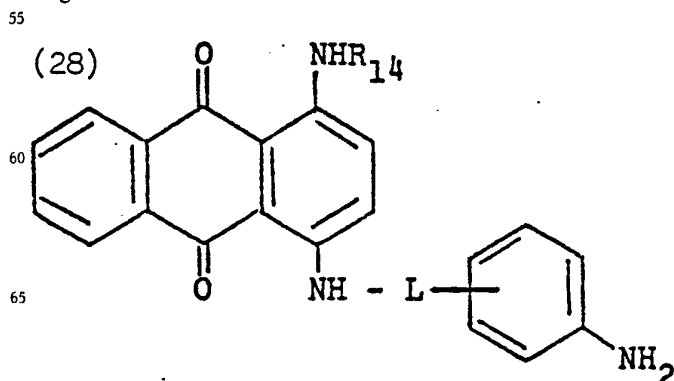
worin R_1 die angegebene Bedeutung hat, R_{14} Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe (Phenyl) oder ein Wasserstoffatom und L eine Brückengruppe ist.

Als Brückengruppen eignen sich unter anderem Amidgruppen, quartäre Ammoniumgruppen oder Phenylgruppen, die vorzugsweise durch Gruppen wie Sulfonsäuregruppen substituiert sind, um die Löslichmachung des bei der Spaltung der Azobrücke freigesetzten Anthrachinonfarbstoffs zu unterstützen. Eine bevorzugte Brückengruppe ist eine durch eine quartäre Ammoniumgruppe unterbrochene Alkylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie

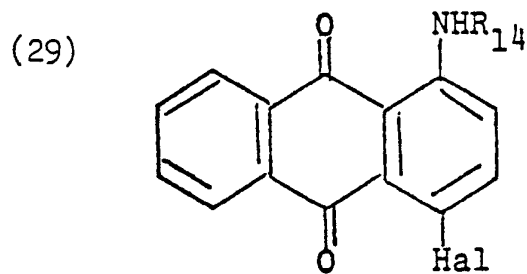


worin Alk für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

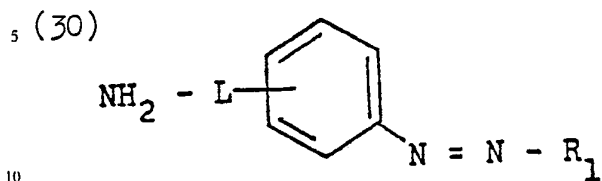
Verbindungen der Formel (25) lassen sich beispielsweise entweder dadurch herstellen, dass man eine Verbindung der allgemeinen Formel



worin R_{14} und L die angegebenen Bedeutungen haben, diazotiert und dann die entstandene Diazoverbindung mit einem Kuppler der Formel $R_1^+ A^-$, worin A ein Kation ist und R_1^- die angegebene Bedeutung hat, kuppelt, oder dass man eine Verbindung der Formel

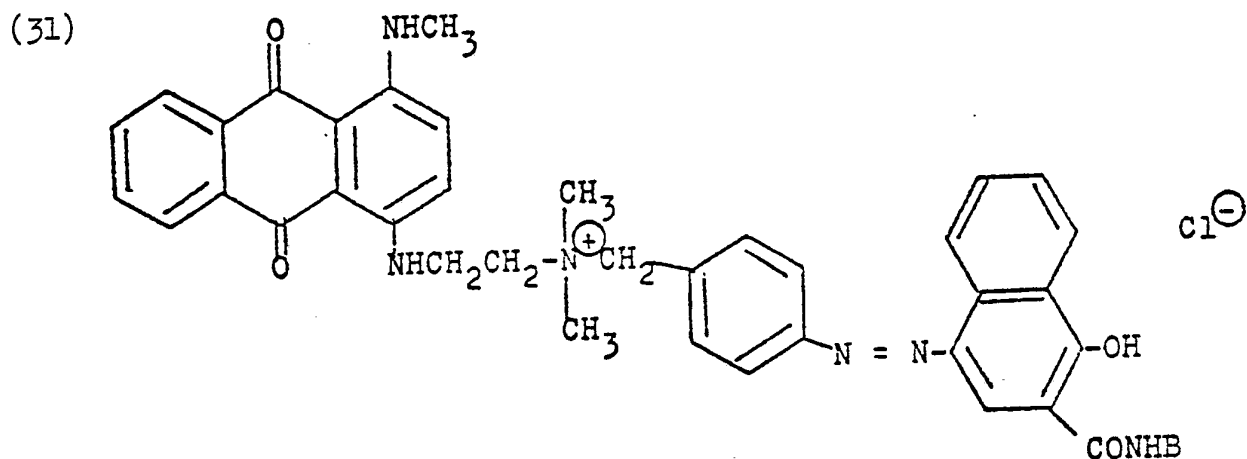


worin R_{14} die dafür oben angegebene Bedeutung hat, mit einer vorgebildeten Azoverbindung der Formel



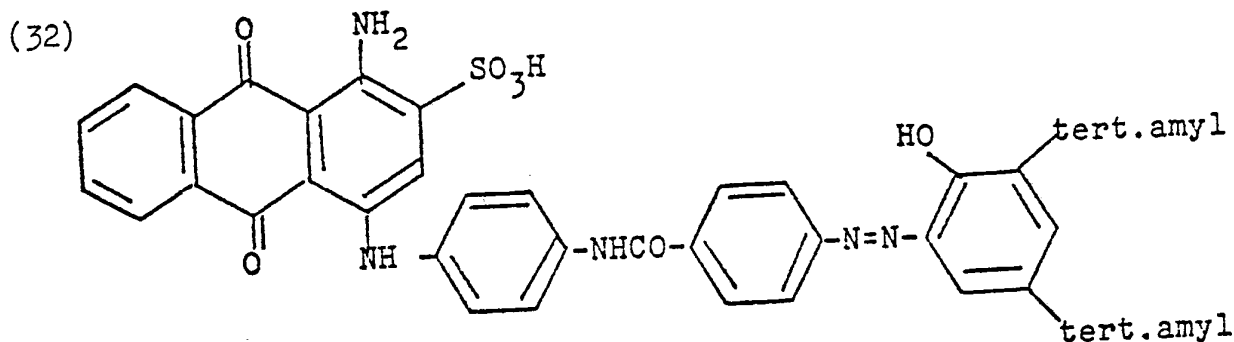
worin Hal ein Halogenatom ist sowie R_1 und L die angegebenen Bedeutungen haben, umsetzt.

Ein Beispiel für eine Azo-Anthrachinonverbindung der Formel (27) ist eine solche der Formel



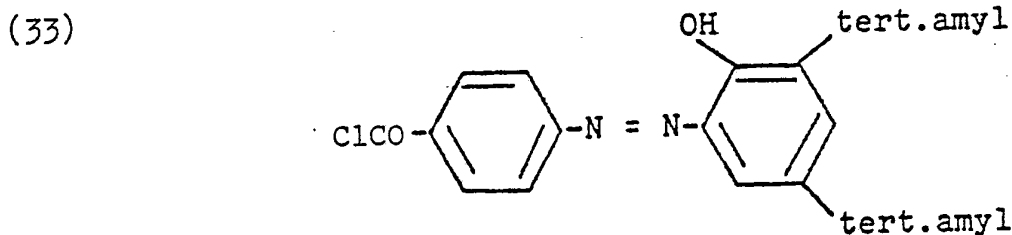
worin B die angegebene Bedeutung hat.

Ein weiteres Beispiel für ein Azo-Anthrachinon der Formel (27) ist die Verbindung der Formel



Verbindungen der allgemeinen Formel (27) kann man auch dadurch herstellen, dass man die -L-Gruppe aus Anthrachinon und Azovorläufern herstellt. Die Verbindung

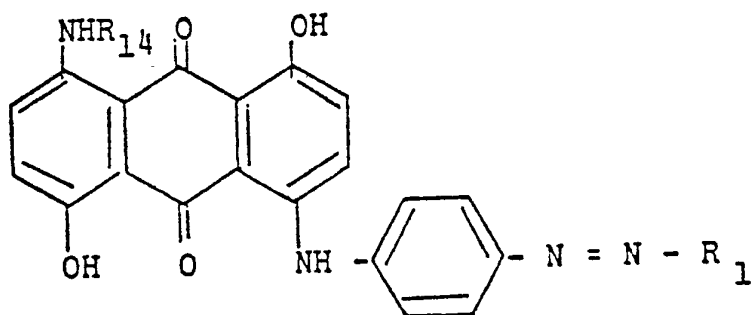
der Formel (32) kann man zum Beispiel dadurch herstellen, dass man eine Verbindung der Formel (24) mit einer Azoverbindung der Formel



umsetzt.

Eine weitere Gruppe geeigneter Azo-Anthrachinone der Formel (22) sind solche der Formel

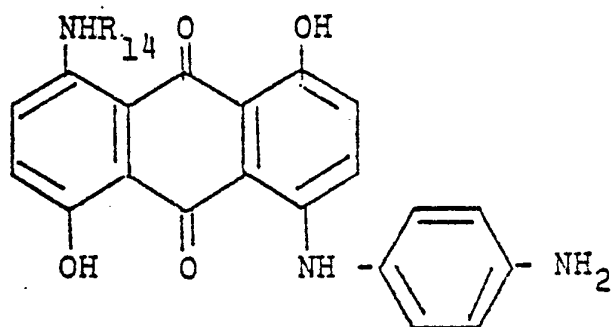
(34)



worin R_1 und R_{14} die angegebenen Bedeutungen haben. Verbindungen der Formel (34) kann man auf ähnliche

²⁰ Weise wie Verbindungen der Formel (23) herstellen, d.h. durch Diazotierung einer Verbindung der Formel

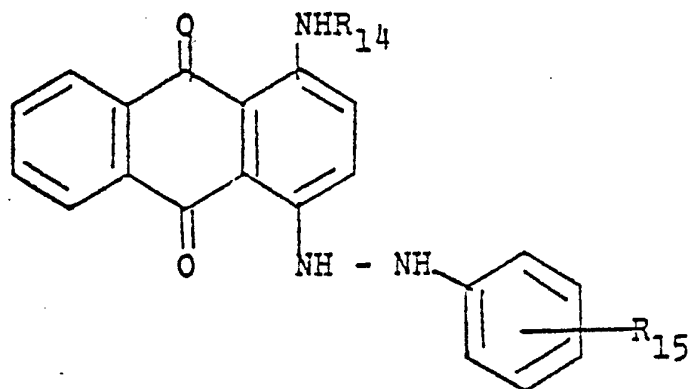
(35)



mit nachfolgender Kupplung mit einem Kuppler $R_1^+A^-$, worin A^- ein Kation ist und R_1 und R_{14} die angegebenen Bedeutungen haben.

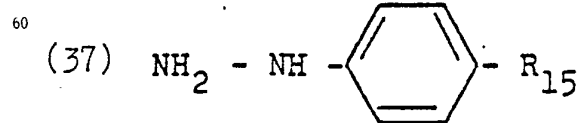
Eine weitere nützliche Gruppe von Verbindungen der allgemeinen Formel (22) sind Hydrazo-anthrachinone der Formel

(36)



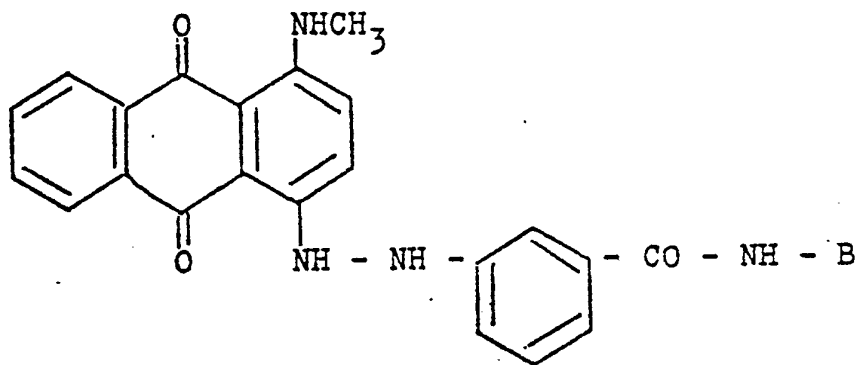
worin R_{14} die angegebene Bedeutung hat und R_{15} entweder mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppe ist, die eine solche Alkylgruppe (Alkoxy oder Alkylmercapto mit 10 bis 24, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen) enthält oder eine wie oben erwähnte Arylbasisgruppe ist.

Hydrazo-anthrachinone der Formel (36) lassen sich dadurch herstellen, dass man eine Verbindung der Formel (29) in alkalischem Medium mit einem substituierten Phenylhydrazin der Formel



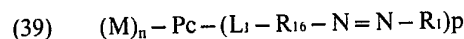
⁶⁵ worin R_{15} die dafür oben angegebene Bedeutung hat, umgesetzt. Ein Beispiel für ein Hydrazo-anthrachinon der Formel (36) ist die Verbindung der Formel

(38)



worin B die angegebene Bedeutung hat.

Eine weitere Gruppe von beim erfindungsgemässen Verfahren verwendbaren Azoverbindungen der Formel (1) sind die Azophthalocyaninverbindungen der Formel



worin M ein Metall, n 0 oder 1, Pc ein Phthalocyaninkomplex und L_1 eine Brückengruppe ist, R_1 die angegebene Bedeutung hat sowie p 1 bis 4 ist und R_{16} einen gegebenenfalls substituierten aromatischen oder heterocyclischen Ring darstellt.

Beispiele für M sind Kupfer, Kobalt, Eisen, Nickel, Magnesium, Mangan, Barium und Zink.

Vorzugsweise ist M Kupfer, n 1 und p 2.

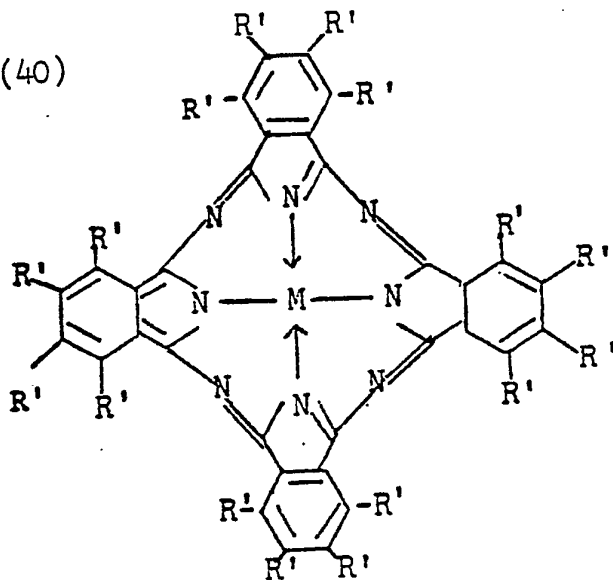
L_1 ist vorzugsweise entweder eine kurze Brückengruppe oder enthält einen löslichmachenden Teil, beispielsweise eine quartäre Ammoniumgruppe.

R_{16} ist vorzugsweise eine gegebenenfalls durch Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogen oder Hydroxyl substituierte Phenylgruppe.

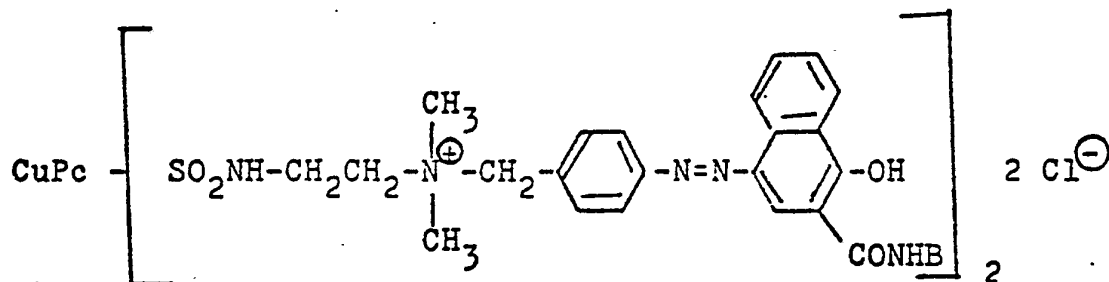
Bei der Spaltung der Azobrücke wird ein diffundierbarer blaugrüner Farbstoff freigesetzt.

Ein Phthalocyaninkomplex lässt sich durch die Formel

(40)

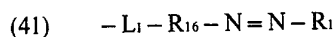


(43)



wiedergeben, worin M das Metall darstellt, welches gegebenenfalls vorhanden ist (aber in dessen Abwesenheit durch zwei H-Atome ersetzt ist), und die Substituenten R' jeweils Wasserstoff, Chlor oder Brom, SO_3H oder SO_3W , wobei W Na, K oder NH_4 ist, sein können.

In den Phthalocyaninen der Formel (40) stehen mindestens 1, aber nicht mehr als 4 Substituenten R' der Formel (40) für eine Gruppe der Formel



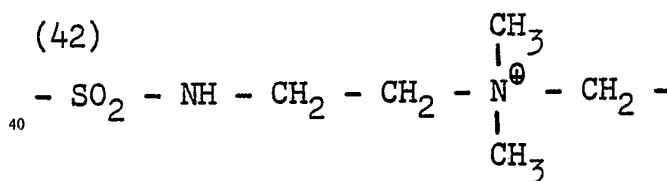
worin L_1 , R_1 und R_{16} die angegebenen Bedeutungen haben.

Vorzugsweise sind sämtliche an den Phthalocyaninkomplex gebundenen Gruppen in der Formel (41) gleich, aber sie können auch verschieden sein.

Phthalocyaninkomplexe sind in General Synthetic Procedures for Phthalocyanine Dyes [Allgemeine synthetische Methoden für Phthalocyaninfarbstoffe], Kapitel 5, von E.H. Moser und A.L. Thomas in Phthalocyanine Compounds [Phthalocyaninverbindungen] beschrieben. (Reinhold, 1963).

Eine bevorzugte Gruppe L_1 entspricht der Formel

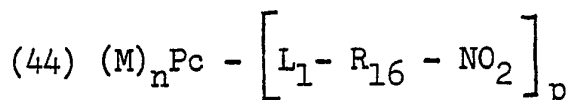
(42)



Ein besonders geeignetes Phthalocyanin der Formel (40) ist die Verbindung der Formel

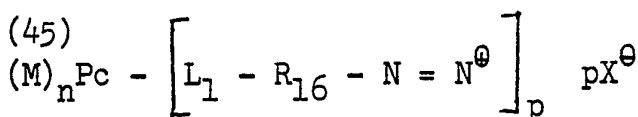
worin B die angegebene Bedeutung hat.

Üblicherweise besteht die erste Stufe bei der Herstellung der Azophthalocyaninverbindungen der Formel (41) darin, dass man eine Verbindung der Formel



worin L_1 , M , n , P_c , R_{16} und p die angegebenen Bedeutungen haben, herstellt.

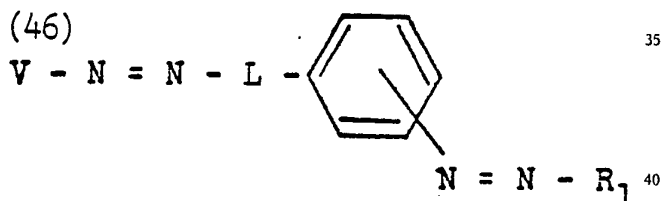
Die zweite Stufe besteht darin, dass man NO_2 zu NH_2 reduziert und dieses dann diazotiert. Danach wird 1 Mol der Diazoverbindung der Formel



worin L_1 , M , n , P_c , R_{16} , X und p die angegebenen Bedeutungen haben und $X^{\ominus}$ ein Anion ist, mit p Mol eines Kupplers der Formel $R_1^{\oplus} A^{\ominus}$, worin R_1 die angegebene Bedeutung hat und $A^{\ominus}$ ein Kation ist, gekuppelt.

