



**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT**SCHRIFT A5

⑪

**641 900**

⑳① Gesuchsnummer: 12357/78

⑳③ Inhaber:  
Agfa-Gevaert N.V., Mortsel (BE)

⑳② Anmeldungsdatum: 04.12.1978

⑳③① Priorität(en): 15.12.1977 GB 52264/77

⑳② Erfinder:  
Ludovicus Maria Mertens, Antwerpen (BE)  
Leon Louis Vermeulen, Herenthout (BE)

⑳④ Patent erteilt: 15.03.1984

⑳⑤ Patentschrift  
veröffentlicht: 15.03.1984

⑳④ Vertreter:  
Agfa-Gevaert AG, Dübendorf

⑳④ **Photographisches Material zur Verwendung beim Silberkomplexdiffusionsübertragungsverfahren.**

⑳⑤ Photographisches Material, geeignet zur Verwendung im Silberkomplexdiffusionsübertragungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass es zur verbesserten Wiedergabe von Halbtönen eine hydrophile kolloidale Silberhalogenidemulsionsschicht umfasst, worin das Silberhalogenid aus einem Gemisch von Silberchlorid und Silberjodid und/oder Silberbromid besteht, wobei mindestens 90 Mol.-%, bezogen auf die gesamte in Mol ausgedrückte Menge des Silberhalogenids, Silberchlorid sind und das Gewichtsverhältnis von hydrophilem Kolloid zu Silberhalogenid, ausgedrückt als äquivalentes Silbernitrat, zwischen 3:1 und 10:1 liegt, und das Silberhalogenid in dieser Emulsionsschicht in wirksamer Beziehung mit einem Gemisch von Entwicklungsmitteln steht, das ein o-Dihydroxybenzol und ein 3-Pyrazolidinon umfasst, wobei der molare Anteil des o-Dihydroxybenzols in diesem Gemisch grösser als der molare Anteil des 3-Pyrazolidinons ist.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Photographisches Material, geeignet zur Verwendung im Silberkomplexdiffusionsübertragungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass es eine hydrophile kolloidale Silberhalogenidemulsionsschicht umfasst, worin das Silberhalogenid aus einem Gemisch von Silberchlorid und Silberjodid und/oder Silberbromid besteht, wobei mindestens 90 Mol-%, bezogen auf die gesamte in Mol ausgedrückte Menge des Silberhalogenids, Silberchlorid sind und das Gewichtsverhältnis von hydrophilem Kolloid zu Silberhalogenid, ausgedrückt als äquivalentes Silbernitrat, zwischen 3:1 und 10:1 liegt, und das Silberhalogenid in dieser Emulsionsschicht in wirksamer Beziehung mit einem Gemisch von Entwicklungsmitteln steht, das ein o-Dihydroxybenzol und ein 3-Pyrazolidinon umfasst, wobei der molare Anteil des o-Dihydroxybenzols in diesem Gemisch grösser als der molare Anteil des 3-Pyrazolidinons ist.

2. Photographisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch von Entwicklungsmitteln noch ein p-Dihydroxybenzol in einem molaren Anteil von höchstens 5%, bezogen auf das o-Dihydroxybenzol, enthält.

3. Photographisches Material nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von hydrophilem Kolloid zu Silberhalogenid, ausgedrückt als Silbernitrat, zwischen 3,5:1 und 6,7:1 liegt.

4. Photographisches Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das o-Dihydroxybenzol Brenzcatechin ist.

5. Photographisches Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das 3-Pyrazolidinon ein 1-Aryl-3-pyrazolidinon ist.

6. Photographisches Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Entwicklungsgemisch das o-Dihydroxybenzol und 3-Pyrazolidinon in einem molaren Verhältnis im Bereich zwischen 10/1 und 10/3 enthalten sind.

7. Photographisches Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Entwicklungsgemisch in einer Menge von 0,3 bis 3 g/qm enthalten ist.

8. Photographisches Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Silberhalogenid, ausgedrückt als äquivalentes Silbernitrat, in einer Menge von 0,5 bis 3,5 g/qm enthalten ist.

9. Verfahren, nach dem ein Bild in oder auf einer Bildempfangsschicht oder -folie durch ein Silberkomplexdiffusionsübertragungsverfahren erzeugt wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein photographisches Material verwendet wird, das einem der vorhergehenden Ansprüche entspricht.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Silberkomplexdiffusionsübertragungsverfahren mit einer alkalischen wässrigen Verarbeitungsflüssigkeit durchgeführt wird, die nebst Thiosulfat-Ionen Jodid-Ionen und eine organische heterocyclische Mercaptoverbindung enthält, die mit den Jodid-Ionen zusammenarbeitet und zu einem Bild mit braunem oder Sepia-Ton führt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein photographisches Material, das zur Erzeugung von photographischen Bildern gemäss den bekannten Silberkomplexdiffusionsübertragungsverfahren geeignet ist.

Die Prinzipien des Silberkomplexdiffusionsübertragungsverfahrens, das im folgenden als DTR-Verfahren bezeichnet wird, sind beispielsweise in der US-PS 2352014 beschrieben.

