

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
08.10.86

⑤① Int. Cl.⁴: **G 03 C 5/52**

②① Anmeldenummer: **83810064.2**

②② Anmeldetag: **16.02.83**

⑤④ **Photographisches, negativ arbeitendes Silberfarbbleichmaterial.**

③⑩ Priorität: **22.02.82 CH 1079/82**

⑦③ Patentinhaber: **CIBA-GEIGY AG, Klybeckstrasse 141,
CH-4002 Basel (CH)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.08.83 Patentblatt 83/35

⑦② Erfinder: **Marthaler, Max Heinrich, Route de Planafin 47,
CH-1723 Marly (CH)**
Erfinder: **Boragine, Carlo, Dr., Route de la Petite Fin 6,
CH-1752 Villars-sur-Glâne (CH)**
Erfinder: **Schaller, Heinrich, Dr., Beaumont 3,
CH-1700 Fribourg (CH)**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
08.10.86 Patentblatt 86/41

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

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
EP - A - 0 023 888
EP - A - 0 044 813
CH - A - 468 657
DE - A - 2 053 751
FR - A - 2 398 327

EP 0 087 390 B1

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

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues photographisches, negativ arbeitendes Silberfarbbleichmaterial.

Photographische Silberfarbbleichmaterialien enthalten bekanntlich Bildfarbstoffe, die in Gegenwart von Silber durch stark saure, einen Silberkomplexbildner enthaltende Lösungen bildmässig gebleicht werden. Diese reduktive Bleichung kann durch Bleichkatalysatoren beschleunigt werden.

Die reduzierende Wirkung von Silber auf die Bildfarbstoffe kann dazu benützt werden, photographisch erzeugte Silberbilder in Farbbilder umzuwandeln. Dabei ist im Normalfall das durch die Belichtung des Materials erzeugte Silberbild negativ, d.h. zur Vorlage gegenläufig. Durch die auf die Entwicklung folgende Farbbleichung erhält man dann aus dem negativen Silberbild ein positives Farbbild, das gleichlaufend mit der Vorlage ist. Solche positiv arbeitende Silberfarbbleichmaterialien werden deshalb in erster Linie dazu benützt, um ausgehend von Diapositiven positive Farbbilder (Farbkopien) herzustellen. Geht man von einem Farbnegativ anstelle eines Diapositives aus, so erhält man entsprechend ein negatives Farbbild.

Um mit einem Silberfarbbleichmaterial auch von einem Farbnegativ ein positives Farbbild erhalten zu können, muss ein negativ arbeitendes Material verwendet werden, in dem nach der Belichtung durch Entwicklung ein positives Silberbild erzeugt wird. Das positive Silberbild führt dann nach der Verarbeitung zu einem der Vorlage (Farbnegativ) gegenläufigen und somit positiven Farbbild. Ein Diapositiv als Vorlage würde unter Verwendung eines negativ arbeitenden Silberfarbbleichmaterials demnach zu einem negativen Farbbild führen.

Geeignete Verfahren zur Erzeugung eines positiven Silberbildes beruhen beispielsweise auf der Silberkomplexdiffusion z.B. gemäss DE-A-1 572 206 oder GB-A-656 131 oder der Bromidionendiffusion, die z.B. aus DE-A-859 711 bekannt ist. Wählt man die Silberkomplexdiffusion, so verwendet man zur Entwicklung des negativen Silberbildes eine Entwicklerlösung, die Silberkomplexbildner enthält. Die nichtentwickelten, unbelichteten Silberhalogenidbereiche lösen sich im Entwickler als Silberkomplexe und wandern bildweise in eine Empfangsschicht, die Entwicklungskeime enthält. An diesen Keimen wird durch physikalische Entwicklung aus der silberkomplexhaltigen Entwicklerlösung Silber abgeschieden, wodurch ein Positivbild entsteht. Für die Bromidionendiffusion muss das photographische Material in ein und derselben Schicht Entwicklungskeime, eine grosse Menge einer schwach lichtempfindlichen Silberchloridemulsion und eine geringe Menge einer hochempfindlichen Silberbromidemulsion enthalten. Nach der Belichtung werden bei der Entwicklung des hochempfindlichen Silberbromids bildmässig Bromidionen freigesetzt, die ihrerseits die Entwicklung des Silberchlorids hemmen. Es entsteht dabei gleichzeitig ein

schwaches Negativbild aus der Silberbromidemulsion und ein stark deckendes und deshalb im Endeffekt überwiegendes Positivbild aus der Silberchloridemulsion.

Die Anwendung dieser Verfahren zur Silberbildumkehrung in Silberfarbbleichmaterialien ist bereits aus US-A-2 673 800 bekannt. Das darin zitierte Material enthält in der farbstoffhaltigen Schicht Entwicklungskeime. Die nicht belichteten und nicht entwickelbaren Anteile der lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsion in der darüber liegenden Schicht diffundieren als Silberkomplexe in die keimhaltige Farbschicht und bauen hier ein positives Silberbild auf, das bei der Farbbleichung zu einem negativen Farbbild umgesetzt wird. Bei diesem Verfahren ist es jedoch schwierig, die während der Entwicklung ablaufenden Reaktionen, nämlich die Entwicklung der belichteten, die Auflösung der unbelichteten Silberhalogenidkristalle, die Diffusion der entstandenen Silberkomplexe in die untere Schicht und physikalische Entwicklung der diffundierten Komplexe in der Farbschicht so zu steuern, dass Farbbilder mit gutem Weiss und ausreichender Maximaldichte entstehen. Die Bromidionendiffusion wird gemäss DE-B-2 053 751 eingesetzt, um das für die Farbbleichung erforderliche positive Silberbild herzustellen. Demgemäss wird eine Zwischenschicht mit feinkörnigem Silberchlorid zur Trennung der für die einzelnen Farben vorgesehenen Schichten vorgeschlagen. Durch Abfangen von Bromidionen, die in die unerwünschte Richtung diffundieren, können in einem Mehrfarbenmaterial Farbverfälschungen vermieden werden. Allerdings verbietet dieses Verfahren jegliche Verwendung von Bromid oder anderer als Antischleiermittel üblicher Zusätze wie z.B. Benzotriazol in der Entwicklerlösung. Dies ist eine Forderung, die in der Praxis nur unter grossen Schwierigkeiten zu erfüllen ist.