Im Fall der Verbindungen der Formel (2) und (3), in denen D ebenfalls eine Azobrücke enthält, eignen sich nur solche, in denen die Azogruppe im Rest D gegen Reduktion stabiler ist als die $-N=N-$ Brücke der Azoverbindungen der Formel (2) oder die $-NH-NH-$ Brücke der Hydrazoverbindungen der Formel (3).

Ein Beispiel für eine geeignete Klasse von Azoverbindungen der Formel (2) sind Verbindungen der allgemeinen Formel.



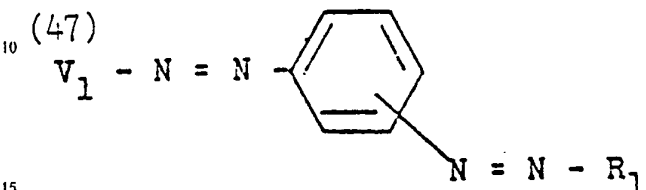
worin R_1 die angegebene Bedeutung hat, L entweder eine Brückengruppe oder eine direkte Bindung sowie V eine einen aromatischen oder heterocyclischen Ring enthaltende Gruppe darstellt, wobei mindestens eine der Gruppen L und V eine aktive Methylengruppe trägt.

Es wird angenommen, dass die Gruppe R_1 die Azobrücke, an die sie gebunden ist, durch die reduzierende Verbindung leichter spaltbar macht als die andere Azobrücke in der Verbindung. Diese andere Azobrücke ist gegen Reduktion durch die Gegenwart der Gruppe, welche die daran gebundene

aktive Methylengruppe trägt, stabilisiert.

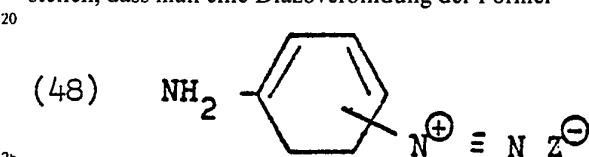
Eine aktive Methylengruppe tragende Gruppen sind beispielsweise Pyrazolone, Hydroxypyridone und die Ketomethylengruppe $-CO-CH_2-CO-$.

Eine Gruppe geeigneter Azoverbindungen der Formel (46) enthalten die aktive Methylengruppe in der Gruppe V . Diese Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel

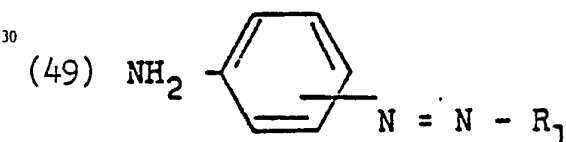


worin V_1 eine Gruppe ist, welche eine aktive Methylengruppe trägt.

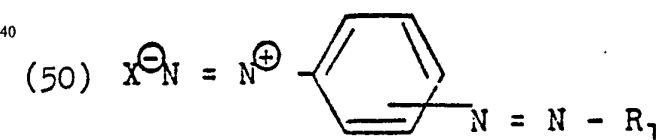
Verbindungen der Formel (47) lassen sich dadurch herstellen, dass man eine Diazoverbindung der Formel



worin Z ein Anion ist, mit einem Kuppler der Formel $R_1^{\oplus} A^{\ominus}$ kuppelt, was eine Verbindung der Formel

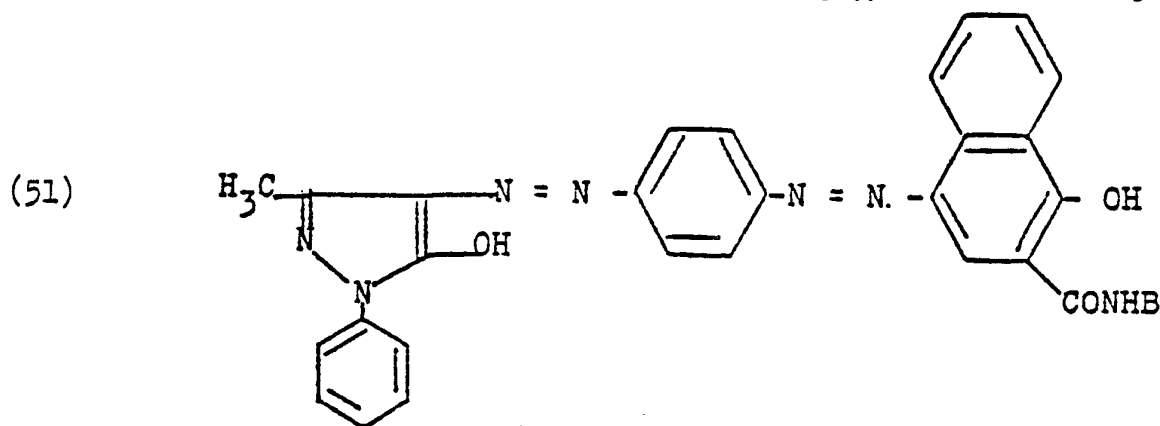


ergibt, worin R_1 die angegebene Bedeutung hat und $A^{\oplus}$ ein Kation ist, die Verbindung der Formel (49) diazotiert, was eine Verbindung der Formel



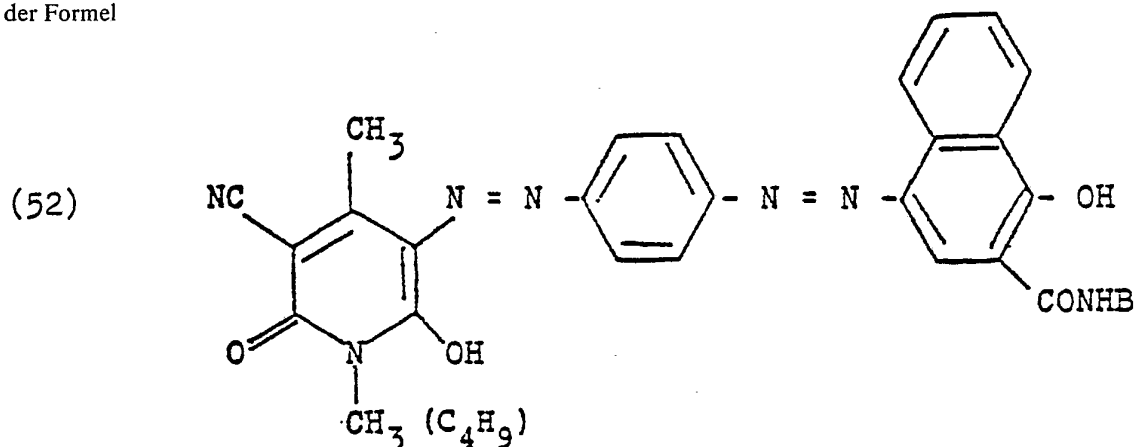
ergibt, worin R_1 die angegebene Bedeutung hat, und die Verbindung der Formel (50) mit einem Kuppler der Formel $V_1^{\oplus} A^{\ominus}$, worin V_1 die angegebene Bedeutung hat und A ein Kation ist, kuppelt, was eine Verbindung der Formel (47) ergibt.

Ein Beispiel für eine Verbindung der Formel (47) ist die eine Pyrazolongruppe enthaltende Verbindung der Formel



worin B die angegebene Bedeutung hat.

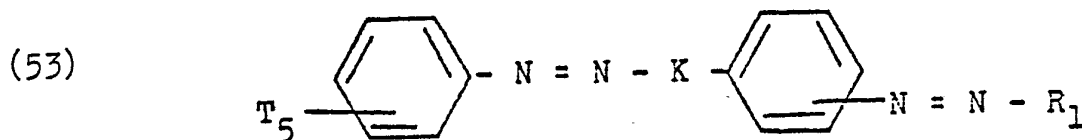
Ein weiteres Beispiel für eine Verbindung der Formel (47) ist die eine Hydroxypyridongruppe enthaltende Verbindung der Formel



worin B die angegebene Bedeutung hat.

Eine weitere Gruppe geeigneter Azoverbindungen der Formel (46) enthalten die Gruppe, welche die aktive Methy-

lengruppe trägt, in der Brückengruppe L. Diese Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel

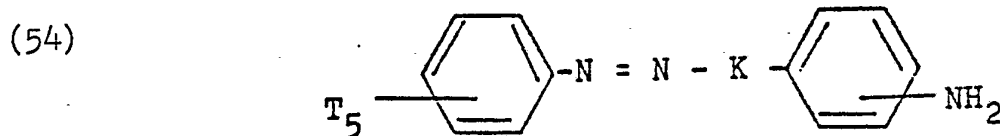


worin T_5 mindestens einen Substituenten darstellt, K eine Gruppe ist, die eine aktive Methylengruppe trägt, und R_1 die angegebene Bedeutung hat. Beispiele für Substituenten T_5 sind Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4, vorzugsweise 1 bis 2, Kohlenstoffatomen, eine substituierte Aminogruppe, beispielsweise eine Mono- oder Dialkylaminogruppe, worin Alkyl 1 bis 4, vorzugsweise 1 bis 2, Kohlenstoffatome enthält, ein Halogenatom (Chlor, Brom), Carboxyl oder eine Amidgruppe.

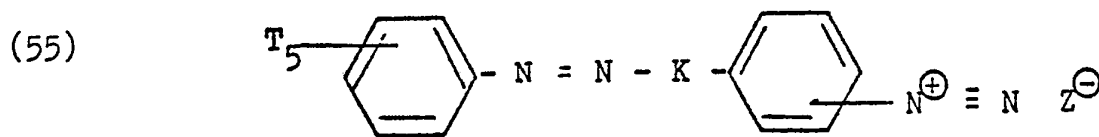
rem Interesse, da die Substituenten T_5 in erheblichem Ausmass die Farbe des freigesetzten Farbstoffs bestimmen, wenn die Azobrücke, an die R_1 gebunden ist, gespalten wird. Beispielsweise ist der freigesetzte Farbstoff gelb, wenn T_5 4-Methoxy ist. Liegt 3,4-Dimethoxy vor, so wird ein dunklerer gelber Farbstoff freigesetzt. Liegt 4-Diäthylamino vor, so ist der Farbstoff rötlichorange.

Verbindungen der Formel (53) lassen sich dadurch herstellen, dass man eine Verbindung der Formel

Die Azoverbindungen der Formel (53) sind von besondere 40

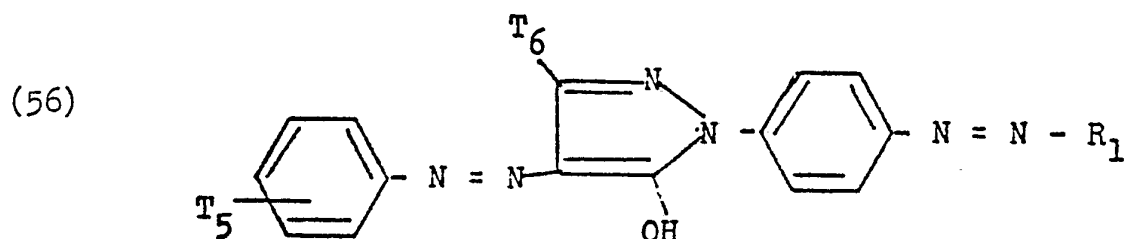


diazotiert, was eine Diazoverbindung der Formel



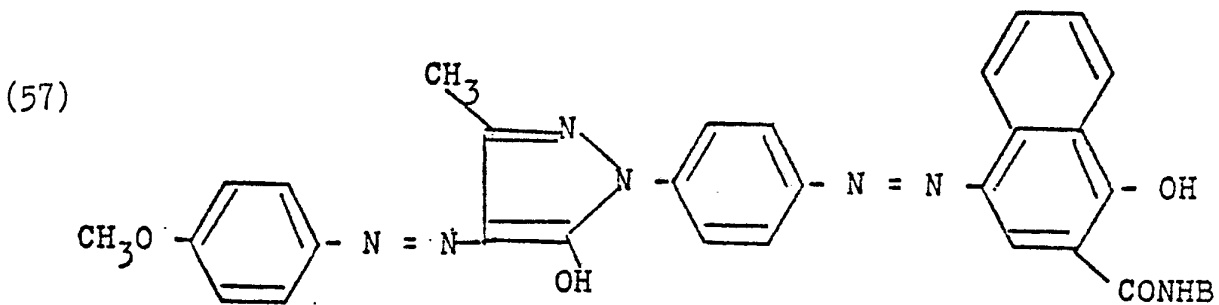
ergibt, und dann diese Verbindung mit einem Kuppler der Formel $R_1^+A^+$ kuppelt, was eine Verbindung der Formel (53) ergibt, wobei in der obigen Formel T_5 und K die angegebenen Bedeutungen haben sowie A^+ ein Kation und Z^- ein Anion ist.

Eine besondere Klasse von Verbindungen der Formel (53) sind solche, worin K ein Pyrazolonrest ist. Diese Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel



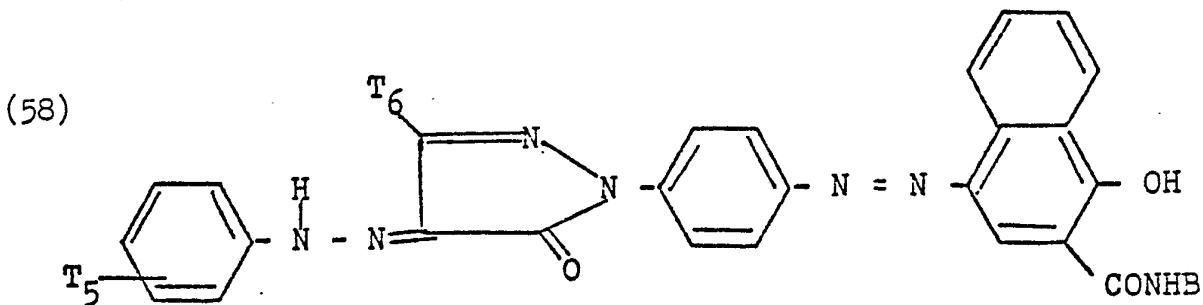
worin T_5 und R_1 die angegebenen Bedeutungen haben und T_6 Wasserstoff oder ein Substituent, beispielsweise Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl ist.

Ein Beispiel für eine Verbindung der Formel (56) ist eine solche der Formel



worin B die angegebene Bedeutung hat.

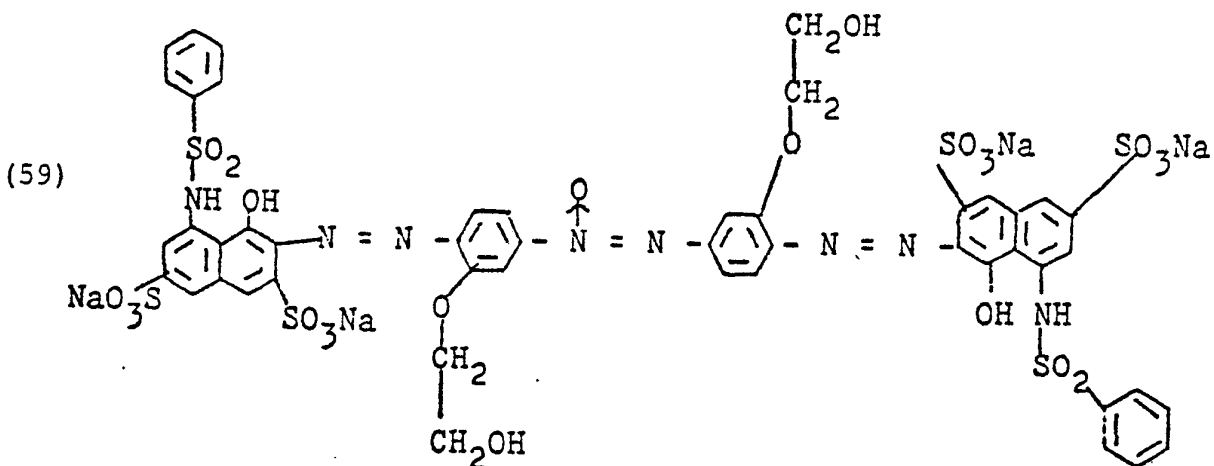
Verbindungen der Formel (53) treten häufig in der Hydrazoform auf, welche als Formel



worin sämtliche Symbole die dafür oben angegebenen Bedeutungen haben, geschrieben wird.

Eine zur erfindungsgemässen Verwendung geeignete Azoxyverbindung ist eine solche der Formel

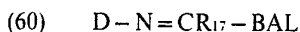
35



Diese Verbindung ist bekannt.

Die Azoverbindungen können unter Anwendung irgendeiner der zur Einarbeitung von Farbkupplern in normales photographisches Material oder Azofarbstoffen in Silberfarbleichmaterial eingesetzten Methoden in die Schicht des photographischen Materials eingearbeitet werden. Derartige Methoden benutzen z.B. auch die Auflösung oder Dispersion der Verbindungen in Wasser sowie Dispersion in Öl.

Eine weitere Klasse geeigneter Verbindungen der Formel (1) sind Verbindungen der allgemeinen Formel



oder der allgemeinen Formel



worin D und BAL die angegebenen Bedeutungen haben und R_{17} , R_{18} und R_{19} je Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen sind sowie das gegen eine Standardwasserstoffelektrode bei einem pH-Wert von unter 3 gemessene Reduktionspotential der $-N = CR_{17}-$ oder der $-NR_{18}-CR_{17}R_{19}-$ Bindung über -200 mV liegt.

Es versteht sich, dass das photographische Material mehr als ein lichtempfindliches Silberhalogenidsystem (Silberhalogenidschicht) mit entweder einer diesem zugeordneten Imino-
65 verbindung der Formel (60) oder einer Aminoverbindung der Formel (61) oder auch ein oder mehrere lichtempfindliche Silberhalogenidsysteme enthalten kann, denen entweder eine

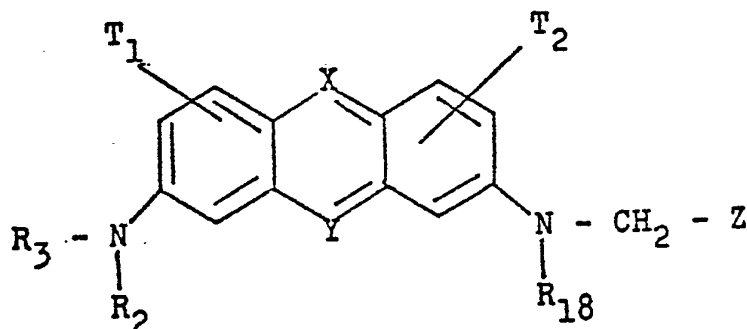
Azoverbindung der Formel (2) oder eine Hydrazoverbindung der Formel (3) zugeordnet ist.

Die Aminoverbindungen der Formel (61) sind Abkömmlinge der Iminoverbindungen der Formel (60), und um Hinweise zu erleichtern, gilt der Begriff «Iminoverbindungen»,

wie weiter unten verwendet, auch für die abgeleiteten Aminoverbindungen und bezieht sich auf Verbindungen der Formeln (60) und (61).

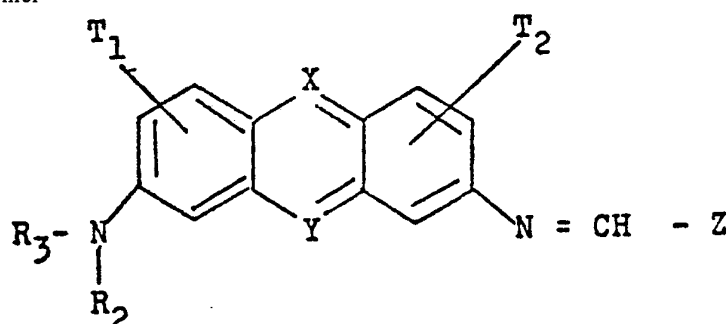
Besonders geeignete Verbindungen der Formel (60) und der Formel (61) sind solche der allgemeinen Formel

(62)



oder der allgemeinen Formel

(63)



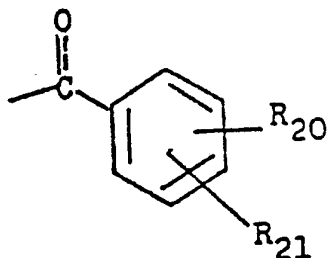
worin T₁, T₂, R₂, R₃, R₁₈, X und Y die angegebenen Bedeutungen haben und Z eine Gruppe ist, welche sowohl eine aktivierende Gruppe (wie weiter unten beschrieben), die mindestens ein Doppelbindungssystem enthält, als auch eine Ballastgruppe trägt.

Die Verbindungen der Formel (63) sind partiell oxydierte Verbindungen der Formel (62).

Unter einer aktivierenden Gruppe versteht man eine vorzugsweise elektronenanziehende Gruppe welche die -NR₁₈-CH₂- oder -N=CH-Bindung aktiviert und der reduktiven Spaltung leichter zugänglich macht. Beispiele für geeignete, ein Doppelbindungssystem enthaltende aktivierende Gruppen sind aromatische Ringe sowie eine Carbonylgruppe enthaltende Gruppen.

Eine besonders geeignete Gruppe Z ist eine solche der allgemeinen Formel

(64)

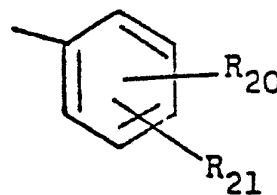


worin R₂₀ eine Ballastgruppe mit mindestens 10 Kohlenstoffatomen und R₂₁ ein Substituent wie gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Halogen, bzw. vorzugsweise Wasserstoff ist.

Die Ballastgruppe kann beispielsweise Alkyl oder Alkoxy mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Alkoxy mit 14 bis 18 Kohlenstoffatomen, sein.

Eine weitere geeignete Gruppe Z entspricht der allgemeinen Formel

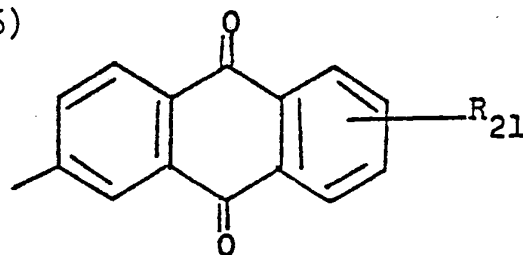
(65)



worin R₂₀ und R₂₁ die angegebenen Bedeutungen haben.

Eine weitere geeignete Gruppe Z entspricht der allgemeinen Formel

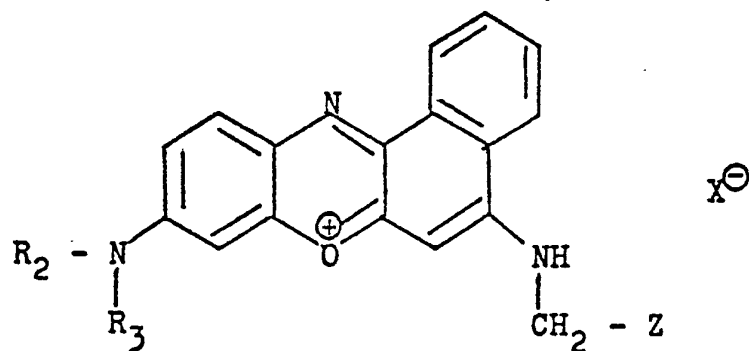
(66)



worin R₂₁ die angegebene Bedeutung hat.

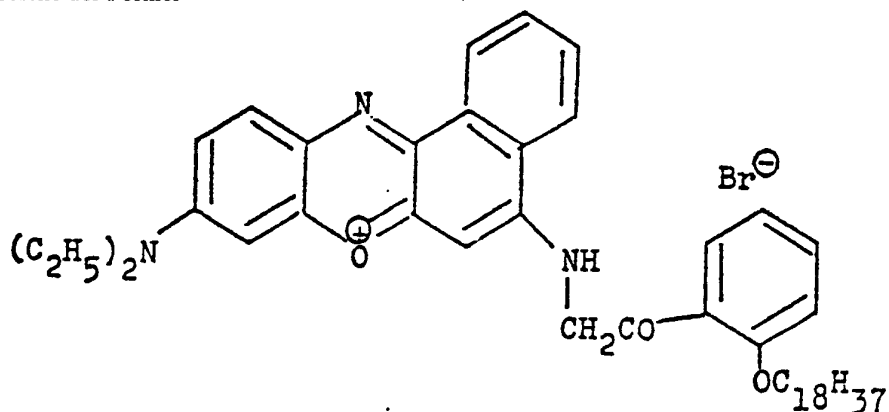
Wenn X beispielsweise N und Y O⁺ ist, so sind die Verbindungen der Formeln (62) und (63) Oxazinverbindungen. Besonders geeignete Farbstoffe entsprechen der Formel

(67)



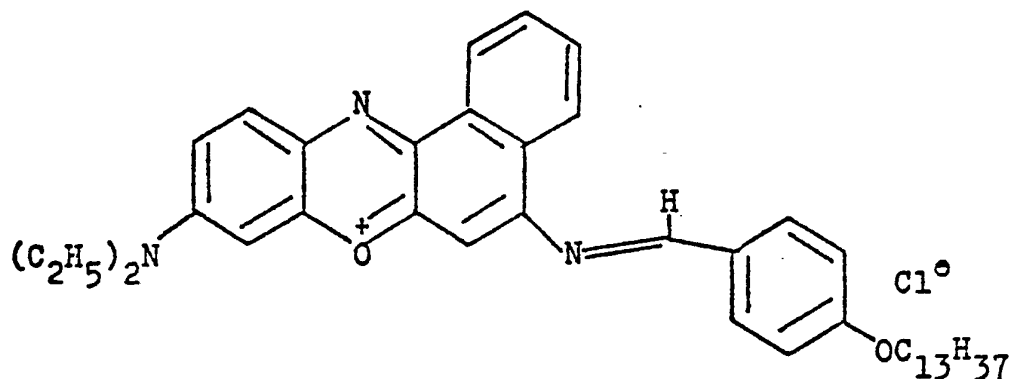
worin $X^\ominus$ ein Anion ist und R_2 und R_3 die angegebenen Bedeutungen haben. Ein Beispiel für eine solche Oxazinverbindung ist eine solche der Formel ¹⁵

(68)



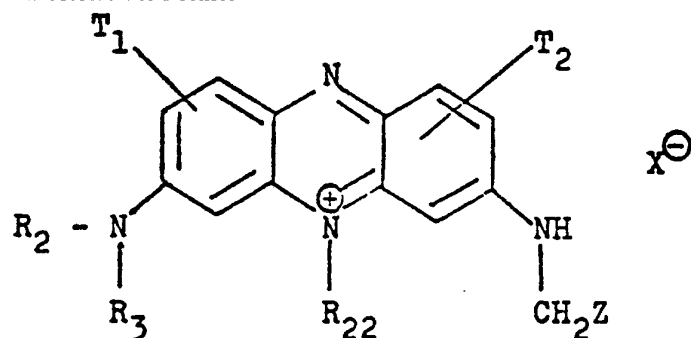
Eine Oxazinverbindung der Formel (63) ist eine solche der Formel

(69)



Verbindungen der Formel (62), worin X N und Y $NR_5^\ominus$ ist, ⁵⁰ sind Phenazinfarbstoffe. Besonders geeignete Phenazinverbindungen der Formel (62) sind Farbstoffe der Formel

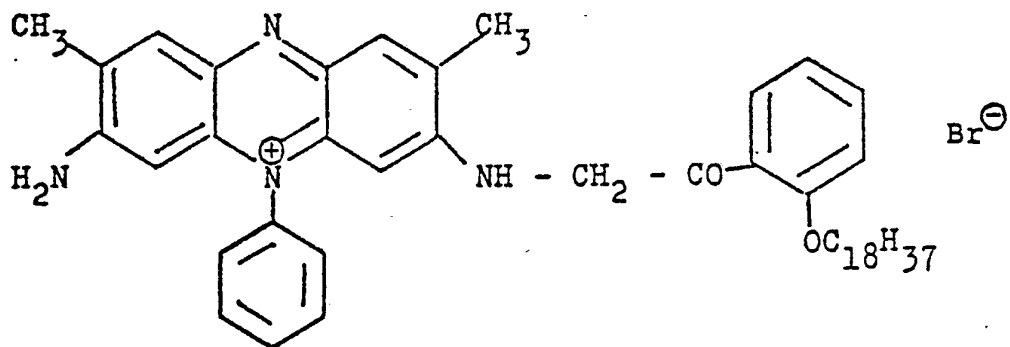
(70)



worin R_2 , R_3 , T_1 , T_2 , X und Z die angegebenen Bedeutungen haben und R_{22} Wasserstoff, Alkyl (mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen) und vorzugsweise eine Phenylgruppe ist. Ein Beispiel

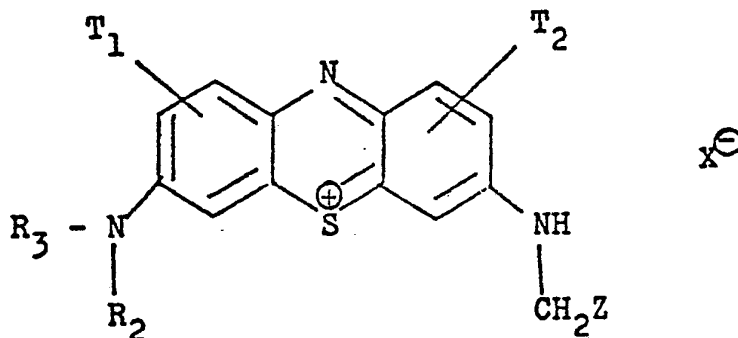
für eine derartige Phenazinverbindung ist eine solche der Formel

(71)



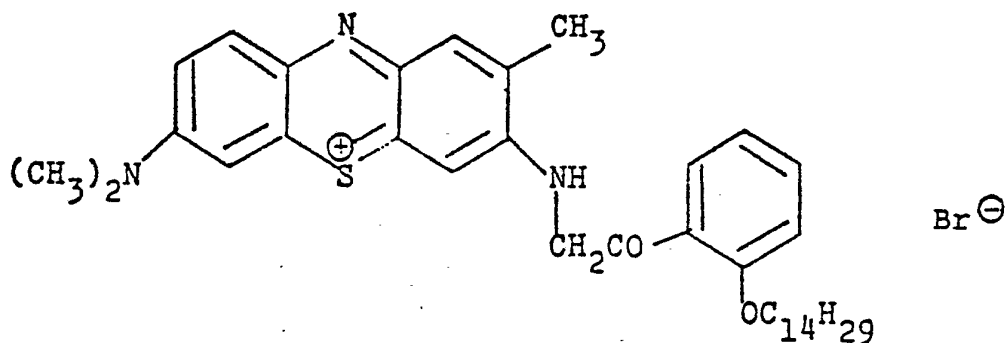
Verbindungen der Formel (62), worin X N und Y S⁺ ist, sind Thiazinfarbstoffe. Nützliche Thiazinverbindungen entsprechen der Formel

(72)



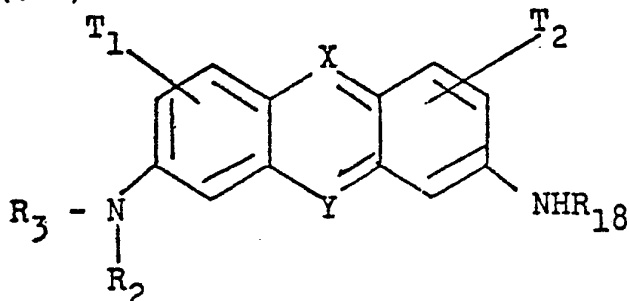
worin T₁, T₂, R₂, R₃, X⁻ und Z die angegebenen Bedeutungen haben und T₂ vorzugsweise eine Methylgruppe ist. Ein Beispiel für eine derartige Thiazinverbindung ist eine solche der Formel

(73)



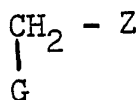
Verbindungen der Formel (62) lassen sich dadurch herstellen, dass man einen Farbstoff der Formel

(74a)



mit Alkali und einem geeigneten Alkylierungsmittel der Formel

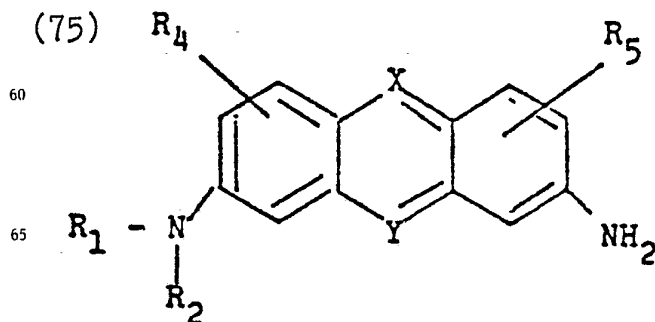
(74b)



worin G eine Abgangsgruppe darstellt sowie X, Y, Z, R₂, R₃, R₁₈, T₁ und T₂ die angegebenen Bedeutungen haben, behandelt. Eine Abgangsgruppe ist beispielsweise Halogen, insbesondere Br.

Verbindungen der Formel (63) lassen sich dadurch herstellen, dass man einen Farbstoff der Formel

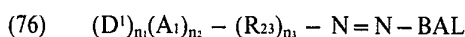
(75)



worin X, Y, R₁, R₂, R₄ und R₅ die angegebenen Bedeutungen haben, mit einem substituierten Aldehyd der Formel Z-CHO, worin Z die dafür oben angegebene Bedeutung hat, kondensiert.

In den beim erfindungsgemässen Verfahren verwendbaren Azoverbindungen der Formel (2) ist D durch eine kovalente Bindung mit der Azogruppe verknüpft. In den Imino- bzw. Aminoverbindungen der Formeln (60) bzw. (61) ist D ebenfalls durch eine kovalente Bindung mit den Imino- bzw. Aminogruppen verknüpft. In einer anderen, beim erfindungsgemässen Verfahren besonders geeigneten Klasse von Azofarbstoffen besteht jedoch die Gruppe, welche den vorgebildeten Farbstoff enthält, aus einem vorgebildeten Farbstoff D', der durch eine Ionenbindung mit der Gruppe D verknüpft ist.

Verbindungen dieser Art entsprechen der allgemeinen Formel



worin A₁ eine geladene Gruppe mit positiver oder negativer Ladung darstellt, D' den Rest eine diffundierbaren Farbstoffs bedeutet, der eine Ladung mit dem entgegengesetzten Vorzeichen wie A₁ trägt, R₂₃ ein gegebenenfalls substituierter aromatischer oder heterocyclischer Ring ist, welcher vorhanden ist, ausser wenn A₁ eine geladene heterocyclische Gruppe ist, n₁ 1 oder 2, n₂ 1 oder 2 und n₃ 0 oder 1 ist und sowie BAL die angegebene Bedeutung hat. Beispiele für die Substitution in R₂₃, welches beispielsweise Phenyl, Naphthyl oder Pyridyl ist, sind Alkyl- oder Alkoxygruppen (C₁-C₄) und Halogenatome (Fluor, Chlor, Brom) oder Hydroxyl.

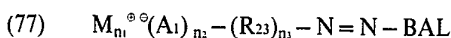
In der Formel (76) stellt somit die Gruppe (D')_{n₁}(A₁)_{n₂} - (R₂₃)_{n₃} die Gruppe D der Formel (1) dar.

Beispiele für eine positiv geladene Gruppe A₁ sind eine quartäre Ammoniumgruppe, eine quartäre Phosphonium- oder Arsoniumgruppe sowie eine Guanidiniumgruppe.

Beispiele für eine negativ geladene Gruppe A₁ sind die anionische Sulfonsäure-, Phosphonsäure- und Alkylsulfatgruppe.

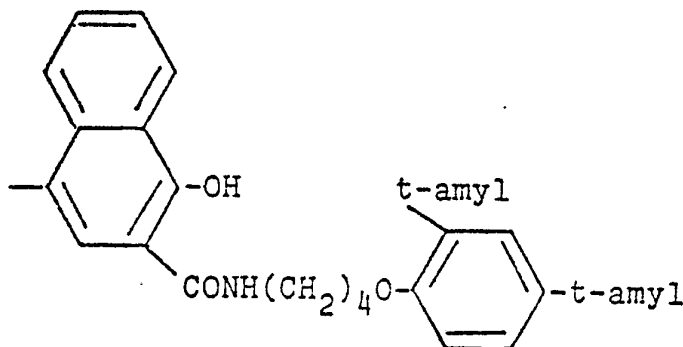
Für den Rest des diffundierbaren Farbstoffs D₁ geeignete Farbstoffklassen sind beispielsweise Phthalocyanine, Anthrachinone und Azine, einschliesslich Oxazinen und Thiazinen, sowie Acridine. Ferner sind Indigofarbstoffe, Oxonole, Pyryliumfarbstoffe sowie Azo- und Azoxyfarbstoffe verwendbar.

Ist A₁ in der Formel (76) anionisch, so kann man die Verbindungen der Formel (76) durch Umsetzung mit einem kationischen oder basischen Farbstoff, wie den im Colour Index beschriebenen, aus Verbindungen der Formel



herstellen, worin A₁, R₂₃, BAL, n₁, n₂ und n₃ die angegebenen Bedeutungen haben und M ein Kation ist.

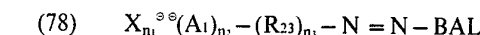
(82)



Die Vermischung von Lösungen eines geeigneten kationischen oder basischen Farbstoffs mit einer Verbindung der Formel (77) führt zur Ausfällung einer Verbindung der Formel (76). Die ausgefällte Verbindung kann dann gereinigt werden. Andererseits kann das Lösungsgemisch eine wässrige Gelatinelösung sein, und in diesem Fall entsteht eine Gelatinesuspension der Verbindung der Formel (76), welche dann einer photographischen Giesslösung zum Giessen auf einen Filmträger zugesetzt werden kann.

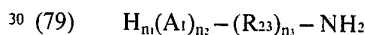
Die Verbindungen der Formel (76) lassen sich jedoch in situ in einer gegossenen Gelatineschicht herstellen. In diesem Fall bereitet man einen Gelatineguss, der eine Verbindung der Formel (77) enthält, und bringt eine Lösung eines kationischen Farbstoffs auf diesen auf. Dabei wird eine Verbindung der Formel (76) in situ in der gegossenen Gelatineschicht gebildet.

Ist A₁ eine kationische Verbindung der Formel (76), so kann man diese in ähnlicher Weise aus Verbindungen der Formel

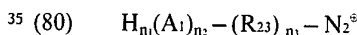


worin A₁, R₂₃, BAL, n₁, n₂ und n₃ die angegebenen Bedeutungen haben und X[⊖] ein Anion ist, unter Verwendung löslicher anionischer oder saurer Farbstoffe wie den im Colour Index angeführten herstellen.