Ferner lässt sich auch durch Iodidionendiffusion, welche gemäss FR-A-2 398 327 zur Herstellung maskierter Farbbilder nach dem Silberfarbbleichverfahren benutzt werden kann, ein positives Silberbild in Silberfarbbleichmaterialien erhalten, wie dies z.B. in EP-A-44 812 beschrieben ist. Bei diesem Verfahren wird zur Erzeugung des positiven Silberbildes eine verschleierte Core-Shell-Emulsion verwendet. Die Entwicklung erfolgt chemisch, d.h. die Entwicklerlösung ist frei von Silberkomplexbildnern. Damit unterscheidet sich die Zusammensetzung dieser Entwicklerlösung von derjenigen, wie sie in für positiv arbeitende Silberfarbbleichmaterialien mit Selbstmaskierung verwendeten Lösungen eingesetzt werden, indem letztere z.B. Silberkomplexbildner enthalten. Dies ist natürlich im Hinblick auf eine angestrebte Gleichheit bezüglich der Verarbeitung von positiv und negativ arbeitenden Silberfarbbleichmaterialien ein wesentlicher Nachteil.

Aufgabe der Erfindung ist somit die Bereitstellung eines negativ arbeitenden Silberfarbbleichmaterials, welches in Silberkomplexbildner enthaltenden Entwicklerlösungen verarbeitet werden kann.

Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäss gelöst, indem man ein Material verwendet, das unter Ausnutzung der Jodidionendiffusion die Entwicklung in Silberkomplexbildner enthaltenden Lösungen erlaubt und zu hochwertigen, zur Vorlage gegenläufigen Bildern führt.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein photographisches, negativ arbeitendes Silberbleichmaterial, das niederempfindliche, jodidfreie und hochempfindliche, jodidhaltige Silberhalogenidemulsionen sowie kolloidale Keime enthält, dadurch gekennzeichnet, dass es auf einem Träger

(a) mindestens eine Schicht mit einem bleichbaren Bildfarbstoff, einer niederempfindlichen Silberhalogenidemulsion sowie zur Anlagerung von Silber befähigten kolloidalen Keimen, und

(b) mindestens eine Schicht mit einer hochempfindlichen jodidhaltigen Silberhalogenidemulsion aufweist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung des erfindungsgemässen Materials zur Herstellung photographischer Bilder.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch das Verfahren zur Herstellung photographischer Bilder unter Verwendung des erfindungsgemässen Materials.

Geeignete Träger für das erfindungsgemässe Material können beispielsweise aus transparentem oder pigmentiertem Cellulosetriacetat oder Polyester bestehen. Wenn Papierfilz als Trägermaterial verwendet werden soll, so kann dieser beidseitig eine Lack- oder Polyäthylenschicht aufweisen.

Die Bildfarbstoffe müssen unter den Bedingungen üblicher Verarbeitungsbäder für das Silberbleichverfahren bleichbar sein. Geeignete Farbstoffe werden beispielsweise in US-A-3 454 402, 3 443 953, 3 804 630, 3 331 142 und 4 051 123 beschrieben.

Für das erfindungsgemässe Material können die üblichen photographischen Silberhalogenidemulsionen verwendet werden. Als Silberhalogenide kommen Silberchlorid, -bromid oder -jodid sowie Gemische dieser Halogenide in Frage, wobei die Anteile der verschiedenen Halogenide in weiten Grenzen schwanken können. Die erfindungsgemäss verwendeten niederempfindlichen Silberhalogenidemulsionen sollten einen Jodidgehalt von unter 1 Mol-Prozent besitzen. Höhere Anteile an Jodid sind in der Regel nicht geeignet, da sie die für das erfindungsgemässe Verfahren notwendige Steuerung der Entwicklung durch einwandernde Jodidionen stören können. Somit eignen sich für die niederempfindlichen Silberhalogenidemulsionen vorzugsweise Silberchlorid, Silberbromid oder Silberchlorobromid. Die erfindungsgemäss verwendeten hochempfindlichen Silberhalogenidemulsionen enthalten neben Silberchlorid und/oder Silberbromid mehr als 1 Mol-Prozent Silberjodid. Vorzugsweise werden 1 bis 10 Mol-Prozent Silberjodid verwendet.

Vorzugsweise wird Gelatine als Schutzkolloid für die Silberhalogenide verwendet. Es eignen sich aber auch andere wasserlösliche Schutzkolloide wie z. B. Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon. Ferner kann ein Teil der Gelatine durch Dispersionen nichtwasserlöslicher hochmolekularer Stoffe ersetzt werden. Gebräuchlich ist z. B. die Verwendung von Dispersionspolymerisaten aus α, β -ungesättigten Verbindungen wie Acrylsäureestern, Vinylestern und -äthern, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid sowie aus anderen Gemischen und Copolymerisaten.