Verbindungen der Formel (78) kann man dadurch herstellen, dass man eine Verbindung der Formel

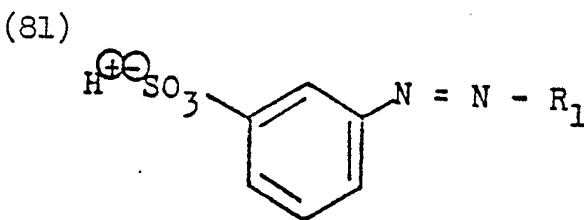


worin A₁, R₂₃, n₁, n₂ und n₃ die angegebenen Bedeutungen haben, diazotiert, was eine Verbindung der Formel



liefert, und dann diese Diazoverbindung mit einem Kuppler R₁[⊕]M[⊖], worin R₁ die oben angegebene Bedeutung hat und M[⊖] ein Kation ist, kuppelt.

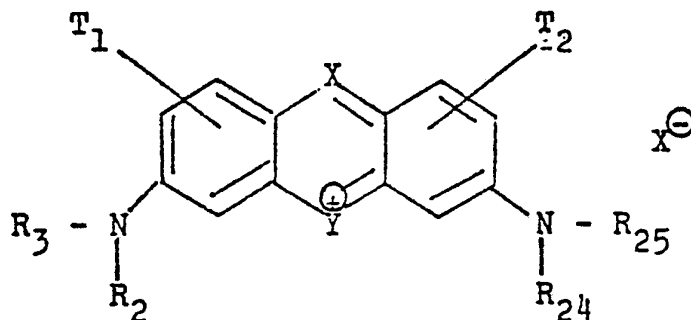
Eine besonders geeignete Verbindung der Formel (77) ist eine solche der Formel



worin R₁ die angegebene Bedeutung hat. Besonders bevorzugt entspricht R₁ der Formel

Zur Herstellung der Verbindung der Formel (78) geeignete basische Farbstoffe sind solche der allgemeinen Formel

(83)

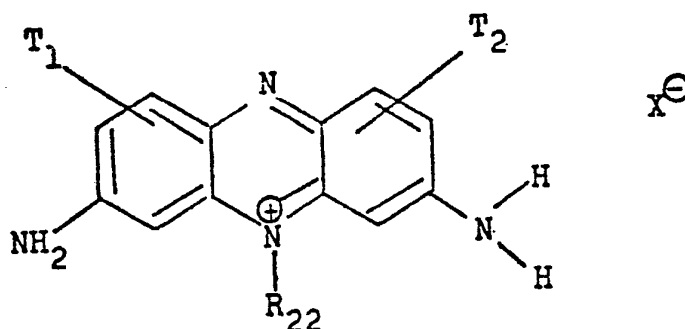


worin T₁, T₂, R₂, R₃, X, Y und X[⊖] die angegebenen Bedeutungen haben sowie R₂₄ und R₂₅ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methyl oder Äthyl, oder gegebenenfalls substituierte Arylgruppen (Phenyl) sind. Die Substituenten sind beispielsweise Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogen (Chlor, Brom), Hydroxyl oder Carboxyl.

Verbindungen der Formel (83), worin X N und Y NR₅ ist, sind Phenazinverbindungen.

Besonders geeignete Phenazinverbindungen der Formel (83) sind Phenazine der Formel

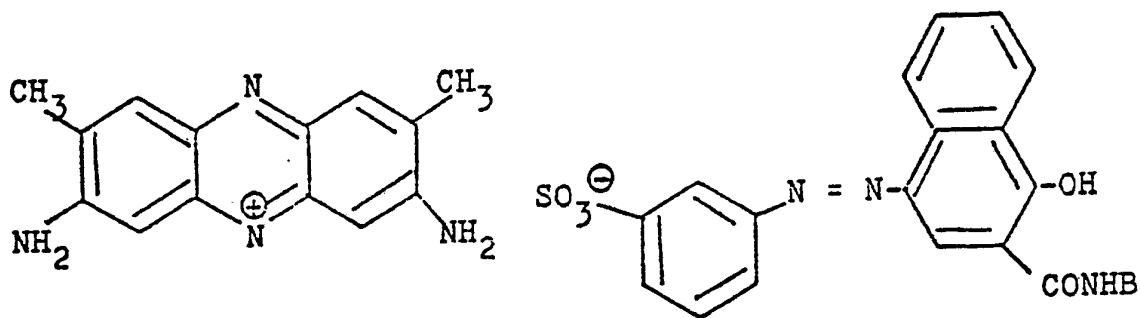
(84)



worin T₁, T₂ und R₂₂ die angegebene Bedeutung haben. Vorzugsweise ist R₂₂ eine Phenylgruppe. X[⊖] ist ein Anion.

Ein Beispiel für eine derartige Phenazinverbindung ist eine solche der Formel

(85)



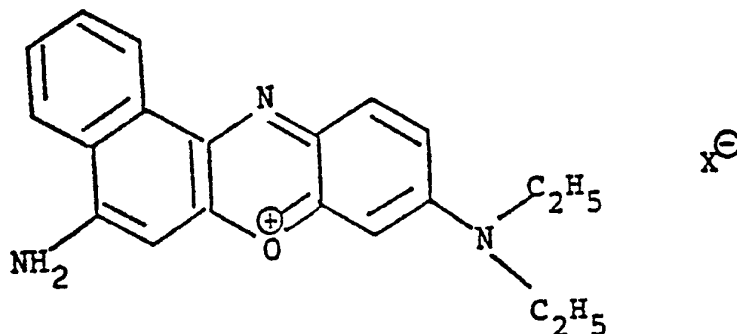
worin B die angegebene Bedeutung hat.

Bei der Spaltung der Azobrücke wird ein Purpurfarbstoff freigesetzt.

Verbindungen der Formel (83), worin X N und Y für O[⊖] steht, sind Oxazinverbindungen.

Besonders geeignete Oxazinverbindungen der Formel (83) sind solche der Formel

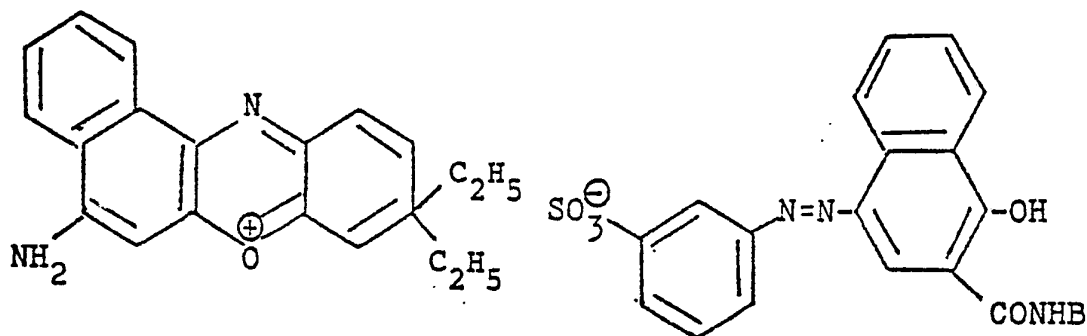
(86)



worin $X^\ominus$ ein Anion ist.

Ein Beispiel für eine derartige Oxazinverbindung ist eine solche der Formel

(87)



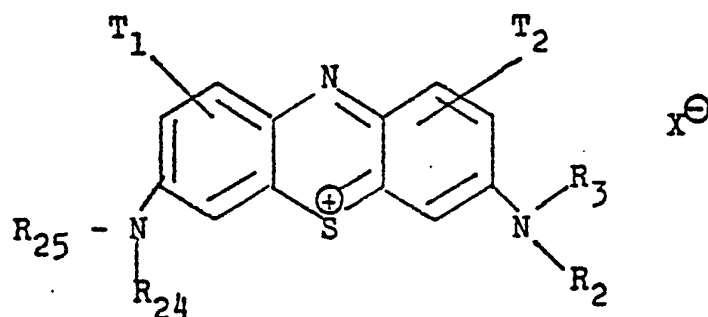
worin B die definierte Gruppe darstellt.

Bei der Spaltung der Azobrücke erhält man einen diffundierbaren bläulichen Farbstoff.

Verbindungen der Formel (83), worin X N und Y $S^\ominus$ ist, sind Thiazinverbindungen.

Besonders geeignete Thiazinverbindungen sind solche der Formel

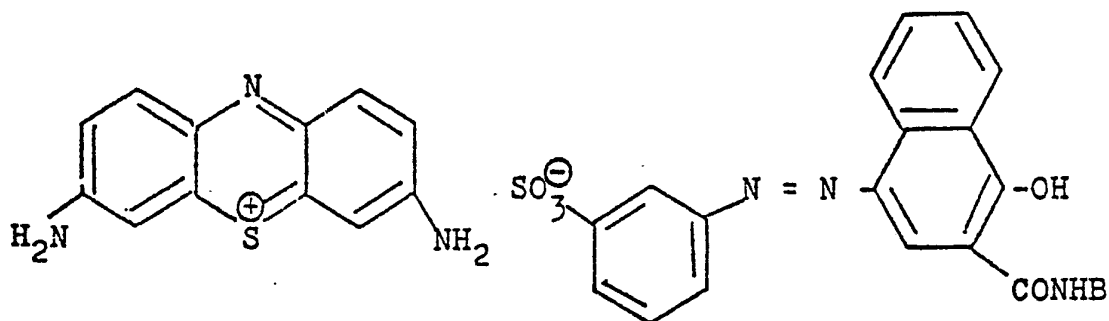
(88)



worin T_1 , T_2 , $X^\ominus$, R_2 , R_3 , R_{24} und R_{25} die angegebenen Bedeutungen haben.

Ein Beispiel für eine derartige Thiazinverbindung ist eine solche der Formel

(89)



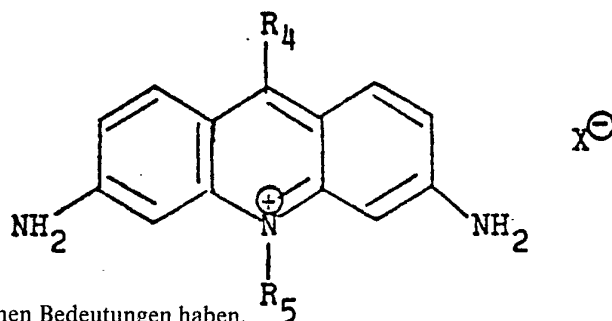
worin B die angegebene Bedeutung hat.

Bei der Spaltung der Azobrücke wird ein blauer Farbstoff freigesetzt.

Verbindungen der Formel (83), worin X für CR_4 und Y für $N^\ominus R_3$ steht, sind Acridinverbindungen.

Besonders geeignete Acridinverbindungen sind solche der Formel

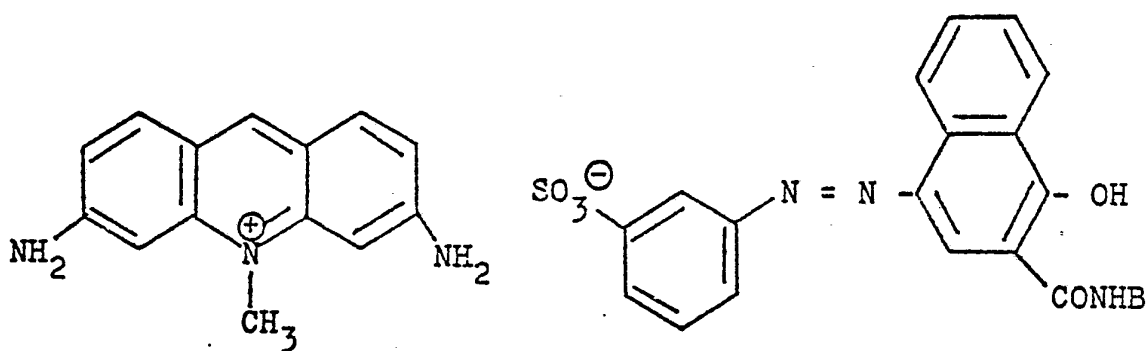
(90)



worin $X^\ominus$, R_4 und R_5 die angegebenen Bedeutungen haben.

Ein Beispiel für eine derartige Acridinverbindung ist eine solche der Formel

(91)



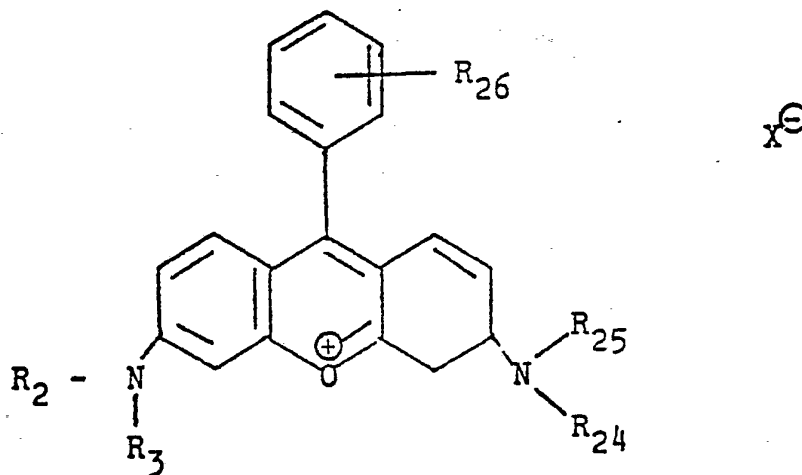
worin B die angegebene Bedeutung hat.

Bei der Spaltung der Azobrücke wird ein diffundierbarer gelber Acridinfarbstoff freigesetzt.

Verbindungen der Formel (83), worin X CR₄ und Y O⁺ ist, sind Pyryliumverbindungen.

Besonders geeignete Pyryliumverbindungen sind solche der Formel

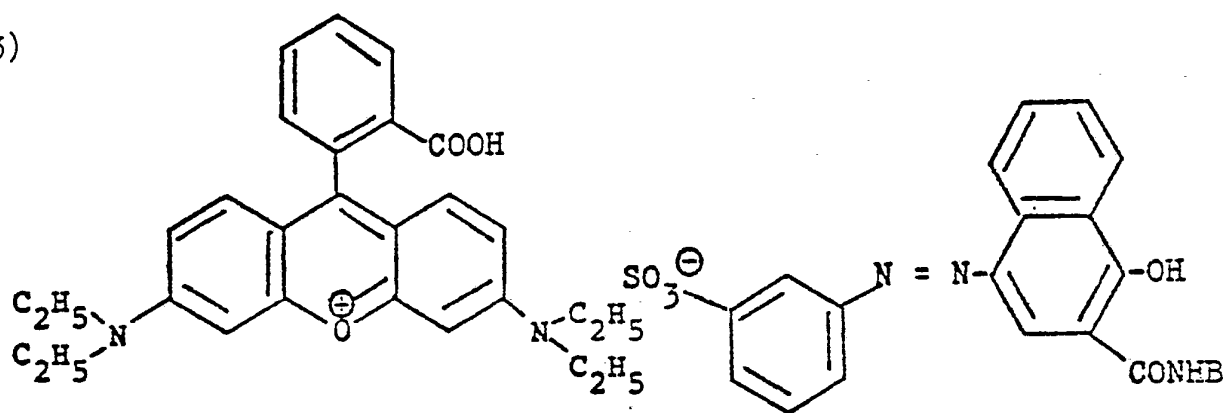
(92)



worin R₂, R₃, R₂₄, R₂₅ und X⁻ die angegebenen Bedeutungen haben und R₂₆ einen Substituenten wie Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogen (Chlor, Brom, Fluor), Hydroxyl oder Carboxyl darstellt.

Ein Beispiel für eine Rhodaminverbindung der Formel (78) ist eine solche der Formel

(93)

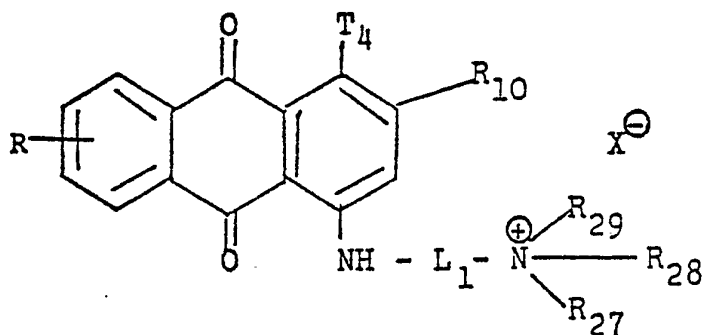


worin B die angegebene Bedeutung hat.

Bei der Spaltung der Azobrücke des Farbstoffs (93) wird ein purpurner diffundierbarer Rhodaminfarbstoff freigesetzt.

Als weitere basische Farbstoffklasse zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (77) eignen sich basische Anthrachinonfarbstoffe der allgemeinen Formel

(94)

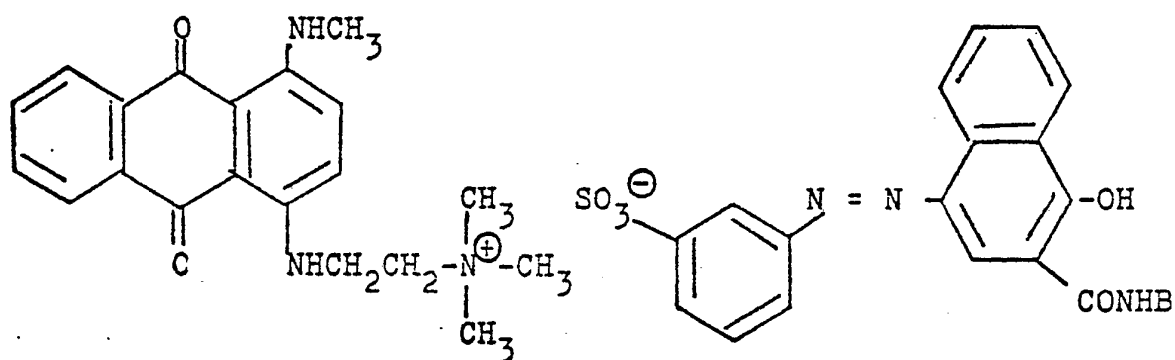


worin R_1 , R_{10} , T_4 , $X^\ominus$ und L die angegebene Bedeutung haben sowie R_{27} , R_{28} und R_{29} Alkyl oder Aryl sind. Die Alkylgruppen enthalten vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome, während Aryl beispielsweise gegebenenfalls durch Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogen (Fluor, Chlor, Brom) oder Hydroxyl substituiertes Phenyl darstellt.

Es versteht sich, dass im Anthrachinonkern weitere Substitution vorliegen kann, insbesondere in dem Ring, der noch nicht substituiert ist. Ferner können R_{27} , R_{28} und R_{29} ein oder mehrere Ringsysteme umfassen.

Ein Beispiel für eine derartige Anthrachinonverbindung der Formel (76) ist eine solche der Formel

(95)

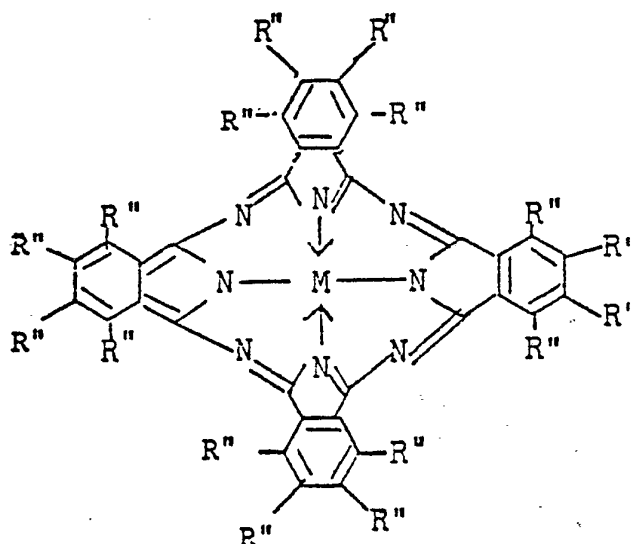


worin B die dafür oben angegebene Bedeutung hat.