Bei den in den niederempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten vorhandenen Keimen, die zur Anlagerung von metallischem Silber befähigt sind, handelt es sich um kolloidale Hydrosole oder Sulfide von Schwer- und Edelmetallen. Beispielsweise können Silber- und Nickelsulfid oder Hydrosole von Gold, Silber und Palladium in Frage kommen. Die Keime werden in sehr geringen Mengen, z. B. 0,1 bis 100 mg/m² Filmmaterial, in die Schicht eingearbeitet.

Zur Steuerung der Entwicklungskinetik kann die niederempfindliche Schicht Entwicklungsverzögerer enthalten. Geeignet sind grundsätzlich alle bekannten Entwicklungsverzögerer, welche diese Bedingung erfüllen. Vorzugsweise eignen sich jedoch solche Verbindungen, die in den photographischen Schichten diffusionsfest eingelagert werden können. Dies sind in erster Linie in Wasser schwer- oder unlösliche Verbindungen, die Ballastgruppen enthalten. Als solche eignen sich z. B. 5-Mercaptotetrazole, die in 1-Stellung mit Arylgruppen, vorzugsweise mehrkernigem Aryl, wie Naphthyl oder Diphenyl, gegebenenfalls auch mit vorzugsweise längerem Alkyl(C₁₃-C₁₈) substituierte Arylgruppen, insbesondere Phenyl, ferner mit Aralkyl oder mit Alkyl mit vorzugsweise mindestens 3, insbesondere 3 bis 18, Kohlenstoffatomen substituiert sind.

Als Entwicklungsverzögerer sind z. B. insbesondere 5-Mercaptotetrazole geeignet, die in 1-Stellung mit einer der folgenden Gruppen substituiert sind: n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, i-Amyl, i-Octyl, t-Octyl, Nonyl, Decyl, Lauryl, Myristyl, Palmityl, Stearyl, Ditert.butyl-phenyl, Octylphenyl, Dodecylphenyl, Naphthyl, α - oder β -Naphthyl oder Diphenyl. Nicht-diffusionsfeste Mercaptotetrazole ohne eigentliche Ballastgruppen können ebenfalls verwendet werden. Es muss aber in diesem Fall dafür gesorgt werden, dass der Entwicklungsverzögerer nicht in unerwünschter Richtung in eine Nachbarschicht diffundiert und z. B. die Entwicklung der Jodidionen liefernden Emulsionen verzögert. Dies kann z. B. durch Einschaltung einer Zwischenschicht geschehen. Unter dieser Bedingung können auch z. B. mit folgenden Gruppen in 1-Stellung substituierte 5-Mercaptotetrazole verwendet werden: Phenyl, mit Hydroxyl, Halogen (Chlor, Brom) oder Niederalkyl (C₂-C₃) substituiertes Phenyl, Benzoessäuremethyl- oder -äthylester, Methyl oder Äthyl. Im allgemeinen ist jedoch die Verwendung diffusionsfester Entwicklungsverzögerer vorzuziehen, weil dadurch der Schichtaufbau, insbesondere von solchen Materialien mit einer Vielzahl von Farb- und Silberhalogenidemulsionsschichten wesentlich vereinfacht werden kann. Die Entwick-

lungsverzögerer können in Mengen von 0,2 bis 10 mmol, vorzugsweise 0,5 bis 2 mmol, pro Mol Silber in der Emulsion eingesetzt werden.

Vorzugsweise ist die niederempfindliche Schicht der hochempfindlichen Schicht unmittelbar benachbart. Beide Schichten bilden ein Schichtenpaar, wobei die hochempfindliche Schicht in der Regel über der niederempfindlichen angeordnet ist. Diese Schichtanordnung bewirkt die hohe Empfindlichkeit des erfindungsgemäßen Materials. Damit ist es nun z.B. möglich, durch Einarbeitung eines schwarzen bleichbaren Bildfarbstoffs in die niederempfindliche Schicht, ein hochempfindliches Schwarzweiss-Negativmaterial herzustellen, wobei das als Silberhalogenid eingegossene Silber praktisch vollständig aus den Verarbeitungslösungen zurückgewonnen werden kann. Die beiden Schichten können aber auch durch eine Zwischenschicht voneinander getrennt sein, wobei in dieser Zwischenschicht vorzugsweise ein Bleichhemmer diffusionsfest eingelagert ist. Solche Bleichhemmer sind beispielsweise in DE-B-1 547 725 beschrieben.

Bildfarbstoff und Farbempfindlichkeit der jodidhaltigen Silberhalogenidemulsion eines Schichtenpaares werden in der Regel so aufeinander abgestimmt, dass die Emulsion gerade in jenem Spektralbereich die höchste Empfindlichkeit erreicht, in welchem der zugeordnete Bildfarbstoff sein Absorptionsmaximum besitzt. Beispielsweise wird man einer blauempfindlichen Emulsion einen gelben Farbstoff zuordnen.

Das erfindungsgemäße Material kann mehrere solcher Schichtenpaare enthalten. Vorzugsweise wird ein Material verwendet, das drei Schichtenpaare besitzt: auf einem Träger ein erstes Schichtenpaar mit einem Cyanfarbstoff, dann ein zweites mit einem Magentafarbstoff und schliesslich ein drittes mit einem Gelbfarbstoff. Damit umfasst das Material den ganzen sichtbaren Spektralbereich. Durch Wahl anderer Kombinationen vom Sensibilisierungsmaximum der (hochempfindlichen) Silberhalogenidemulsion und Absorptionsmaximum des Bildfarbstoffs erhält man sog. Falschfarben-Negativmaterial, womit spezielle Effekte erzielt werden können.

Zwischen den einzelnen Schichtenpaaren können auch Sperrschichten angeordnet werden die eine diffusionsfeste Jodionen absorbierende Substanz enthalten. Damit werden unerwünschte Wechselwirkungen zwischen den Schichtenpaaren verhindert.

Ferner kann das erfindungsgemäße Material noch weitere Zwischenschichten aufweisen, die neben Gelatine noch weitere Zusätze wie z.B. Bleichhemmer, Lichtschutzmittel, optische Aufheller, Filterfarbstoffe oder Weichmacher enthalten können.

Die Verarbeitung der belichteten und entwickelten Silberfarbbleichmaterialien erfolgt in üblicher Weise und umfasst die Farbbleichung, die Silberbleichung und die Fixierung und anschliessende sowie gegebenenfalls auch zwischen den einzelnen Stufen liegende Wässerungen. Die Farbbleichung und die Silberbleichung, gegebenenfalls

auch die Fixierung, können in einer einzigen Behandlungsstufe zusammengefasst werden.

Zur Silberentwicklung können Bäder üblicher Zusammensetzung verwendet werden, z.B. solche, die als Entwicklersubstanz Hydrochinon oder zusätzlich noch 1-Phenyl-3-pyrazolidinon enthalten. Die Entwicklerlösungen müssen ferner den zur Auslösung der Spontanentwicklung in der niederempfindlichen Schicht notwendigen Silberkomplexbildner enthalten. Geeignet sind z.B. die Alkalimetallsalze, wie das Natrium- und Kaliumsalz, oder Ammoniumsalze der Thioschwefelsäure, ferner Salze der Rhodanwasserstoffsäure. Bevorzugt ist jedoch Natriumthiosulfat. Ein Liter Entwicklungsbad soll z.B. zwischen 0,3 und 60 mMol Natriumthiosulfat enthalten, wobei die optimale Menge je nach der Beschaffenheit des Materials, der Temperatur des Entwicklungsbades und der gewünschten Einwirkungsdauer innerhalb der angegebenen Grenzen schwanken kann. Es ist auch möglich, Entwicklerverbindungen oder Entwicklervorläufer in die Emulsionsschichten einzubauen. Man sorgt dabei durch geeignete Pufferung dafür, dass diese Substanzen in der trockenen Schicht während der Lagerung inaktiv bleiben. Man benötigt in diesem Fall zur Inangsetzung der Entwicklung lediglich ein Aktivatorbad mit hohem pH-Wert, das frei von Entwicklersubstanzen sein kann.

Als Farbbleichbäder – sofern die Farbbleichung als getrennte Behandlungsstufe durchgeführt wird – werden vorzugsweise solche verwendet, die neben einer starken Säure, einem wasserlöslichen Jodid und einem Oxydationsschutzmittel für das Jodid einen Farbbleichkatalysator enthalten. Kombinierte Farb- und Silberfarbbleichbäder, welche bevorzugt sind, enthalten neben den angegebenen Komponenten in der Regel noch ein wasserlösliches Oxydationsmittel. Geeignete Farbbleichkatalysatoren sind in erster Linie Diazinverbindungen, z.B. gemäss DE-A-2 010 280.

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

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

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

Als Oxydationsschutzmittel verwendet man Reduktone oder wasserlösliche Mercaptoverbindungen, sowie tertiäre, wasserlösliche Phosphine. Letztere sind auch gemäss DE-A-2 651 969 als Bleichbeschleuniger wirksam. Geeignete Reduktone sind insbesondere aci-Reduktone mit einer 3-Carbonyl-endiol-(1,2)-Gruppierung wie Reduk-

tinsäure, Triose-Redukton oder vorzugsweise Ascorbinsäure.

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

Auch Thiolactone gemäss DE-A-3 045 059 sind geeignete Oxidationsschutzmittel.

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

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

Durch die Belichtung des erfindungsgemässen Materials entsteht nur in der hochempfindlichen jodidhaltigen Silberhalogenidemulsionsschicht ein latentes Bild. Dieses wird durch die nachfolgende Entwicklung in ein negatives Silberbild überführt. In der ersten Schicht, die die unempfindliche jodidfreie Silberhalogenidemulsion und Entwicklungskeime enthält, wird unter den im Entwickler herrschenden reduzierenden Bedingungen und im Zusammenwirken mit dem Silberhalogenidkomplexbildner eine spontane physikalische Entwicklung an den Entwicklungskeimen ausgelöst. Gleichzeitig werden aber in der darüber liegenden zweiten Schicht bei der Entwicklung der silberjodidhaltigen Emulsion zum negativen Silberbild bildmässig Jodidionen freigesetzt, die nun in die benachbarte erste Schicht diffundieren und hier die Abscheidung von Silber an den Keimen