Als weitere kationische Farbstoffklasse zur Herstellung der Verbindungen der Formel (76) eignen sich ionische Phthalocyaninfarbstoffe.

Ein Phthalocyaninkomplex kann durch die Formel (96)

(96)

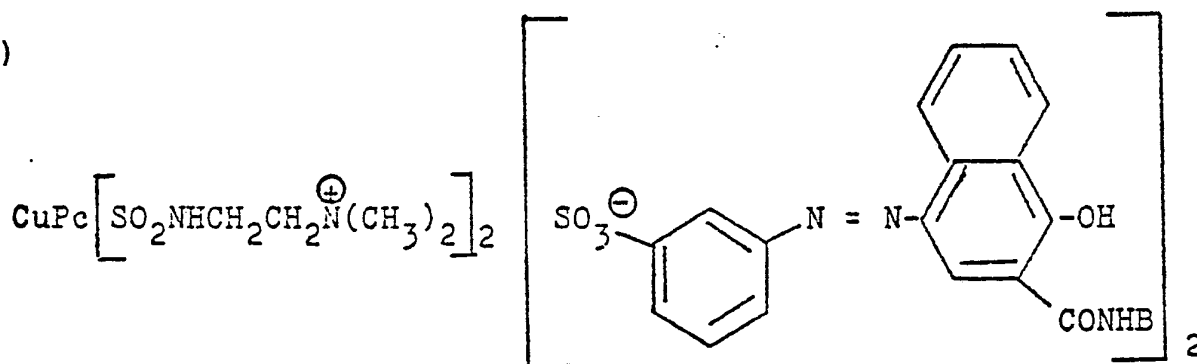


wiedergegeben werden, worin M ein gegebenenfalls vorhandenes Metall und die Substituenten R'' jeweils Wasserstoff, SO_3H oder SO_3W ist, worin W ein Alkali-, insbesondere Natrium- oder Kalium-, oder Ammoniumkation ist, und mindestens ein Substituent R'' der Formel $L-N^{\oplus}R_{27}R_{28}R_{29}$ ent-

spricht, worin L , R_{27} , R_{28} und R_{29} die angegebenen Bedeutungen haben.

Als M kann Eisen, Nickel oder Kobalt und vorzugsweise Kupfer vorliegen. Ein Beispiel für eine derartige Phthalocyaninverbindung der Formel (76) ist eine solche der Formel

(97)



worin B die angegebene Bedeutung hat und Pc den Phthalocyaninkern der Formel (96) darstellt.

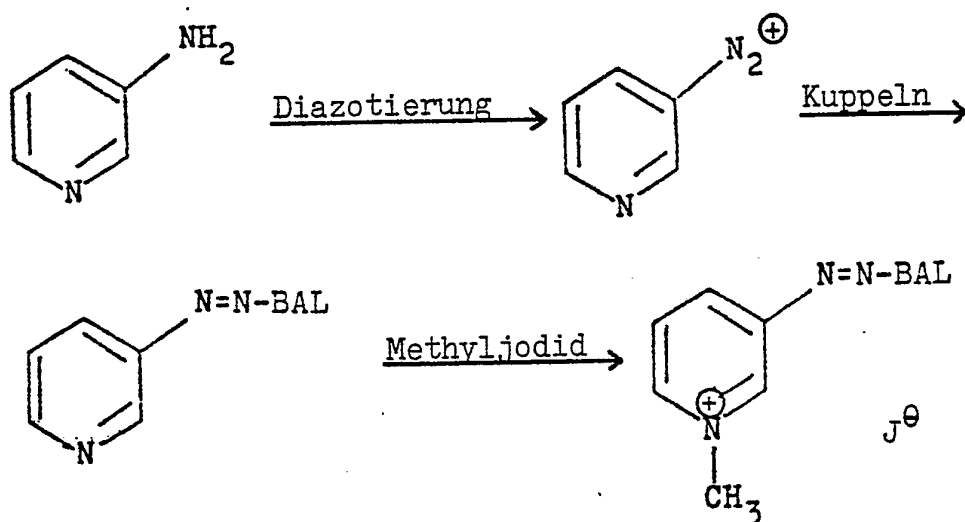
Verbindungen der Formel (76) lassen sich dadurch herstellen, dass man ein Amin der Formel A-NH₂, worin A entweder einen quaternisierbaren heterocyclischen Ring oder einen aromatischen oder heterocyclischen Ring mit einer daran gebundenen, in eine kationische Gruppe überführbaren Gruppe darstellt, diazotiert und dann die so erhaltene Diazoniumverbindung der Formel A-N=N⁺ mit einem Kuppler der Formel W⁺BAL⁻, worin W und BAL die angegebenen

Bedeutungen haben, kuppelt und anschliessend die kationische Verbindung durch Umsetzung mit einem Quaternisierungsmittel, z.B. Methyljodid herstellt.

Mit

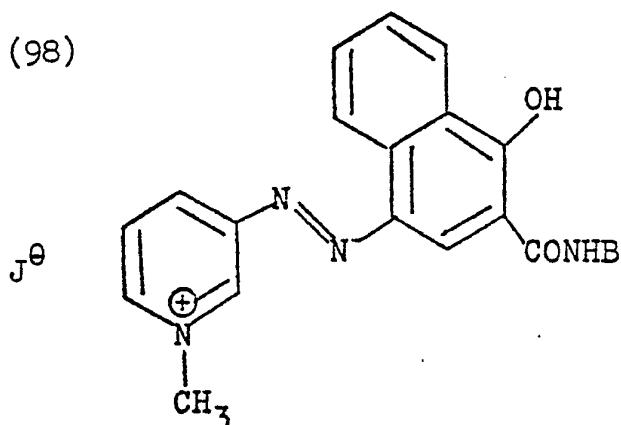


als A verläuft eine solche Reaktion beispielsweise wie folgt:



Ein Beispiel für eine derartige Verbindung ist eine solche der Formel

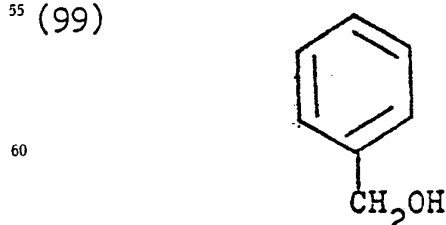
(98)



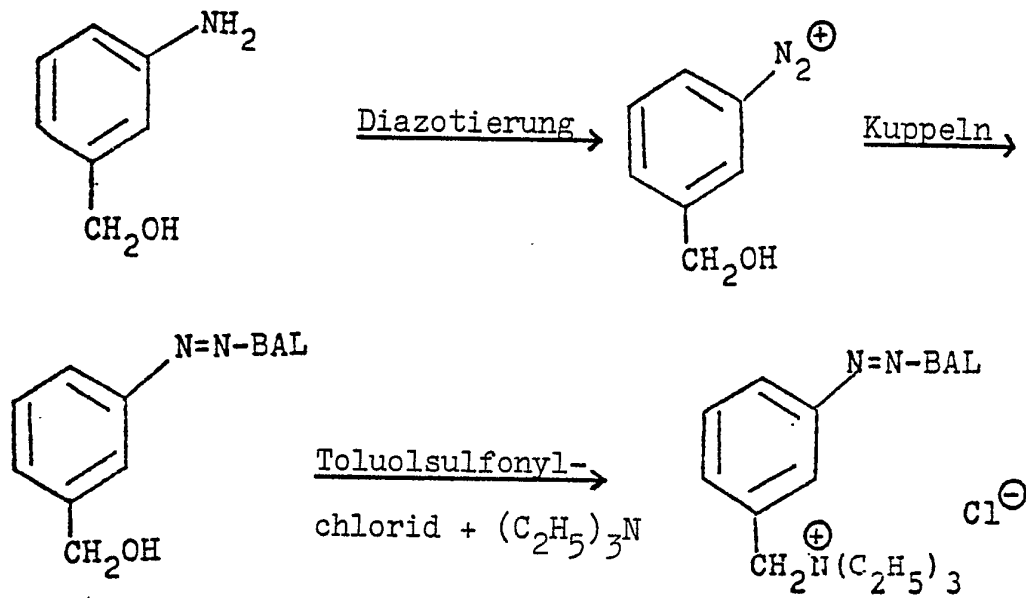
worin B die angegebene Bedeutung hat.

Eine in eine kationische Gruppe überführbare Gruppe A ist beispielsweise eine solche der Formel

(99)



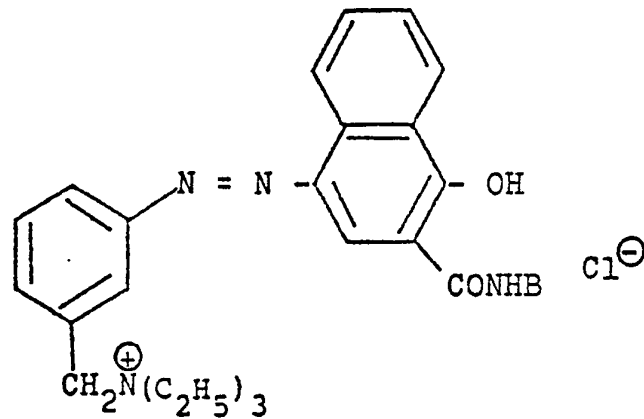
die sich durch Umsetzung mit p-Toluolsulfonylchlorid und einem Amin, Phosphin bzw. Arsin in quartäre Ammonium-, Phosphonium- bzw. Arsoniumgruppen überführen lässt, wie folgt:



Ein Beispiel für eine derartige Verbindung ist eine solche der Formel

25

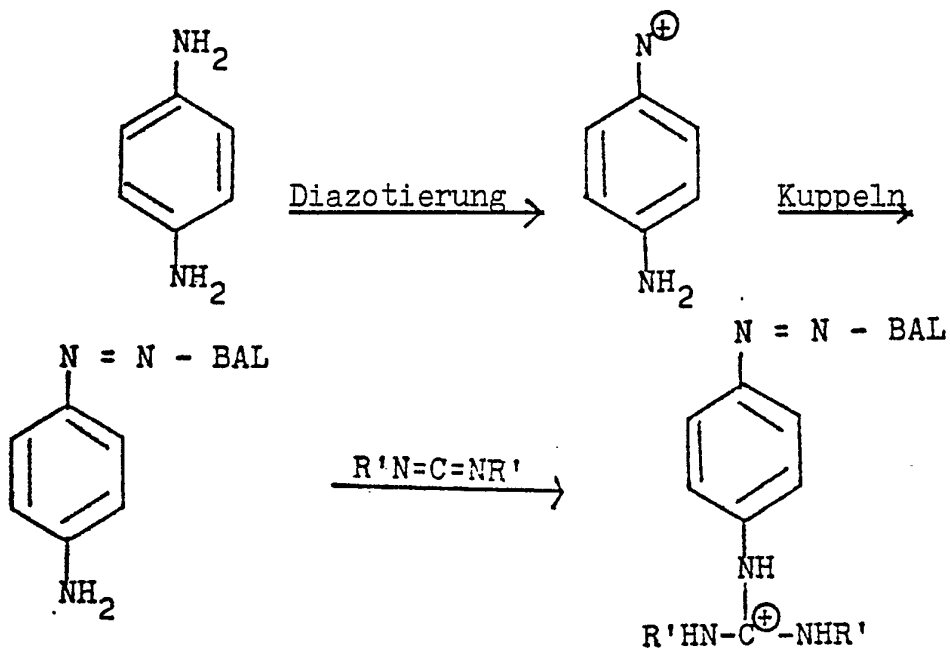
(100)



worin B die angegebene Bedeutung hat.

Diamine der Formel $\text{NH}_2\text{-F-NH}_2$, worin F eine Brücken-

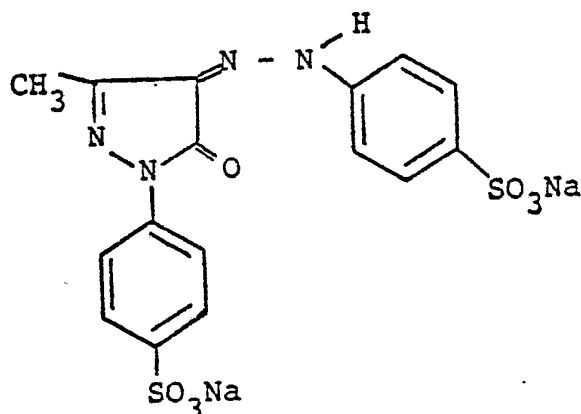
gruppe bedeutet, sind ebenfalls verwendbar, da sie in Guanidiniumverbindungen überführbar sind. Zum Beispiel:



worin R' Wasserstoff oder Alkyl mit z.B. 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Cyclohexyl ist.

Als Farbstoffe zur Bildung von Verbindungen der Formel (76), worin A eine positive Ladung trägt, eignen sich unter anderem Farbstoffe der Azo-, Anthrachinon- und Phthalocyaninklassen. Ein geeigneter Azofarbstoff besitzt die Konstitution:

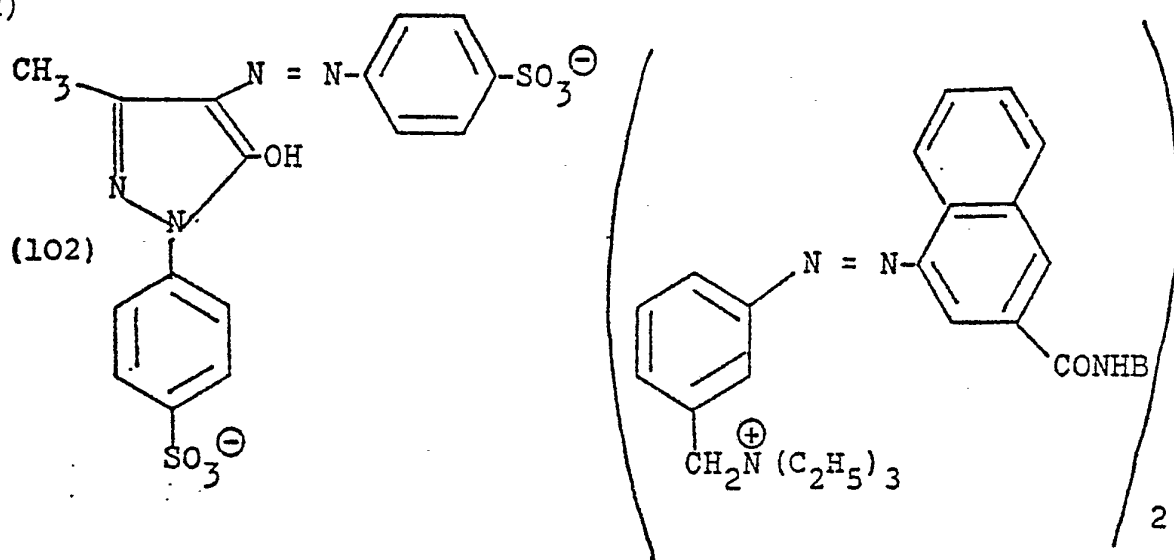
(101)



Die unter Verwendung der Verbindungen der Formel (100) und der Formel (101) hergestellte Verbindung der Formel (76) entspricht somit der Formel

25

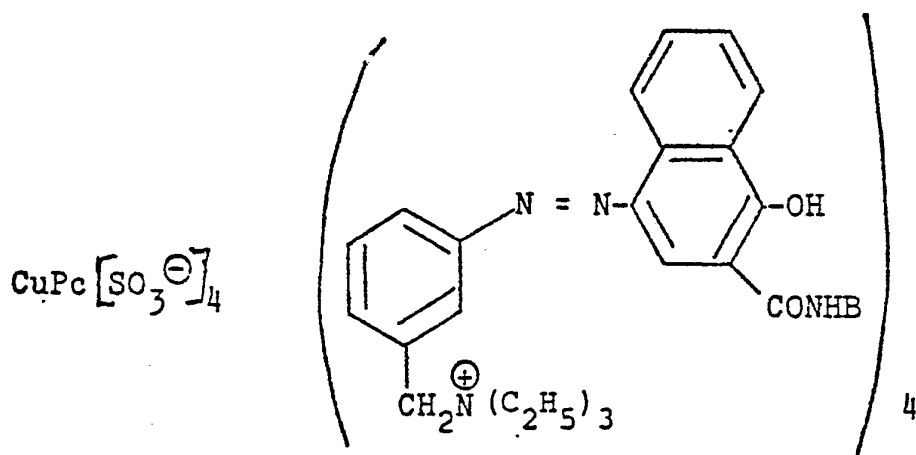
(102)



Ein Beispiel für einen solchen Phthalocyaninkomplex ist die Verbindung der Formel

50

(103)



worin Pc den Komplex der Formel (96) darstellt und vier der R-Gruppen SO_3^- sind.

Es versteht sich, dass der diffundierbare Farbstoff manchmal in reduzierter Form vorliegt, die als DH_2 geschrieben werden kann, und vorzugsweise entweder während seines Durchgangs zur Empfangsschicht oder in der Empfangsschicht zu seiner vollen Farbdichte oxydiert wird. Diese Oxydation kann in Gegenwart von Luft erfolgen oder durch ein in der Empfangsschicht vorhandenes Oxydationsmittel oder in einer zusätzlichen Verarbeitungsstufe, beispielsweise durch Erhöhung des pH-Wertes des Materials bewirkt werden.

Das photographische Material besteht aus einem oder zwei Teilen. Besteht das photographische Material aus zwei Teilen, so besteht der eine Teil z.B. aus der Deckschicht, der (den) Silberhalogenidemulsionsschicht(en) und der Verbindung der Formel (1), und der andere Teil besteht z.B. aus der das Farbstoffbeizmittel enthaltenden Schicht und dem Träger.

Wird das photographische Material in einem Teil hergestellt, so enthält es die Deckschicht, die Silberhalogenidemulsionsschicht(en), die Verbindung der Formel (1) und die Farbstoffbeizschicht, die sämtlich auf den Träger gegossen sind; gegebenenfalls liegt eine Trennschicht oder Trennstelle zwischen der bzw. den Silberhalogenidemulsionsschicht(en) und der Farbstoffbeizschicht vor.

Es versteht sich, dass bei beiden Methoden A und B der Bildteil des photographischen Materials, das heisst derjenige Anteil des Materials, der sowohl die Empfangsschicht als auch einen Phototräger umfasst, anfänglich mit dem lichtempfindlichen Anteil des Materials, das heisst dem die Silberhalogenidemulsionsschicht und die Azoverbindung enthaltenden Anteil, verbunden sein kann, bzw. dass der lichtempfindliche Anteil des Materials und dessen Bildanteil als getrennte Komponenten vorliegen können, die erst bei der Verarbeitung zusammengebracht werden. Enthält das photographische Material einen getrennten, anfänglich mit dem lichtempfindlichen Anteil nicht verbundenen Bildanteil so können die beiden Komponenten getrennt werden, nachdem sich das Farbstoffbild im letzteren Anteil gebildet hat. Manchmal ist es jedoch vorzuziehen, nach der Verarbeitung die beiden Blätter zusammen zu belassen. Dadurch vermeidet man die Bildung eines zu verwerfenden lichtempfindlichen Anteils des Materials.