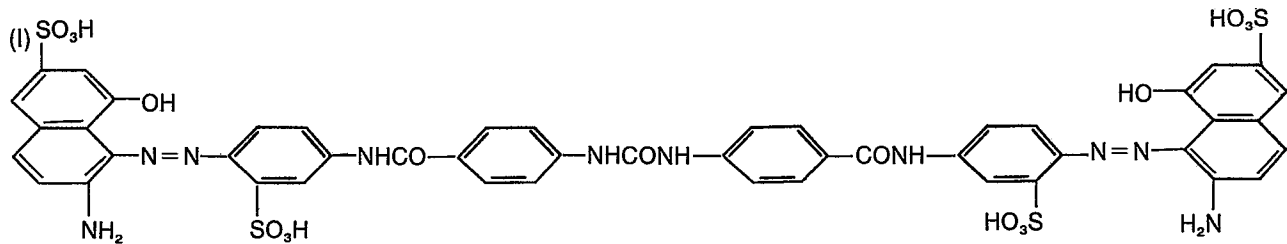
hemmen. Dadurch entstehen in dieser farbstoffhaltigen Schicht, gesteuert durch die einwandernden Jodidionen, ein positives Silberbild, indem an unbelichteten Stellen, an denen in der zweiten Schicht keine Jodidionen frei werden, die physikalische Entwicklung in der ersten Schicht bis zur vollen Schwärzung abläuft, an Stellen der stärksten Belichtung dagegen durch die frei werdenden Jodidionen die physikalische Entwicklung unterdrückt wird. Um die physikalische Entwicklung in der keimhaltigen, ersten Schicht so lange zu verzögern, bis genügend Jodidionen aus der benachbarten Schicht eindiffundiert sind, kann die unempfindliche Emulsion in dieser ersten Schicht in der Korngrösse sowie im Anteil Silberchlorid und Silberbromid variiert werden. Zudem kann die Entwicklungsgeschwindigkeit durch verzögernde Zusätze, wie z. B. Phenylmercaptotetrazol, gesteuert werden. Mit diesen Massnahmen lässt sich die Entwicklungskinetik der beiden Schichten so aufeinander abstimmen, dass ein positives Silberbild entsteht, das in der Farbbleichung ein Farbbild mit gutem Weiss, dem erwünschten Kontrast und hoher Maximaldichte erzeugt.

In den weiteren Verarbeitungsschritten wird in der farbstoffhaltigen Schicht in bekannter Weise das Silberbild in ein gegenläufiges Farbbild umgewandelt. Sowohl das negative Silberbild der zweiten, silberjodidhaltigen Schicht als auch das positive Silberbild der farbstoffhaltigen, ersten Schicht verschwinden während der Verarbeitung, so dass schliesslich nur noch das durch Farbbleichung entstandene Farbbild verbleibt.

Beispiel 1:

Auf einen weissopaken, polyäthylenbeschichteten Papierträger werden hintereinander folgende Schichten gegossen:

(1) eine Gelatineschicht (Auftragsgewicht 2 g/m^2), die 200 mg/m^2 des Magentafarbstoffes der Formel



kolloidales Silber (10 mg/m^2), eine unempfindliche monodisperse Silberbromidemulsion ($250 \text{ mg Silber/m}^2$); Kantenlänge der Kristalle $0,2 \mu\text{m}$ und als Entwicklungsverzögerer Phenylmercaptotetrazol ($0,2 \text{ mg/m}^2$) enthält,

(2) eine mit einem symmetrischen Oxacarbocyanin grünsensibilisierte Silberjodobromidgelatineemulsion (95 Mol-Prozent Silberbromid, 5 Mol-Prozent Silberjodid; $0,2 \text{ g Silber/m}^2$) und

(3) eine Gelatineschutzschicht ($1,5 \text{ g/m}^2$).

Das Material wird hinter einem Verlaufkeil mit grünem Licht belichtet und bei 30°C wie folgt verarbeitet

	1. Silberentwicklungsbad	1 ½ Minuten
	Äthylendiamintetraessigsäure	
55	Tetranatriumsalz	2 g/l
	Kaliumcarbonat	30 g/l
	Kaliummetabisulfit	10 g/l
	Natriumsulfit wasserfrei	30 g/l
	1-Phenyl-3-pyrazolidon	0,4 g/l
60	Hydrochinon	6 g/l
	Benztriazol	0,6 g/l
	Kaliumbromid	2,0 g/l
	Natriumthiosulfat wasserfrei	1 g/l
65	2. Wässerung	30 Sekunden

3. Bleichbad	2 Minuten
Schwefelsäure	40 g/l
m-Nitrobenzolsulfonsäure (Natriumsalz)	8 g/l
Bis-(β -Cyanoäthyl)-sulfoäthyl- phosphin (Natriumsalz)	3 g/l
Kaliumjodid	6 g/l
2,3,6-Trimethylchinoxalin	1,3 g/l

4. Wässerung	30 Sekunden
--------------	-------------

5. Fixierbad	2 Minuten
Ammoniumthiosulfat	200 g/l
Kaliummetabisulfit	25 g/l
Kaliumhydroxid (85%)	10 g/l

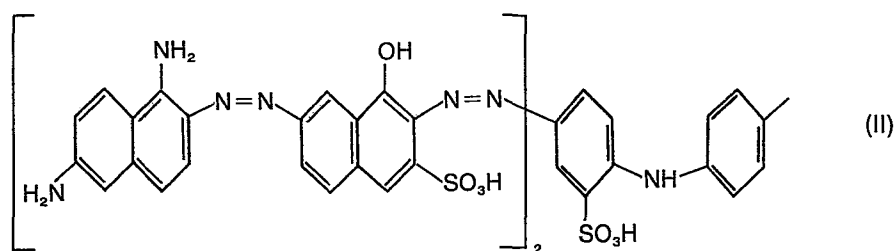
6. Wässerung	2 Minuten
--------------	-----------

Man erhält ein dem Vorlagekeil gegenläufiges purpurfarbenes Bild.

Beispiel 2:

Auf einen weissopaken, polyäthylenbeschichteten Papierträger werden aufgetragen:

1. eine Farbstoffschicht, die pro m² enthält:
1 g Gelatine, 0,3 g Farbstoff der Formel



0,6 g Silber in Form einer unempfindlichen Silberbromidemulsion von etwa 0,2 μ m Kantenlänge und 0,2 mg rotes, kolloidales Gold;

2. eine Gelatineschicht, die pro m² 1 g Gelatine und 0,5 g feindispersiertes 2,5-Bis-(5-n-hexyloxy-carbonyl-2-methyl-pent-2-yl)-1,4-benzochinon als Bleichhemmer enthält;

3. eine hochempfindliche Silberbromojodidschicht, die pro m² 2,5 g Gelatine und 0,5 g Silber und 5 Mol% Jodid enthält.