Besteht das photographische Material aus zwei Anteilen, so bildet man die Deckschicht oder irgendeine andere Schicht vorzugsweise derart aus, dass sie als Träger für die Silberhalogenidemulsionsschicht und die übrigen Schichten des lichtempfindlichen Anteils des Materials dienen kann.

Es versteht sich, dass das photographische Material neben der Silberhalogenidemulsionsschicht, in der vorzugsweise auch die Verbindung der Formel (1) vorliegt, eine Anzahl Schichten, zum Beispiel eine oder mehrere Zwischenschichten zwischen der Silberhalogenidemulsionsschicht und der Empfangsschicht, enthalten kann, und dies ist üblicherweise der Fall. Ferner können dabei eine Deckschicht, die die lichtempfindliche Emulsionsschicht schützt, lichtundurchlässige Schichten, licht-reflektierende Schichten, Zeitkontrollschichten, eine Neutralisierschicht und ferner Trennschichten oder -stellen vorliegen. Die photographischen Materialien können mindestens eine neben einer Silberhalogenidemulsionsschicht liegende lichtundurchlässige Schicht enthalten; beispielsweise kann die lichtundurchlässige Schicht auf deren beiden Seiten vorliegen. Die weiss-reflektierende Schicht kann neben der Beizschicht auf der vom Träger abgekehrten Seite liegen. Das photographische Material kann auch in dieser Reihenfolge eine Deckschicht, eine lichtundurchlässige Schicht, eine Silberhalogenidemulsionsschicht, eine lichtundurchlässige Schicht, eine Farbstoffbeizschicht und einen Träger enthal-

ten, wobei gegebenenfalls zwischen der zweitgenannten lichtundurchlässigen Schicht und der Farbstoffbeizschicht eine Trennstelle oder Trennschicht vorliegt. Ferner kann zwischen der zweitgenannten lichtundurchlässigen Schicht und der Farbstoffbeizschicht eine weiss-reflektierende Schicht sowie zwischen der zweitgenannten lichtundurchlässigen Schicht und der weiss-reflektierenden Schicht eine Trennstelle vorliegen.

Beispiele für erfindungsgemäss verwendbare Materialien sind in den nachfolgenden Fig. 1 bis 11 gezeigt. Diese Anordnungen für photographische Materialien stellen jedoch lediglich typische Vertreter für die sehr grosse Anzahl von weiteren Anordnungen dar, die im erfindungsgemässen Verfahren verwendbar sind.

Wie zuvor beschrieben, kann der photographische Aufbau aus zwei Teilen bestehen, nämlich dem Bildteil und dem lichtempfindlichen Teil. Nach der Belichtung der Silberhalogenidemulsionsschicht wird Verarbeitungsflüssigkeit zwischen beide eingebracht oder auf einen der Teile gegossen, und die beiden Teile werden in enge Berührung miteinander gebracht.

Wird ein Material dieser Art zur Durchführung der erfindungsgemässen Methode B verwendet, so kann die Verarbeitungsflüssigkeit eine vorgebildete Redev-Verbindung oder eine inaktive Form der Redev-Verbindung, die weder als Silberhalogenidentwickler noch als Reduktionsmittel für eine -E-F-Bindung wirken kann, enthalten. Im zweiten Fall kann im lichtempfindlichen Teil des Materials, vorzugsweise zwischen der Deckschicht und der Silberhalogenidemulsionsschicht, eine metallische Schicht wie weiter unten beschrieben vorliegen. Wenn die Verarbeitungsflüssigkeit zwischen dem Bildteil und dem lichtempfindlichen Teil eingebracht wird, diffundiert die inaktive Redev-Verbindung in diese metallische Schicht und wird dort zu ihrem aktiven Zustand reduziert. Dann diffundiert sie in die Silberhalogenidemulsionsschicht, und die latenten Bildstellen werden dort durch die Verbindung entwickelt; an den Stellen ohne latentes Bild reduziert dagegen die Redev-Verbindung die Verbindung der Formel (1), falls diese Verbindung in derselben Schicht wie das Silberhalogenid vorliegt, oder diffundiert bildweise in die Schicht, welche die Verbindung der Formel (1) enthält, und reduziert dort die Verbindung der Formel (1) in bildmässiger Weise. In beiden Fällen diffundiert der freigesetzte diffundierbare Farbstoff dann in die Empfangsschicht, d.h. den Bildteil des Materials, und die Berührung der Empfangsschicht mit dem lichtempfindlichen Teil des Aufbaus kann dann aufgehoben werden. Verwendet man eine vorgebildete Redev-Verbindung in einem Zweikomponentenmaterial, so umfasst die Deckschicht vorzugsweise die eine Komponente, und die lichtempfindliche Schicht und die Empfangsschicht sind beide auf den Phototräger gegossen und bilden die zweite Komponente. Nach der Belichtung des Materials wird eine die vorgebildete Redev-Verbindung enthaltende Verarbeitungsflüssigkeit zwischen der Deckschicht und der Emulsionsschicht eingebracht.

Die Ausbildung des photographischen Materials in zwei Komponenten (Teilen) ist besonders nützlich, wenn die Verarbeitung in der Kamera erfolgen soll. Bei dieser Anwendung können der lichtempfindliche Teil und der Bildteil während der Belichtung in Berührung stehen, jedoch nicht in flächenhafter Beziehung verbunden sein. Nach der Belichtung der Silberhalogenidemulsionsschicht kann die Verarbeitungsflüssigkeit zwischen den beiden Teilen eingebracht werden, etwa durch Einführung einer Hülse zwischen den beiden Teilen, wobei die Hülse zerbricht und die Flüssigkeit sich dadurch zwischen den beiden in enger flächenhafter Berührung gehaltenen Teilen ausbreitet.

Besteht das photographische Material jedoch anfänglich

aus einem einzigen Stück, so kann eine Trennschicht oder Trennstelle vorhanden sein. Diese Schicht oder Stellung liegt zwischen der Silberhalogenidemulsionsschicht und der Empfangsschicht. Beim Vorliegen einer solchen Trennschicht oder Trennstelle ist in einigen Fällen eine Endstufe im erfindungsgemässen Verfahren erforderlich, um den Trenneffekt zu bewirken und den Anteil des photographischen Materials, welcher das entwickelte Silberbild enthält, von dem Teil, welcher das Farbstoffbild in der Empfangsschicht auf dem Phototräger enthält, abzutrennen.

Liegt eine Trennschicht vor, so kann diese in einer letzten Wässerung oder einem Lösungsbad aufgelöst werden. Als Trennschicht eignet sich beispielsweise eine phthalierte Gelatineschicht.

Üblicherweise erfolgt der Trenneffekt während der Verarbeitung.

Andererseits kann eine Trennstelle vorgesehen sein, das heisst die Grenzfläche zwischen zwei Schichten ist derart, dass die Haftung zwischen den beiden Schichten aufgehoben werden kann. Die Aufhebung der Haftung kann man beispielsweise durch einen pH- oder Temperaturwechsel bewirken. Die Trennstelle sollte zwischen der Silberhalogenidemulsionsschicht und der Bildfarbstoffschicht liegen, so dass die letzte Verfahrensstufe darin bestehen kann, die Aufhebung der Haftung in Gang zu setzen und damit den lichtempfindlichen Anteil vom Bildanteil abzutrennen. Üblicherweise erfolgt jedoch die Aufhebung der Haftung gegen Ende der Verarbeitung, so dass häufig keine eigentliche Stufe, die Trennung in Gang zu setzen, erforderlich ist.

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

Man erzielt jedoch schon eine erhebliche Silberersparnis, wenn der Bildteil nicht von dem das Silber enthaltenden Teil getrennt wird. In diesem Fall ist das fertige zu betrachtende Bild das Farbstoffbild, welches man durch den transparenten Phototräger hindurch sieht, wobei im photographischen Material ebenfalls ein Silberbild und in der Schicht, die die Verbindung der Formel (1) enthält, ein Farbstoffbild vorhanden ist; diese Bilder sind üblicherweise durch eine weisse opake Schicht von dem Farbstoffbild in der Empfangsschicht getrennt.

In einem derartigen Material kann die in der Silberhalogenidemulsionsschicht vorhandene Menge Silberhalogenid erheblich geringer sein, als erforderlich wäre, wenn das zu betrachtende Bild in der Silberhalogenidemulsionsschicht entstehen sollte.

Wenn also das Material entwickelt wird, um in der Silberhalogenidemulsionsschicht ein Silberbild zu ergeben, ist eine erhebliche Menge Redev-Verbindung erforderlich, um das latente Silberhalogenid zu entwickeln, und daher wird eine vergleichbare Menge Redev-Verbindung benötigt, um die Verbindung der Formel (1) zu reduzieren, welche den diffundierbaren Farbstoff freisetzt, der in der Empfangsschicht ein Farbstoffbild erzeugt, das erheblich dichter als das in der Silberhalogenidemulsionsschicht entstandene Silberbild ist.

Als Entwickler eignen sich beispielsweise: Hydrochinon, N-Methylaminophenol, 1-Phenyl-3-pyrazolidon, 1-Phenyl-4,4-dimethyl-3-pyrazolidon, Ascorbinsäure, Aminophenole, N,N-Diäthyl-p-phenylendiamin, N-Äthyl-N-hydroxyäthyl-p-phenylendiamin und 3-Methyl-N,N-diäthyl-p-phenylendiamin oder deren Gemische.

Bei Anwendung von Methode A zur Verarbeitung des Aufbaus besteht auch ein Verstärkungseffekt, in dem das

Farbstoffbild dichter als das Silberbild ist.

Die Verbindungen der Formel (1) sind im allgemeinen farbige Verbindungen, so dass beim erfindungsgemässen Verfahren im allgemeinen ein gefärbtes Bild in der Schicht des Aufbaus verbleibt, welche die Verbindung der Formel (1) enthält. Dieses Bild wird dem in der Empfangsschicht entstandenen Farbstoffbild gegenläufig sein.

Die Empfangsschicht im erfindungsgemäss verwendeten photographischen Aufbau ist vorzugsweise eine Gelatineschicht, die ein Beizmittel (Latexpolymer) für den diffundierten Farbstoff enthält. Weitere geeignete (wasserdurchlässige) Bindemittel für Beizmittel sind Casein, Albumin, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon. Die in den Bindemitteln vorliegende Menge Latexpolymer kann vorzugsweise 25 bis 60 Gew.-% des Gemisches aus Polymer und Bindemittel (Gelatine) betragen.

Als Beizmittel eignet sich beispielsweise Natriumcellulosesulfat und auch geladene Polymerteilchen, die sich von einem Latex eines Einheiten eines anionisch geladenen Monomers enthaltenden Polymers ableiten.

Polymerlatices werden häufig mit anionaktiven Tensiden hergestellt, und ein Teil dieser Tensidmoleküle kann durch den hydrophoben Teil mehr oder weniger an die Polymeroberfläche gebunden werden, und der anionische Teil steht dann als weitere Bindungsstelle für den Farbstoff zur Verfügung. Wird jedoch eine übergrosse Menge anionaktives Tensid angewendet und liegt soviel davon vor, dass Micellen Salze mit dem Farbstoff bilden, so kann dies eine wirksame Bindung des Farbstoffs verhindern. Dieser Effekt lässt sich durch Anwendung nur geringer Mengen anionaktiver Tenside (z.B. bis 15% Tensid) oder durch Verwendung nicht-ionogener Tenside auf ein Mindestmass reduzieren.

Die Teilchengrösse des Latex ist nicht kritisch, jedoch ist es zwecks grösster Oberfläche und geringster optischer Effekte wünschenswert, dass die Teilchengrösse so klein ist, wie man sie ohne Schwierigkeiten durch Anwendung hoher Initiator- und Tensidkonzentrationen oder sogar durch Anwendung erhöhter Drücke während des Polymerisationsvorgangs machen kann. Geeignete Teilchengrössen liegen beispielsweise bei 0,001 bis 1,0 µm.

Die zur Bildung von erfindungsgemäss verwendeten Latexpolymeren in Frage kommenden Monomeren sind in der Regel äthylenisch ungesättigt wie zum Beispiel Vinylester wie Vinylacetat, Acryl- und Methacrylsäureester, Styrol, Butadien, Äthylen sowie Vinyl- und Vinylidenchlorid. Auch kann man geladene Monomere in geringen Mengen, zum Beispiel 2–25 Gew.-% des Monomergemisches, einsetzen, jedoch vorzugsweise 2–10 Gew.-%, ausser wenn das wasserlösliche Polymer amphoter ist. Als geladene Monomere eignen sich unter anderem Alkali- oder Ammoniumsalze der Äthylensulfonsäure, Allylsulfonsäure, Allyloxyalkylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Methacryloyloxyalkylsulfonsäure sowie Acryl- und Methacrylsäure.

Als Initiatoren kommen unter anderem Persulfatsalze, N,N-Azo-bis-cyanvaleriansäure, Perbromat oder Methyläthylketon/ Natriumformaldehydsulfoxylat in Frage.

Als Tenside zur Latexbildung eignen sich unter anderem Natriumlaurylsulfat, Natriumdialkylsulfosuccinat, Natriumalkylnaphthalinsulfonat, Natriumalkylbenzolsulfonat, Alkylarylpolyläthylenoxydverbindungen und deren Sulfate und Phosphate, Äthylenoxyd/Propylenoxyd-blockcopolymerverbindungen sowie Alkylarylpolylglycidolkondensate.

Vorzugsweise verleiht man der das geladene Latexpolymer enthaltenden Empfangsschicht eine hohe Durchlässigkeit, damit eine grössere Fläche dem Farbstoff ausgesetzt wird, und deshalb wird der Polymerlatex in Gelatine oder anderen wasserdurchlässigen Bindemitteln, beispielsweise Casein oder Polyvinylpyrrolidon, gegossen.

Bei den oben beschriebenen Methoden wird die Verarbeitung unter sauren Bedingungen durchgeführt, und um das Farbstoffbild in der Empfangsschicht haltbar zu machen, erhöht man darum vorzugsweise den pH-Wert der Empfangsschicht entweder während des Verfahrens oder als Endstufe desselben. Beispielsweise kann im photographischen Material eine Neutralisierschicht vorhanden sein, durch welche der diffundierende Farbstoff hindurchgeht. Eine Neutralisierschicht kann ferner zwischen der Empfangsschicht und dem Träger angeordnet sein. Nach der Fixierung des Farbstoffs in der Empfangsschicht kann man dagegen den Aufbau mit einer Base behandeln, um die Säure zu neutralisieren, oder falls die Empfangsschicht und der Träger vom übrigen photographischen Aufbau entfernt oder abgetrennt werden, kann dieser Bildanteil des Aufbaus allein mit einer Base behandelt werden.

Verschiedene Ausführungsformen des erfindungsgemäss verwendbaren photographischen Materials seien nun anhand der beigefügten Zeichnungen beschrieben. Fig. 1 bis 11 zeigen schematische Querschnittsansichten der verschiedenen, auf einen oder mehrere Phototräger gegossenen Schichten.

Für Fig. 1 bis 6 wurde der Begriff Trennstelle verwendet, obwohl dies entweder eine Grenzfläche zwischen Schichten, wo die Haftung aufgehoben werden kann, sein oder eine eigentliche Trennschicht angeben kann.

Fig. 1 zeigt ein erfindungsgemäss photographisches Material, das für Röntgenfilmmaterialien verwendbar ist.

Wie in Fig. 1 gezeigt, besteht das Material aus einem lichtdurchlässigen Träger 1 mit einer darauf gegossenen Empfangsschicht 2. Darüber befindet sich die Trennstelle 3. Über der Trennstelle 3 liegt eine Russchicht 4 und darüber eine herkömmliche Silberhalogenidemulsionsschicht 5, welche ferner eine Verbindung der Formel (1) (vorzugsweise eine Azoverbindung) enthält, danach eine weitere Russchicht 6 und über dieser eine Deckschicht 7.

Die Silberhalogenidemulsionsschicht 5 ist somit zwischen zwei Russchichten 4 und 6 eingeschlossen, und das photographische Material lässt sich daher im Tageslicht handhaben. Das Material kann, vorzugsweise in einer Kassette, mit Röntgenstrahlen belichtet und nach der Belichtung gemäss Methode B mit einer wässrigen sauren Lösung der Redev-Verbindung wie eben beschrieben zu einem positiven Silberbild verarbeitet werden. Die Silberhalogenidschicht und die beiden Russchichten sowie die Deckschicht werden dann zwecks Rückgewinnung des Silbers von der Empfangsschicht abgezogen. Das positive Farbstoffbild auf dem Träger kann dann in Durchsicht betrachtet werden.

Auch kann man das Material aus Fig. 1 belichten und dann gemäss Methode A verarbeiten, das heisst mittels einer Schwarzweiss-Silberhalogenidentwicklungsstufe und einer nachfolgenden Silberfarbbleichstufe. In diesem Fall würde sich ein negatives Farbstoffbild in der Empfangsschicht bilden.

In den in den übrigen Figuren gezeigten Aufbauten sind Verbindungen der Formel (1) vorhanden.

Der Einfachheit halber soll der Ausdruck «Röntgenstrahlen», wie in der Patentschrift verwendet, für alle sehr kurzwelligen, photographisch brauchbaren aktinischen Strahlen gelten, wie sie von einer Röntgenröhre, Radium oder radioaktiven Isotopen ausgehen.

Fig. 2 zeigt erfindungsgemässes photographisches Material, das als Röntgenstrahlenmaterial zur Betrachtung in Aufsicht verwendet werden kann. Bei dieser Ausführungsform ist in dieser Reihenfolge eine Empfangsschicht 2, eine weiss-opake Schicht 3, eine Trennstelle 4, eine Russchicht 5, eine herkömmliche Silberhalogenidemulsionsschicht 6, die eine Verbindung der Formel (1) enthält, eine Russchicht 7 und eine Deckschicht 8 auf einen lichtdurchlässigen Filmträger 1 gegossen.

In diesem Fall, wie bei dem Material nach Fig. 1, wird das photographische Material entweder gemäss Methode A zu einem negativen Bild oder gemäss Methode B zu einem positiven Bild verarbeitet. In diesem Material liegt jedoch eine weiss-opake Schicht vor. Diese kann beispielsweise aus in Gelatine dispergiertem Baryt oder Titanoxyd bestehen. Dabei wirkt die weissopake Schicht als Reflexionsbasis für das Farbstoffbild, welches in Aufsicht durch den Phototräger hindurch betrachtet wird.

Fig. 3 zeigt eine weitere Ausführungsform, wobei die Schicht (Schicht 4), welche die Verbindung der Formel (1) enthält, von der Silberhalogenidemulsionsschicht durch die Russchicht 5 getrennt ist. Die weiss-reflektierende Schicht 3 enthält eine alkalische Substanz und kann daher auch als Neutralisierschicht wirken.

Der Aufbau nach Fig. 3 wird vorzugsweise gemäss Methode B verarbeitet. Nach Belichtung des Materials wird eine vorgebildete Redev-Verbindung in wässriger saurer Lösung auf die Deckschicht 8 aufgebracht. Die Redev-Verbindung diffundiert durch die Schicht 7 in die Silberhalogenidschicht 6. Dort diffundiert sie an den Stellen ohne latentes Bild nach unten durch die Schicht 5 hindurch in die Schicht 4. Die Verbindung der Formel (1) wird dort reduziert und setzt den diffundierbaren Farbstoff frei, welcher dann durch die Schicht 3 hindurch in die Empfangsschicht 2 zur Bildung eines Farbstoffbilds diffundiert. Während der Diffusion der die Redev-Verbindung enthaltenden Verarbeitungslösung durch die Schicht 3 hindurch, welche die alkalische Verbindung enthält, steigt ihr pH-Wert. Daher entsteht ein stabiles Bild in der Empfangsschicht 2. Die Diffusion der Verarbeitungslösung durch das Material hindurch setzt den Trenneffekt an der Trennstelle zwischen den Schichten 3 und 4 langsam in Gang, und zum Zeitpunkt, wenn das vollständige Bild in der Empfangsschicht entstanden ist, hat sich der lichtempfindliche Teil des Materials vom Bildteil getrennt. Das Bild kann dann durch den transparenten Phototräger hindurch betrachtet werden.