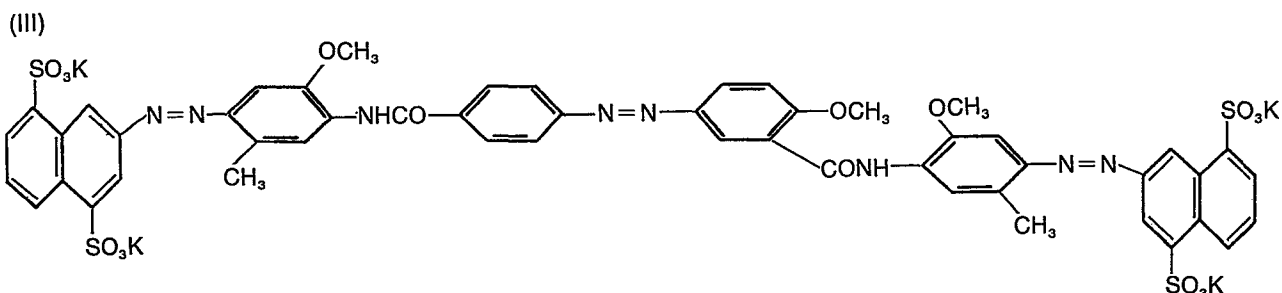
4. eine Gelatineschutzschicht, die pro m² 1 g Gelatine und 85 mg 1-Amino-3-hydroxy-5-methylmorpholiniumtriazintetrafluoroborat als Härter enthält.

Das Material wird in einem Sensitometer belichtet und, wie in Beispiel 1 angegeben, verarbeitet. Man erhält ein dem Vorlagekeil gegenläufiges, d.h. negatives, schwarzes Farbstoffbild mit einer Maximaldichte von 2,0, einer Minimaldichte von 0,15 und einem Kontrast von 1,5 (gemessen zwischen 20% und 80% der Maximaldichte).

Beispiel 3:

Auf einen transparenten Polyesterträger werden die folgenden Schichten aufgetragen:

1. eine Farbstoffschicht, die pro m² 2,5 g Gelatine, 0,13 g des gelben Farbstoffs der Formel



200 mg Silber als unempfindliche, kubische, monodisperse Silberbromidemulsion von 0,2 μ m Kantenlänge und 0,14 mg rotes, kolloidales Gold enthält;

2. eine Gelatinezwischen-schicht, die pro m² 1 g Gelatine und 0,5 g feindispersiertes 2,5-Bis-(5-n-hexyloxy-carbonyl-2-methyl-pent-2-yl)-1,4-benzochinon als Bleichhemmer enthält;

3. eine Silberbromojodidschicht mit 5 Mol% Jodid, die pro m² 2 g Gelatine, 0,25 g Silber (als Silberhalogenid, 5 Mol% Jodid) und 1 g des besagten Bleichhemmers enthält;

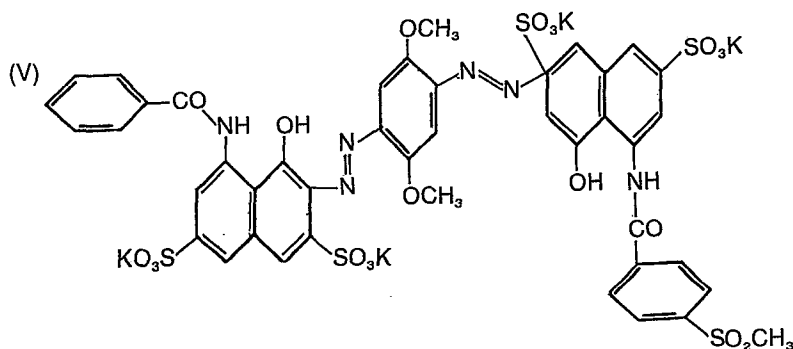
4. eine Gelatineschutzschicht gemäss Beispiel 2.

Das Material wird in einem Sensitometer belichtet und, wie in Beispiel 1 angegeben, verarbeitet. Man erhält ein negatives gelbes Farbstoffbild mit einer Maximaldichte von 0,8, einer Minimaldichte von 0,10 und einem Kontrast von 0,5 (gemessen zwischen 20% und 80% der Maximaldichte).

Beispiel 4:

Auf einen transparenten Polyesterträger werden die folgenden Schichten aufgetragen:

1. eine Farbstoffschicht, die pro m² 1,8 g Gelatine, 0,135 g des blaugrünen Farbstoffs der Formel



0,3 g Silber als unempfindliche, kubisch-monodisperse Silberbromidemulsion von 0,2 µm Kantenlänge und 1 mg kolloidales Silbersulfid enthält;

2. eine Silberbromojodidschicht, die der Schicht 3 in Beispiel 3 entspricht und worin die Jodidionen gleichmässig im Kristall verteilt sind, und

3. eine Gelatineschutzschicht gemäss Schicht 4 in Beispiel 2.

Das Material wird in einem Sensitometer belichtet und, wie im Beispiel 1 angegeben, verarbeitet. Man erhält ein negatives, blaugrünes Farbstoffbild mit einer Maximaldichte von 0,5, einer Minimaldichte von 0,02 und einem Kontrast von 0,5.

Beispiel 5:

Verwendet man in dem Material gemäss Beispiel 4 eine Silberbromojodidemulsion, welche die Jodidionen im Kristallinnern enthält, dann erhält man einen Kontrast von 2,0.

Patentansprüche

1. Photographisches, negativ arbeitendes Silberfarbbleichmaterial, das niederempfindliche, jodidfreie und hochempfindliche, jodidhaltige Silberhalogenidemulsionen sowie kolloidale Keime enthält, dadurch gekennzeichnet, dass es auf einem Träger

(a) mindestens eine Schicht mit einem bleichbaren Bildfarbstoff, einer niederempfindlichen Silberhalogenidemulsion sowie zur Anlagerung von Silber befähigten kolloidalen Keimen, und

(b) mindestens eine Schicht mit einer hochempfindlichen jodidhaltigen Silberhalogenidemulsion aufweist.

2. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die niederempfindliche Silberhalogenidemulsion eine Silberchlorid-, Silberbromid- oder Silberchlorobromidemulsion ist.

3. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die kolloidalen Keime kolloidale Hydrosole oder Sulfide von Schwer- oder Edelmetallen sind.

4. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberhalogenidemulsionen Silberhalogenidgelatineemulsionen sind.

5. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die niederempfindliche Schicht (a) und die hochempfindliche Schicht (b) ein Schicht-

15 tenpaar bilden, wobei Schicht (b) über Schicht (a) angeordnet ist.

6. Material nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht (a) einen Entwicklungsverzögerer enthält.

20 7. Material nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht (a) einen bleichbaren schwarzen Bildfarbstoff enthält.

8. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es mehrere aus den Schichten (a) und (b) bestehende Schichtenpaare enthält, wobei 25 zwischen diesen Schichtenpaaren Sperrschichten angeordnet sind.

9. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es auf dem Träger ein erstes Schichtenpaar mit einem Cyanfarbstoff, ein zweites Schichtenpaar mit einem Magenta- 30 farbstoff und ein drittes Schichtenpaar mit einem Gelbfarbstoff enthält, wobei zwischen diesen Schichtenpaaren Sperrschichten angeordnet sind.

10. Material nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Sperrschichten ein diffusionsfestes Jodidionen absorbierendes Reagens enthalten.

11. Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es Zwischenschichten mit Bleichhemmern, Filterfarbstoffen, Lichtschutzmitteln, optischen Aufhellern, Weichmachern oder Netz- 40 mitteln sowie eine Schutzschicht enthält.

12. Verwendung des Materials nach Anspruch 1 zur Herstellung photographischer Bilder.

13. Verfahren zur Herstellung photographischer Bilder unter Verwendung eines negativ arbeitenden Silberfarbbleichmaterials, das niederemp- 45 findliche, jodidfreie und hochempfindliche, jodidhaltige Silberhalogenidemulsionen sowie kolloidale Keime enthält, durch Belichtung, Entwicklung in einer Silberhalogenidkomplexbildner enthaltenden Entwicklerlösung, Farb- und Silberbleichung und Fixierung, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Material verwendet, das auf einem Träger

(a) mindestens eine Schicht mit einem bleichbaren Bildfarbstoff, einer niederempfindlichen Silberhalogenidemulsion sowie zur Anlagerung von Silber befähigten kolloidalen Keimen, und

(b) mindestens eine Schicht mit einer hochempfindlichen jodidhaltigen Silberhalogenidemulsion aufweist.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Silberhalogenidkomplexbildner ein Alkalimetall- oder Ammoniumsalz der Thioschwefelsäure oder ein Salz der Rhodanwasserstoffsäure ist.

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberbleichung, die Farbbleichung und die Fixierung in getrennten Verarbeitungsbädern durchgeführt werden.

16. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberbleichung, die Farbbleichung und die Fixierung in einem einzigen kombinierten Verarbeitungsbad durchgeführt werden.

17. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Silber- und Farbbleichung in einem einzigen Verarbeitungsbad durchgeführt werden.

18. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das belichtete und entwickelte Material gegebenenfalls zwischen jedem der Verarbeitungsschritte Entwicklung, Farbbleichung, Silberbleichung und Fixierung sowie am Ende der Verarbeitung gewässert wird.

Claims

1. A negative photographic silver dye bleach material which contains low-sensitive iodide-free and highly sensitive iodide-containing silver halide emulsions and colloidal nuclei, said material carrying on a support

(a) at least one layer containing a bleachable image dye, a low-sensitive silver halide emulsion, and colloidal nuclei onto which silver deposition may occur, and

(b) at least one layer containing a highly sensitive iodide-containing silver halide emulsion.

2. A photographic material according to claim 1, wherein the low-sensitive silver halide emulsion is a silver chloride, silver bromide or silver chlorobromide emulsion.

3. A photographic material according to claim 1, wherein the colloidal nuclei are colloidal hydroxols or sulfides of heavy metals or noble metals.

4. A photographic material according to claim 1, wherein the silver halide emulsions are silver halide gelatin emulsions.

5. A photographic material according to claim 1, wherein the low-sensitive layer (a) and the highly sensitive layer (b) form a pair of layers such that layer (b) is positioned above layer (a).

6. A photographic material according to claim 5, wherein the layer (a) contains a developing retarder.

7. A photographic material according to claim 5, wherein the layer (a) contains a bleachable black image dye.

8. A photographic material according to claim 1, which contains several pairs of layers consisting of layers (a) and (b), between which pairs barrier layers are provided.

9. A photographic material according to any one of claims 1 to 8, which contains on a support a first pair of layers containing a cyan dye, a second pair

of layer containing a magenta dye and a third pair of layers containing a yellow dye, between which pairs of layers barrier layers are provided.