Die hauptsächlichlichen Vorteile des photographischen Materials, wie mit Bezug auf Fig. 1 bis 3 beschrieben, liegen darin, dass das gesamte Silber in der Silberhalogenidemulsionsschicht rückgewinnbar und das Filmmaterial für Tageslicht unempfindlich ist und somit im unbelichteten Zustand unter normalen Tageslichtbedingungen gehandhabt werden kann. Das erfindungsgemässe photographische Material lässt sich jedoch auch in einer normalen Kamera oder Verarbeitungs-kamera verwenden, wenn man die obere Russchicht weglässt. Derartiges Material ohne jegliche Russchicht ist in der beigefügten Fig. 4 gezeigt, wo in dieser Reihenfolge eine Empfangsschicht 2, eine Trennstelle 3, eine Verbindung der Formel (1) (Schicht 4), eine Silberhalogenidemulsionsschicht 5 und eine Deckschicht 6 auf einen opaken Phototräger 1 gegossen sind. Dieses Material wird vorzugsweise unter Anwendung einer vorgebildeten Redev-Verbindung gemäss Methode B verarbeitet. Nach der Belichtung wird die Verarbeitungslösung, welche die vorgebildete Redev-Verbindung enthält, auf die Deckschicht aufgebracht und diffundiert in die Silberhalogenidemulsionsschicht. An den belichteten Stellen der Silberhalogenidschicht entwickelt die Redev-Verbindung das latente Bild zu einem entwickelten Silberbild und wird dabei deaktiviert, während die Redev-Verbindung an den Stellen ohne latentes Bild durch die Silberhalogenidschicht hindurch in die Schicht 4 mit der Verbindung der Formel (1) diffundiert, wo sie die Azoverbindung in bildmässiger Weise reduziert und den diffundierbaren Farbstoff freisetzt, der in die Empfangsschicht 2 diffundiert, wo er zu einem positiven Bild fixiert wird. Dann wird die Trennstelle 3 aktiviert, und die Empfangsschicht und der Träger werden vom übrigen Material abgezogen. Das Farbstoffbild in der Emp-

fangsschicht kann in Aufsicht betrachtet werden. In diesem Fall kann das Material in keiner Stufe vor dem Abziehen der Silberhalogenidschicht unter Tageslichtbedingungen gehandhabt werden.

Noch eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemässen Materials ist in der beigefügten Fig. 5 gezeigt. Bei diesem Material ist in dieser Reihenfolge eine Empfangsschicht 2, eine Trennstelle 3, eine Russchicht 4, eine Silberhalogenidemulsionsschicht 5, die noch eine Verbindung der Formel (1) enthält, und eine Deckschicht 6 auf einen lichtdurchlässigen Träger 1 gegossen. Dabei liefert das Material nach der Verarbeitung gemäss Methode A oder Methode B ein endgültiges Farbstoffbild, das in Durchsicht betrachtet werden kann. Im Fall dieses Materials muss die Belichtung in einer Kamera oder einer sonstigen lichtdichten Belichtungskammer erfolgen. Wird jedoch das Material gemäss Methode B verarbeitet, wobei eine lichtundurchlässige Metallfolie, welche die inaktive Redev-Verbindung reduziert, in Berührung mit dem photographischen Material auf der Deckschichtseite gebracht wird, so kann die Verarbeitung unter Tageslichtbedingungen erfolgen.

Fig. 6 zeigt eine weitere Ausführungsform der Erfindung, wobei in dieser Reihenfolge eine Empfangsschicht 2, eine weiss-opake Schicht 3, eine Russchicht 4, eine Trennstelle 5, eine Silberhalogenidemulsionsschicht 6, die noch eine Verbindung der Formel (1) enthält, und eine Deckschicht 7 auf einen lichtdurchlässigen Träger 1 gegossen sind. Die Belichtung muss auch hier in einer Kamera oder einer lichtdichten Belichtungskammer erfolgen. Die Silberhalogenidemulsionsschicht 6 ist vorzugsweise eine negativ-arbeitende Emulsion, und in diesem Fall entsteht nach der Verarbeitung gemäss Methode B ein positives Bild, welches in Aufsicht betrachtet wird. Wird dagegen eine direkt-positive Silberhalogenidemulsion verwendet, so entsteht ein negatives Bild, welches bei Verarbeitung gemäss Methode B in Aufsicht betrachtet wird, obwohl man natürlich in diesem Fall eher ein Material, welches ein positives Bild liefert, verwenden oder das Material so verarbeiten würde, dass ein positives Bild entsteht, da man das Bild in Aufsicht betrachtet, sofern es sich nicht um Belichtung mit Röntgenstrahlen handelt, wobei man üblicherweise negative Bilder betrachtet.

Beispiele für weitere photographische Materialien, die beim erfindungsgemässen Verfahren verwendbar sind, jedoch weder eine Trennschicht noch eine Trennstelle enthalten, sind in Fig. 7 und 8 gezeigt.

In Fig. 7 ist in dieser Reihenfolge eine Empfangsschicht 2, eine weiss-reflektierende Schicht 3, eine Verbindung der Formel (1) (Schicht 4), eine Silberhalogenidemulsionsschicht 5 und eine Deckschicht 6 auf einen Phototräger 1 gegossen. Die Belichtung muss in einer Kamera oder lichtdichten Belichtungskammer erfolgen.

Je nach der Emulsionsschicht 5 oder den Verarbeitungsbedingungen, d.h. unter Anwendung entweder der Methode A oder der Methode B, kann wahlweise ein positives Bild oder ein negatives Bild erzeugt werden.

In Fig. 8 ist in dieser Reihenfolge eine Empfangsschicht 2, eine weiss-reflektierende Schicht 3, eine opak-machende Russchicht 4, eine Silberhalogenidemulsionsschicht 5, die eine Verbindung der Formel (1) enthält, eine weitere opak-machende Russchicht 6 und eine Deckschicht 7 auf einen Phototräger 1 gegossen. Dieses Material muss mit Röntgenstrahlen belichtet werden. Die Silberhalogenidemulsion dieser Schicht würde vorzugsweise eine negativ-arbeitende Emulsion sein, und das Material gemäss Methode A verarbeitet werden, so dass ein negatives Bild zur Betrachtung in Aufsicht entsteht, da Röntgenfilme üblicherweise zu negativen Bildern verarbeitet werden.

In einer weiteren Ausführungsform von Fig. 8 besteht die

Schicht 6 aus einer opak-machenden Zinkpulver- und Russchicht anstelle einer opak-machenden Russchicht. Nach der Belichtung kann solches Material gemäss Methode B dadurch zu einem Farbstoffbild darin verarbeitet werden, dass man eine saure Lösung einer unreduzierten Redev-Verbindung des Typs aufbringt, dessen reduzierte Form als Silberhalogenidentwickler wirkt. In diesem Fall ist das Silberhalogenid vorzugsweise eine direkt-positive Emulsion, um nach der Verarbeitung ein negatives Bild zu liefern.

Keine der in Fig. 7 oder 8 gezeigten Materialien enthält eine Trennstelle oder -schicht. Dies bedeutet, dass das gesamte anfänglich vorhandene Silber im endgültigen Bildmaterial noch vorhanden ist. Es ist jedoch möglich, ein sehr geringes Silbergiessgewicht anzuwenden, was nach Belichtung und Verarbeitung des Materials ein Bild sehr geringer Schwärzung ergibt, die zu niedrig liegt, um als endgültiges Bild brauchbar zu sein. Das endgültige Bild im Material aus Fig. 7 und 8 liefert jedoch bei der Verarbeitung entweder gemäss der ersten oder gemäss der zweiten Methode ein Farbstoffbild mit durchaus annehmbarer Dichte für ein endgültiges Bild. Die verwendete Silbermenge kann daher klein sein, da das Silber lediglich als strahlungsempfindliches Mittel verwendet wird und nicht ausserdem als bildliefernde Substanz.

Fig. 9 zeigt erfindungsgemäss verwendbares Material, das aus zwei getrennten Komponenten besteht. Die Bildkomponente besteht aus einem lichtdurchlässigen Phototräger 1, auf dem eine Empfangsschicht 2 gegossen ist. Die photographische Komponente enthält eine Trägerschicht 6, die zwar transparent, aber ausreichend dick und starr ist, um als Phototräger zu fungieren. Auf der Schicht 6 ist eine Zinkpulver/Gelatinebindemittelschicht 5 gegossen. Auf die Schicht 5 ist eine hochempfindliche Kamerasilberhalogenidemulsionsschicht 4 und darauf eine Schicht 3, die eine Verbindung der Formel (1) enthält, gegossen.

Zwischen Schicht 4 und Schicht 3 erkennt man eine Hülse 7, die eine saure Lösung eines Metallions in seinem höheren Valenzzustand enthält, welches jedoch in seinem niedrigeren Valenzzustand fähig ist, sowohl als Silberhalogenidentwickler als auch als Reduktionsmittel für die Azoverbindung zu dienen.

Das Material aus Fig. 9 ist in einer Selbstverarbeitungs-kamera an sich bekannten Typs verwendbar. Bei der Benutzung wird das Material, vorzugsweise mit der Hülse 7 schon in ihrer Stellung zwischen den beiden Komponenten des Materials, durch die Deckschicht 6 bildweise belichtet. Nach der Belichtung wird das Material gemäss Methode B verarbeitet, indem man es durch ein Paar angetriebene Walzen führt, die die Hülse 7 zerbrechen und die darin enthaltene Verarbeitungsflüssigkeit sich gleichmässig zwischen den beiden Komponenten ausbreiten lassen und auch die beiden Komponenten sehr nahe zusammenbringen. Die unreduzierten Metallionen in der sauren Lösung aus der zerbrochenen Hülse diffundieren dann in beide Komponenten, können aber weder das latente Bild im Silberhalogenid entwickeln noch die Verbindung der Formel (1) reduzieren, bis die Verbindung teilweise die Schicht 5 erreicht hat und die Ionen dort zur Aktivform reduziert werden. Die reduzierten Ionen diffundieren dann durch den Aufbau hindurch. In der Schicht 4 entwickeln sie die latenten Bildstellen und werden deaktiviert. An den Stellen ohne latentes Bild diffundieren sie weiter hinunter in die Schicht 3, wo sie die Verbindung der Formel (1) bildweise reduzieren und den diffundierbaren Farbstoff freisetzen, der seinerseits durch die dünne Lösungsschicht zwischen den Schichten 2 und 3 und in die Schicht 2, die Empfangsschicht, hinunter diffundiert, wo er unter Entstehung eines Farbstoffbilds fixiert wird.

Da in diesem Fall eine hochempfindliche Kameraemulsion verwendet wird, ist die Emulsion vorzugsweise eine

negative Emulsion. Somit wird ein positives Farbstoffbild entstehen, da Verarbeitungsmethode B angewandt wurde.

Fig. 10 zeigt ein erfindungsgemäss verwendbares photographisches Material, das zwei getrennte Komponenten enthält. Die erste Komponente besteht nur aus einem getrennten Träger 5. Die andere Komponente enthält einen lichtdurchlässigen Phototräger 1, auf dem in dieser Reihenfolge eine Empfangsschicht 2, eine weiss-reflektierende Schicht 3 und eine Silberhalogenidemulsionsschicht (4), die eine Verbindung der Formel (1) enthält, gegossen sind. Zwischen der Trägerschicht 5 und der Silberhalogenidschicht 4 ist eine Hülse 6 angebracht, die eine vorgebildete (aktive) Redev-Verbindung enthält.

Das Material mit dem Aufbau gemäss Fig. 10 ist in einer Selbstverarbeitungskamera an sich bekannten Typs verwendbar. Bei der Benutzung wird das Material mit der Deckschicht 5 in enger Berührung mit der Silberhalogenidemulsionsschicht 4 in einer Kamera bildweise belichtet. Vorzugsweise liegt die Hülse 6 im Aufbau mit ihrem Ausgang zwischen zwei Kanten des Trägers und den Silberhalogenidemulsionsschichten, befindet sich jedoch in einer solchen Stellung, dass sie die enge optische Berührung zwischen diesen beiden Schichten nicht beeinträchtigt.

Nach der Belichtung wird das Material durch ein Paar angetriebene Walzen geführt, welche die Hülse 6 zerbrechen und die darin enthaltene Redev-Verarbeitungsflüssigkeit sich gleichförmig zwischen der Deckschicht 5 und der Silberhalogenidemulsionsschicht 4 ausbreiten lassen. Die vorgebildete Redev-Verbindung diffundiert darin an den latenten Bildstellen in das latente Bild. An den Stellen ohne latentes Bild reduziert sie die Verbindung der Formel (1) und setzt einen diffundierbaren Farbstoff frei, der durch die weiss-reflektierende Schicht 3 hindurch bildweise in die Empfangsschicht 2 diffundiert, wo er ein positives Bild erzeugt. Das Bild kann man in Aufsicht durch den transparenten Phototräger 1 hindurch betrachten.

Fig. 11 zeigt ein weiteres erfindungsgemäss verwendbares photographisches Material, das zwei getrennte Komponenten enthält. Die untere Komponente besteht aus einem lichtdurchlässigen Phototräger 1, einer Neutralisierschicht 2 und einer Empfangsschicht 3. Die obere Komponente besteht aus einer auf einen Papierträger 4 gegossenen Schicht 5 mit Zinkpulver + Bindemittel, einer Silberhalogenidemulsionsschicht 6, die eine Verbindung der Formel (1) enthält, und einer Schutzschicht 7. Die untere Komponente kann einen Teil einer langen Materialbahn darstellen.

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

Die inaktive Redev-Verbindung diffundiert dann durch die Schichten 7 und 6 in die Schicht 5, wo sie in die aktive Form umgewandelt wird. Diese diffundiert dann in die Schicht 6, wo sie an den latenten Bildstellen das latente Silberbild entwickelt, während sie an den Stellen ohne latentes Bild die Verbindung der Formel (1) reduziert und den diffundierbaren Farbstoff freisetzt, der bildweise durch die Schutzschicht 7 diffundiert und in die Empfangsschicht 3 eintritt, wo er unter Entstehung eines positiven Bilds fixiert wird. Die Neutralisierschicht 2 dient dazu, die verwendete saure Verarbeitungslösung zu neutralisieren. Danach kann man die obere Komponente entfernen und das Silber daraus zurückgewinnen. Das Bild kann durch den lichtdurchlässigen Träger hindurch betrachtet werden. Wenn die untere Komponente in

der Praxis Teil einer Bahn ist, so ergibt sich eine Reihe von Farbstoffbildern entlang der Länge der Bahn, wenn man die Arbeitsweise unter Verwendung einer Reihe von belichteten oberen Komponenten wiederholt.

Fig. 12 zeigt ein weiteres erfindungsgemäss verwendbares photographisches Material, das zwei getrennte Komponenten enthält. Die untere Komponente besteht aus einem lichtdurchlässigen Träger 1, einer Empfangsschicht 2, einer weiss-reflektierenden Schicht 3 und einer Schicht 4, welche die einen Farbstoff freisetzen Verbindung der Formel (1) enthält. Die obere Komponente besteht aus einem lichtdurchlässigen Träger 8, auf dem eine Zinkpulver enthaltende Schicht 7, eine Zwischenschicht 6 und eine Silberhalogenidemulsionsschicht 5 gegossen sind. Zwischen den beiden Komponenten ist eine Hülse 9 zu sehen, welche die inaktive Form einer Redev-Verbindung in saurer Lösung enthält.

Das Material mit dem Aufbau der Fig. 12 ist in einer Selbstverarbeitungskamera verwendbar. Bei der Benutzung hält man die beiden Hälften des Aufbaus in enger Berührung oder mit einem geeigneten Abstandsstück dazwischen, und die Silberhalogenidemulsionsschicht 5 wird in einer Kamera durch die Zinkschicht 7 hindurch belichtet. Die Verarbeitung wird wie für den Aufbau aus Fig. 10 unter Freisetzung der Redev-Verbindung aus der Hülse 9 eingeleitet. Diese diffundiert in die Zinkschicht 7, wo sie zur aktiven Form der Redev-Verbindung reduziert wird, welche dann in die Silberhalogenidemulsionsschicht 5 diffundiert, wo sie an den latenten Bildstellen Silber entwickelt und deaktiviert wird. An den Stellen ohne latentes Bild diffundiert die aktive Form weiter in die Schicht 4, welche die Verbindung der Formel (1) enthält, wobei der diffundierbare Farbstoff freigesetzt wird, der in die Empfangsschicht 2 diffundiert und unter Bildung eines positiven Farbstoffbilds gebeizt wird.

Die Belichtung kann ebenfalls erfolgen, bevor die zwei Anteile des Aufbaus in Berührung gebracht werden, in welchem Fall die Ausbreitung der Redev-Verbindung durch Zerbrechen einer Hülse entfällt.

Als weiss-reflektierende Schicht zur Verwendung im Material der Figuren 2, 3, 6-8 und 10 eignet sich beispielsweise die folgende:

Titandioxyd (mittlere Teilchengrösse 1,5 μ)	15,0 g
Gelatine (4%ige wässrige Lösung)	50,0 ml
Natriumdodecylsulfat (28%ige wässrige Lösung)	0,3 ml
Arylalkyl-polyäthylenoxydkondensat (6%ige Lösung in 50/50 Äthanol/Wasser)	3,0 ml

die unter Verwendung eines Homogenisierapparats oder Ultraschallmischers dispergiert und zu einer 27 g·m⁻² TiO₂ enthaltenden Schicht vergossen wird.

Als Russschicht zur Verwendung im Material der Figuren 1-3 und 5-8 eignet sich beispielsweise die folgende:

Gelatine	3,0 g
Wasser	40,0 ml
Russdispersion	5,0 ml
Netzmittel (Alkylarylpolycyclidolkondensat, 5%ige wässrige Lösung)	2,5 ml

die zwei Minuten gelinde vermischt und zu einer 2,7 g·m⁻²C enthaltenden Schicht vergossen wird.

Im erfindungsgemässen photographischen Material können noch weitere Schichten vorliegen, beispielsweise eine Neutralisierschicht, eine Zeitkontrollschicht, eine Beizschicht oder eine Schicht zur Kontrolle der Quellung der Gelatineschichten. Gegebenenfalls vorhandene obige Schichten befinden sich vorzugsweise zwischen der Deckschicht und der

Silberhalogenidemulsionsschicht oder zwischen der Farbstoffschicht und dem Phototräger, um den Diffusionsweg des diffundierbaren Farbstoffs zur Empfangsschicht nicht zu verlängern oder zu stören.

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

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

Der stützende Phototräger kann aus irgendeinem der üblicherweise für photographische Materialien verwendeten Träger bestehen; im Fall eines lichtdurchlässigen Trägers kann dieser beispielsweise aus Cellulosetriacetat, Celluloseacetatbutyrat, orientiertem und substriertem Polystyrol, Polycarbonat oder Polyester wie Polyäthylenterephthalat bestehen. Ist der Träger opak, so kann er aus irgendeinem der oben angeführten Filmträgermaterialien bestehen, welches beispielsweise mit Magnesiumcarbonat oder Titandioxyd pigmentiert wurde, um seine begossene Oberfläche reflektiv zu machen,

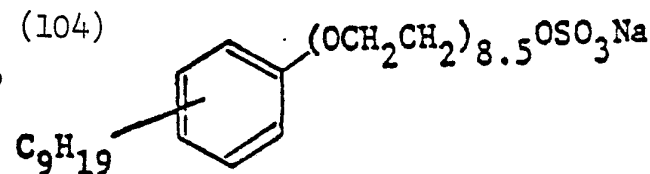
oder es kann auch ein Papierträger mit einer Barytbeschichtung darauf oder ein polyäthylenkaschierter Papierträger sein. Dies kann auch ein «poriger» Polyesterträger sein, d.h. ein solcher, der viele ihn opak-machende Hohlräume enthält.

Die nachfolgenden Herstellungsvorschriften und Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Teile und Prozentangaben sind dabei Gewichtsteile und Gewichtsprozente.

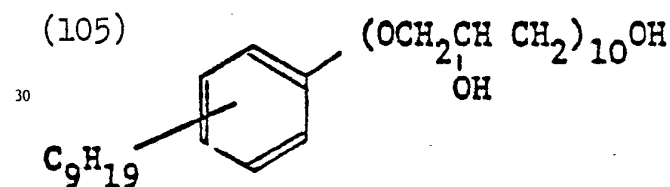
Herstellungsvorschrift

In einem 2-Liter-Reaktionsgefäss erhitzt man 600 ml sauerstoffreies Wasser auf 50 °C und gibt 0,8 g Initiator dazu. Nach einigen Minuten versetzt man mit 400 g der Monomeren sowie 20 g Tensid und rührt im Gefäss durchgehend vier Stunden lang. Der fertige Latex wird dann abgossen.

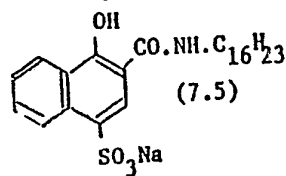
Bei der Herstellung der Polymerlatices verwendbare Tenside sind beispielsweise solche der Formel



oder



Polymer Nr.	Monomer A (Teile)	Monomer B (+ C) (Teile)	Initiator (Teile)	Tensid (Teile)
1	Methylacrylat (90)	2-Äthylhexylacrylat (10)	Persulfat/Metabisulfit 3/1	[104] (7)
2	Styrol (50)	Butylacrylat (50)	dito	[104] (7)
3	Styrol (50)	Butylacrylat (50)	dito	[105] (5)
4	Styrol (50)	Methylacrylat (50)	dito	[105] (5)
5	Styrol (47,5)	Butylacrylat (47,5)	dito	[104] (7)
6	Methylacrylat (86)	Acrylsäure (5)		
7	Methylacrylat (86)	2-Äthylhexylacrylat (9)	dito	[104] (7)
8	Methylacrylat (86)	Na-äthylensulfonat (5)	dito	[104] (7)
9	Methylacrylat (86)	2-Äthylhexylacrylat (9) + Na-allylsulfonat (5)	dito	[104] (7)
10	Styrol (47,5)	Butylacrylat (47,5) + Oxypropansulfonat (5)	dito	[105] (10)
11	Butylacrylat (95)	Na-methacryloyloxypropansulfonat (5)	dito	[105] (10)
12	Styrol (50)	Butylacrylat (50)	N,N'-Azo-bis-cyanvaleriansäure	[104] (5)
13	Styrol (50)	Butylacrylat (50)	Butanonperoxyd/Na-formaldehydsulfoxylat	[104] (5)
14	Styrol (75)	Isopren (25)	Persulfat/Bisulfit	Ohne
15	Vinylacetat (85)	Äthylen (15)		
16	Styrol (50)	Butylacrylat (50)	dito	[104] (5)
				Na-laurylsulfat (7)
				Na-dioctylsulfosuccinat (10)



Beispiel 1

Das Material mit dem Aufbau gemäss Fig. 7 wird als Beispiel für Methode A verwendet. Ein lichtempfindliches Material wird dadurch hergestellt, dass man nacheinander auf einen

1. 0,1 mm dicken lichtdurchlässigen farblosen Phototräger die folgenden Schichten giesst:

2. Eine Empfangsschicht, die als Beizmittel das geladene Copolymer (2) ($1,5 \text{ g Feststoffe} \cdot \text{m}^{-2}$) sowie Gelatine ($4,0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$) enthält. Anstelle des Copolymers (2) kann man die Copolymeren (1) und (3) bis (16) verwenden. Die gleichen guten Ergebnisse werden erhalten.

3. Eine Titandioxyd ($23 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$) und Gelatine ($3,0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$) enthaltende reflektierende Schicht.

4. Eine eine Azoverbindung enthaltende Schicht, welche die einen Farbstoff freisetzen Verbindung der Formel (11) ($0,1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$) in Gelatine ($3,0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$) enthält.

5. Eine Silberbromidemulsionsschicht, die $1,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ Silber in Gelatine ($2,0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$) enthält.

6. Eine Gelatine ($10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$) enthaltende Deckschicht.

Nach Belichtung hinter einem Graukeil verarbeitet man das obige lichtempfindliche Material bei 20°C im Dunkeln, wobei man nacheinander die folgenden Bäder einsetzt:

1. Eine	Zeit
1-Phenyl-3-pyrazolidon/Hydrochinon-Entwicklerlösung	3 min
2. Silberfarbbleichlösung	
2,3-Dimethylchinoxalin $0,365 \text{ g}$	
Schwefelsäure ($0,61 \text{ m}$) 163 ml	
Kaliumjodid $1,2 \text{ g}$	3 min
Eisessig $0,4 \text{ ml}$	
2-Äthoxyäthanol 12 ml	
Destilliertes Wasser $7,6 \text{ ml}$	
3. Wässerung	1 min

Nach der Verarbeitung erhält man in der Empfangsschicht ein negatives Purpurbild des Keils, welches man durch den Träger hindurch betrachten kann.

Anstelle des 2,3-Dimethylchinoxalins in der Silberfarbbleichlösung kann man die folgenden 1,4-Diazine verwenden: 2,3-Dipyridylchinoxalin, 2,3-Dimethyl-6-carboxy-chinoxalin, 2-Carboxy-3-benzyl-chinoxalin, 2-Acetyl-3-phenyl-chinoxalin, 2-Methyl-3-benzoyl-chinoxalin, Chinoxalin, Pyrazin, 2,3-Dimethyl-6-sulfomethyl-chinoxalin, 2-Methyl-3-acetyl-6-sulfo-chinoxalin oder 2-Methyl-3-acetyl-chinoxalin.

Beispiel 2

Das Material mit dem Aufbau gemäss Fig. 7 wird als Beispiel für Methode B verwendet. Ein lichtempfindliches Material wird dadurch hergestellt, dass man nacheinander auf einen

1. lichtdurchlässigen farblosen Phototräger ($0,1 \text{ mm}$) die folgenden Schichten giesst:

2. Eine Empfangsschicht wie in Beispiel 1

3. Eine reflektierende Schicht wie Schicht 3 in Beispiel 1

4. Eine eine Azoverbindung enthaltende Schicht wie Schicht 4 in Beispiel 1

5. Eine Silberbromidemulsionsschicht wie Schicht 5 in Beispiel 1

6. Eine Deckschicht wie Schicht 6 in Beispiel 1.

Beispiel 3

Das Material mit dem Aufbau gemäss Fig. 7 wird als Beispiel für Methode A verwendet. Ein lichtempfindliches Material wird dadurch hergestellt, dass man nacheinander auf einen

1. $0,1 \text{ mm}$ dicken lichtdurchlässigen farblosen Phototräger die folgenden Schichten giesst:

2. Eine Empfangsschicht, die als Beizmittel ein geladenes Copolymer (2) ($1,5 \text{ g Feststoffe} \cdot \text{m}^{-2}$) sowie Gelatine ($4,0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$) enthält.

3. Eine Titandioxyd ($23 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$) und Gelatine ($3,0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$) enthaltende reflektierende Schicht.

4. Eine eine Azoverbindung enthaltende Schicht, welche die einen Farbstoff freisetzen Verbindung der Formel (59) ($0,16 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$) in Gelatine ($4,0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$) enthält.

5. Eine Silberbromidemulsionsschicht, die $1,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ Silber in Gelatine ($2,0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$) enthält.

6. Eine Gelatine ($10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$) enthaltende Deckschicht.

Nach Belichtung hinter einem Graukeil verarbeitet man das obige lichtempfindliche Material bei 20°C im Dunkeln, wobei man nacheinander die folgenden Bäder einsetzt:

1. Eine	Zeit
1-Phenyl-3-pyrazolidon/Hydrochinon-Entwicklerlösung	3 min
2. Silberfarbbleichlösung	
2,3-Dimethylchinoxalin $0,36 \text{ g}$	
Schwefelsäure ($0,61 \text{ m}$) 163 ml	
Kaliumjodid $1,2 \text{ g}$	3 min
Eisessig $0,4 \text{ ml}$	
2-Äthoxyäthanol 12 ml	
Destilliertes Wasser $7,6 \text{ ml}$	
3. Wässerung	1 min

Nach der Verarbeitung erhält man in der Empfangsschicht ein negatives Blaugrünbild des Keils, welches man durch den Träger hindurch betrachten kann.

Beispiel 4

Das Material mit dem Aufbau gemäss Fig. 7 wird als Beispiel für Methode B verwendet. Ein lichtempfindliches Material wird dadurch hergestellt, dass man nacheinander auf einen

1. lichtdurchlässigen farblosen Phototräger ($0,1 \text{ mm}$ dick) die folgenden Schichten giesst:

2. Eine Empfangsschicht wie in Beispiel 3

3. Eine reflektierende Schicht wie Schicht 3 in Beispiel 3

4. Eine eine Azoverbindung enthaltende Schicht wie

Schicht 4 in Beispiel 3

5. Eine Silberbromidemulsionsschicht wie Schicht 5 in Beispiel 3

6. Eine Deckschicht wie Schicht 6 in Beispiel 3.

Nach Belichtung hinter einem Graukeil wird das Material im Dunkeln bei 20°C auf folgende Weise verarbeitet:

1. Das belichtete Material wird 10 Sekunden in einer $0,25 \text{ g}$ Pyrazin und 100 ml Schwefelsäure ($0,2 \text{ m}$) enthaltenden Lösung getränkt.

2. Die Deckschicht des getränkten Materials wird dann 10 Sekunden mit Zinkfolie beschichtet und dann abgezogen.

3. Das verarbeitete Material wird 1 Minute gewässert.

Nach der Verarbeitung erhält man in der Empfangsschicht ein positives Blaugrünbild des Keils, welches man durch den Träger hindurch betrachten kann.

Beispiel 5

Das Material mit dem Aufbau gemäss Fig. 12 wird als Beispiel für Methode B verwendet. Die Schichten 1 bis 4 des Materials gemäss Fig. 12 werden dadurch hergestellt, dass man nacheinander auf einen

1. $0,1 \text{ mm}$ dicken lichtdurchlässigen farblosen Träger die folgenden Schichten giesst:

2. Eine Empfangsschicht wie Schicht 2 aus Beispiel 1

3. Eine reflektierende Schicht wie Schicht 3 aus Beispiel 1
 4. Eine Schicht, welche die einen Farbstoff freisetzende Verbindung der Formel (68) ($0,1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$) in Gelatine ($1,0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$) enthält.

Der lichtempfindliche Teil des Materials gemäss Fig. 12 wird dadurch hergestellt, dass man nacheinander auf einen

8. $0,1 \text{ mm}$ dicken lichtdurchlässigen farblosen Träger die folgenden Schichten giesst:

7. Eine Zinkschicht ($0,9 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$) mit einer mittleren Teilchengrösse von 3 Mikron

6. Eine Gelatinezwischenschicht mit einer gequollenen Dicke von 30 Mikron

5. Eine Silberbromidemulsionsschicht ($1,2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$).

Der lichtempfindliche Anteil des Materials wird hinter einem Silberstufenkeil belichtet, und die beiden Hälften des Aufbaus werden dann nach Einführung einer Verarbeitungslösung der folgenden Zusammensetzung:

1n-HCl	50 ml
Wasser	50 ml
Pyrazin	0,5 g
Verdickungsmittel (Natrosol 250 HH)	0,75 g

in Berührung gebracht, indem man sie zwischen Walzen hindurchführt.

Nach Abtrennung der Empfangsschicht und Neutralisation mit wässriger Natronlauge erhält man ein positives blaues Bild des Keils in der Empfangsschicht.

Eine ölige Dispersion wird wie folgt hergestellt:

Verbindung der Formel (68)	0,1 g
Trikresylphosphat	0,4 ml
Dichlormethan	1,6 ml

Das Dichlormethan wird abgedampft und der Rückstand mit 13 ml 6%iger Gelatinelösung und 5 ml Wasser vermischt.

Man behandelt 5 Minuten mit Ultraschall. Die Giesslösung enthält:

5 Die obige Dispersion	3 ml
6%ige Gelatinelösung	3 ml
Härter (Formaldehyd)	1 ml
Saponin (Netzmittel)	0,5 ml
10 Wasser	2,5 ml

Beispiel 6

Das Material mit dem Aufbau gemäss Fig. 12 wird als Beispiel für Methode B verwendet. Die Schichten 1 bis 4 des

15 Materials gemäss Fig. 12 werden dadurch hergestellt, dass man nacheinander auf einen

1. $0,1 \text{ mm}$ dicken lichtdurchlässigen farblosen Träger die folgenden Schichten giesst:

2. Die Empfangsschicht wie Schicht 2 aus Beispiel 1

20 3. Die reflektierende Schicht wie Schicht 3 aus Beispiel 1

4. Eine Schicht, welche die einen Farbstoff freisetzende Verbindung der Formel (85) ($0,15 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$) in Gelatine ($2,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$) enthält.

Der lichtempfindliche Anteil des Materials wird wie in 25 Beispiel 5 hergestellt. Bei Belichtung und Verarbeitung wie in Beispiel 5 erhält man in der Empfangsschicht ein Purpurbild.

Die Dispersion wird wie folgt hergestellt:

Man gibt die Verbindung der Formel (85) ($0,1 \text{ g}$) in Chloroform langsam zu warmer 5%iger Gelatinelösung (50 ml) 30 unter einer Ultraschallsonde, wobei man das Chloroform abdampfen lässt.

Die gleichen Ergebnisse sind bei Verwendung der übrigen, zuvor erwähnten Verbindungen (Farbstoffe) erhältlich.

Fig. 4

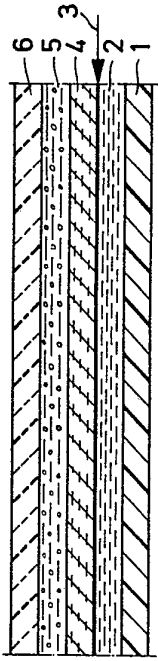


Fig. 5

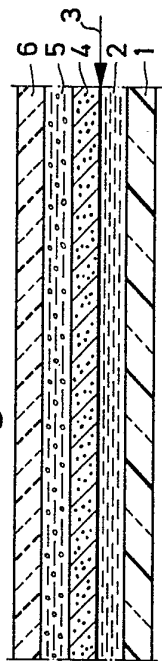


Fig. 6

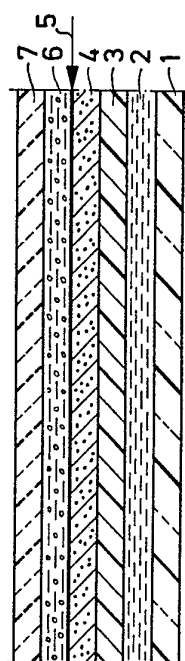


Fig. 7

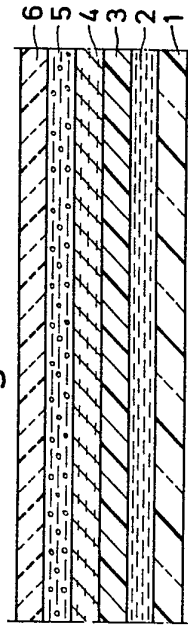


Fig. 1

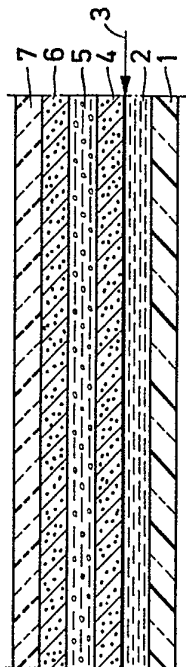


Fig. 2

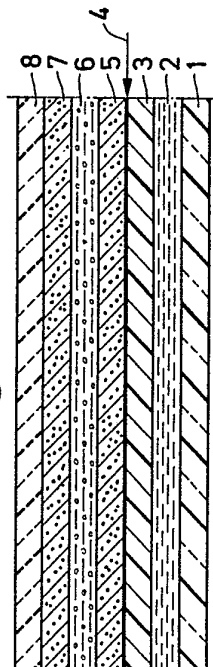


Fig. 3

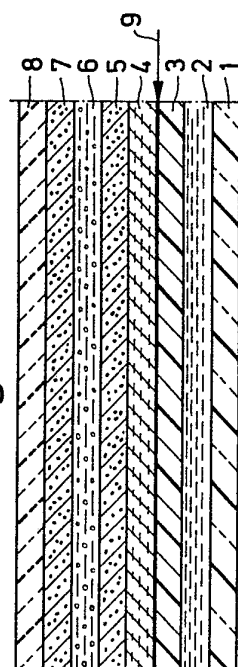


Fig. 8

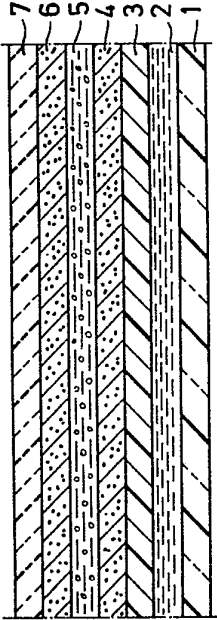


Fig. 9

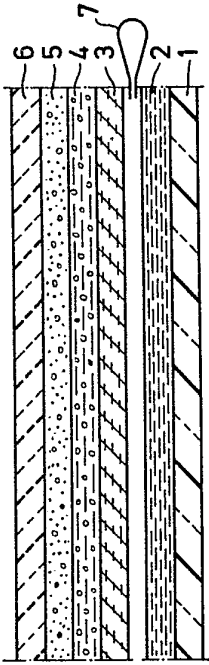


Fig. 10

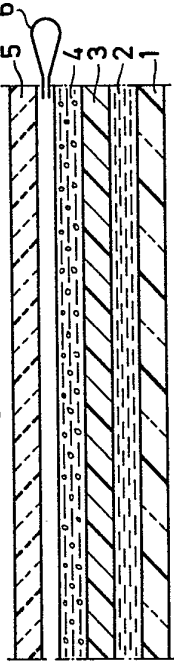


Fig. 11

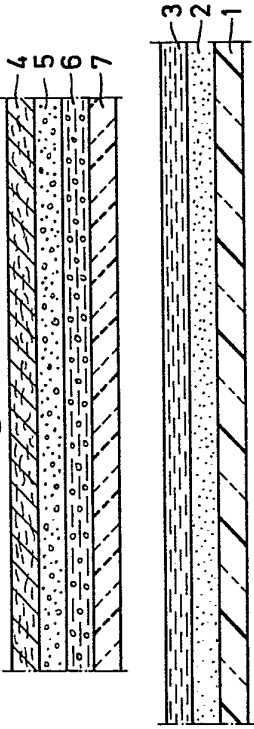


Fig. 12