10. A photographic material according to either of claims 8 or 9, wherein the barrier layers contain a diffusion-resistant reagent which absorbs iodide ions.

11. A photographic material according to claim 1, which contains interlayers containing bleaching inhibitors, filter dyes, light stabilisers, fluorescent whitening agents, plasticisers or wetting agents as well as a protective layer.

12. Use of the photographic material according to claim 1 for the production of photographic images.

13. A process for the production of photographic images with a negative silver dye bleach material which contains low-sensitive iodide-free and highly sensitive iodide-containing silver halide emulsions and colloidal nuclei, by exposure, developing with a developing solution which contains a silver halide complexing agent, carrying out dye and silver bleaching, and fixing, which process comprises using a material that carries on a support

(a) at least one layer containing a bleachable image dye, a low-sensitive silver halide emulsion, and colloidal nuclei onto which silver deposition may occur, and

(b) at least one layer containing a highly sensitive iodide-containing silver halide emulsion.

14. A process according to claim 13, wherein the silver halide complexing agent is an alkali metal salt or ammonium salt of thiosulfuric acid or a salt of thiocyanic acid.

15. A process according to claim 13, wherein the silver bleaching, the dye bleaching and the fixing are carried out in separate processing baths.

16. A process according to claim 13, wherein the silver bleaching, the dye bleaching and the fixing are carried out in a single combined processing bath.

17. A process according to claim 13, wherein the silver bleaching and dye bleaching are carried out in a single processing bath.

18. A process according to claim 13, wherein the exposed and developed material may be washed between each of the developing, dye bleaching, silver bleaching and fixing steps, as well as at the end of processing.

Revendications

1. Matériau photographique à blanchiment de couleurs argentiques, donnant des images négatives, qui contient des émulsions à l'halogénure d'argent exemptes d'iode, peu sensibles, et des émulsions à l'halogénure d'argent contenant de l'iode, hautement sensibles, ainsi que des germes colloïdaux, caractérisé par le fait qu'il présente sur un support

(a) au moins une couche contenant un colorant d'image apte au blanchiment, une émulsion à l'halogénure d'argent peu sensible, ainsi que des

germes colloïdaux qualifiés pour le dépôt d'argent, et

(b) au moins une couche contenant une émulsion à l'halogénure d'argent hautement sensible, contenant de l'iode.

2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'émulsion à l'halogénure d'argent peu sensible est une émulsion au chlorure d'argent, au bromure d'argent ou au chlorobromure d'argent.

3. Matériau selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les germes colloïdaux sont des hydrosols ou des sulfures, colloïdaux, de métaux lourds ou de métaux nobles.

4. Matériau selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les émulsions à l'halogénure d'argent sont des émulsions de gélatine à l'halogénure d'argent.

5. Matériau selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la couche peu sensible (a) et la couche hautement sensible (b) forment une paire de couches, la couche (b) étant disposée sur la couche (a).

6. Matériau selon la revendication 5, caractérisé par le fait que la couche (a) contient un retardateur de développement.

7. Matériau selon la revendication 5, caractérisé par le fait que la couche (a) contient un colorant d'image noir, apte au blanchiment.

8. Matériau selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il contient plusieurs paires de couches constituées des couches (a) et (b), des couches d'arrêt étant disposées entre ces paires de couches.

9. Matériau selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait qu'il contient sur le support une première paire de couches contenant un colorant cyan, une deuxième paire de couches contenant un colorant magenta et une troisième paire de couches contenant un colorant jaune, des couches d'arrêt étant disposées entre ces paires de couches.

10. Matériau selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé par le fait que les couches d'arrêt contiennent un réactif non diffusible qui absorbe les ions iode.

11. Matériau selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il contient des couches intermédiaires contenant des inhibiteurs de blanchiment, des colorants-filtres, des agents de protection

contre la lumière, des agents de blanchiment optique, des plastifiants ou des mouillants, ainsi qu'une couche protectrice.

12. Utilisation du matériau selon la revendication 1 pour l'obtention d'images photographiques.

13. Procédé pour l'obtention d'images photographiques par utilisation d'un matériau à blanchiment de couleurs argentiques, donnant des images négatives, qui contient des émulsions à l'halogénure d'argent exemptes d'iode, peu sensibles, et des émulsions à l'halogénure d'argent, contenant de l'iode, hautement sensibles, ainsi que des germes colloïdaux, par exposition, développement dans une solution révélatrice contenant un complexant d'halogénure d'argent, blanchiment des couleurs et de l'argent, et fixage, caractérisé par le fait que l'on utilise un matériau qui présente sur un support

(a) au moins une couche contenant un colorant d'image apte au blanchiment, une émulsion à l'halogénure d'argent peu sensible, ainsi que des germes colloïdaux qualifiés pour le dépôt d'argent, et

(b) au moins une couche contenant une émulsion à l'halogénure d'argent, hautement sensible, contenant de l'iode.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que le complexant d'halogénure d'argent est un sel de métal alcalin ou d'ammonium de l'acide thiosulfurique, ou un sel de l'acide thiocyanique.

15. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que le blanchiment de l'argent, le blanchiment des couleurs et le fixage sont effectués dans des bains de traitement séparés.

16. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que le blanchiment de l'argent, le blanchiment des couleurs et le fixage sont effectués dans un bain de traitement combiné unique.

17. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que le blanchiment de l'argent et le blanchiment des couleurs sont effectués dans un bain de traitement unique.

18. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait que le matériau exposé et développé est éventuellement lavé après chacune des étapes de traitement développement, blanchiment des couleurs, blanchiment de l'argent et fixage, ainsi qu'à la fin du traitement.

55

60

65

9