Beim DTR-Verfahren werden Silberkomplexe bildweise

durch Diffusion aus einer Silberhalogenidemulsionsschicht auf eine Bildempfangsschicht übertragen, wo sie, gegebenenfalls in Gegenwart von Entwicklungskeimen, in ein Silberbild umgewandelt werden. Zu diesem Zweck wird eine bildweise belichtete Silberhalogenidemulsionsschicht mit Hilfe einer 5 Entwicklersubstanz in Gegenwart eines sogenannten Silberhalogenidlösungsmittels entwickelt. In den belichteten Teilen der Silberhalogenidemulsionsschicht wird das Silberhalogenidlösungsmittel zu Silber entwickelt, so dass es sich nicht 10 mehr lösen und deshalb auch nicht diffundieren kann. In den nichtbelichteten Teilen der Silberhalogenidemulsionsschicht wird das Silberhalogenid mit Hilfe eines Silberhalogenidkomplexierungsmittels (eines sogenannten Silberhalogenidlösungsmittels) in lösliche Silberkomplexe überführt und durch 15 Diffusion auf eine anliegende Bildempfangsschicht oder auf eine Bildempfangsschicht, die mit der Emulsionsschicht in Kontakt gebracht wird, übertragen, so dass, üblicherweise in Gegenwart von Entwicklungskeimen, ein Silber- oder silberhaltiges Bild in der Bildempfangsschicht entsteht. Weitere Einzelheiten über das DTR-Verfahren können in «Photographic Silver Halide Diffusion Processes» von A. Rott und E. Weyde, Focal Press, London, New York (1972) gefunden werden.

Die Reproduktion von Halbtonbildern mit dem DTR-Verfahren verlangt die Verwendung eines Aufnahmematerials, das in der Lage ist, Bilder mit beträchtlich geringerer Gradation zu liefern, als sie normalerweise bei der Dokumentwiedergabe angewandt wird, um eine korrekte Tonwiedergabe von Halbtonen des Originals sicherzustellen. Bei der Dokumentreproduktion werden Silberhalogenidemulsionsmaterialien verwendet, die normalerweise hauptsächlich Silberchlorid enthalten. Silberchlorid führt nicht nur zu einer rascheren Entwicklung, sondern auch zu einem hohen Kontrast.

In der US-PS 3985561 wird ein lichtempfindliches Silberhalogenidmaterial beschrieben, worin das Silberhalogenid vorwiegend Silberchlorid ist, das aber trotzdem zur Ausbildung eines Halbtonbildes auf oder in einem Bildempfangsmaterial durch das Diffusionsübertragungsverfahren befähigt ist.

Nach dieser US-PS wird ein Halbtonbild durch das Diffusionsübertragungsverfahren in oder auf einer Bildempfangsschicht erzeugt durch die Verwendung einer lichtempfindlichen Schicht, die ein Gemisch von Silberchlorid und Silberjodid und/oder Silberbromid, dispergiert in einem hydrophilen kolloidalen Bindemittel, z.B. Gelatine, enthält, worin das Silberchlorid in einer Menge von mindestens 90 Mol-%, bezogen auf die gesamte in Mol ausgedrückte Menge Silberhalogenid, vorliegt und worin das Gewichtsverhältnis von hydrophilem Kolloid zu Silberhalogenid, ausgedrückt als äquivalente 50 Menge Silbernitrat, zwischen etwa 3:1 und etwa 10:1 Gewichtsteilen liegt.

Im allgemeinen liegt der Mol-Prozentsatz von Silberjodid und/oder Silberbromid, bezogen auf die gesamte in Mol ausgedrückte Menge Halogenid, zwischen etwa 0,1 und etwa 10 55 Mol-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 5 Mol-%.

Die in den Beispielen der genannten US-PS verwendeten lichtempfindlichen Materialien enthalten im Gemisch mit dem Silberhalogenid Hydrochinon als Hauptentwicklungsmittel und 1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolidinon als Hilfsentwicklungsmittel.

Mit diesen lichtempfindlichen Materialien kann erfolgreich die Wiedergabe von Halbtonbildern erzielt werden, vielleicht als Ergebnis der Gegenwart der genannten Mengen von Silberjodid und/oder Silberbromid und des definierten 60 hohen Verhältnisses von hydrophilem Kolloid zu Silberhalogenid.

Nun wurde gefunden, dass eine noch bessere Halbtonwiedergabe erzielt werden kann, wenn man in der lichtempfindli-

chen Schicht oder in Verbindung mit dieser mit dem gleichen hohen Verhältnis von hydrophilem Kolloid zu Silberhalogenid eine Kombination von Silberhalogenidentwicklungsmitteln verwendet, die aus einer o-Dihydroxybenzolverbindung, z.B. Brenzcatechin, einer 3-Pyrazolidinonverbindung, z.B. einem 1-Aryl-3-pyrazolidinon, und gegebenenfalls einer p-Dihydroxybenzolverbindung, z.B. Hydrochinon, besteht, wobei der molare Anteil des o-Dihydroxybenzols in dieser Kombination grösser als der molare Anteil des 3-Pyrazolidinons ist und das p-Dihydroxybenzol, falls vorhanden, in einem molaren Anteil von höchstens 5%, bezogen auf das o-Dihydroxybenzol, vorliegt. Darüber hinaus bietet diese Kombination den Vorteil einer neutraleren Bildtonwiedergabe.

Die mit der oben genannten Dreikomponenten-Entwickler-Kombination erhaltenen Bilder haben die Eigenschaft, dass sie unter den Bedingungen von relativ hoher Temperatur und Feuchtigkeit sehr gut einem Schwärzungsverlust widerstehen.

Gemäss der vorliegenden Erfindung umfasst ein zur Verwendung im Silberkomplexdiffusionsübertragungsverfahren geeignetes photographisches Material eine hydrophile kolloidale Silberhalogenidemulsionsschicht, worin das Silberhalogenid aus einem Gemisch von Silberchlorid und Silberjodid und/oder Silberbromid besteht, wobei mindestens 90 Mol-%, bezogen auf die Gesamtanzahl des Silberhalogenids, Silberchlorid sind, und worin das Gewichtsverhältnis von hydrophilem Kolloid zu Silberhalogenid, ausgedrückt als äquivalentes Silbernitrat, zwischen 3:1 und 10:1 beträgt, und worin ferner das Silberhalogenid in einer wirksamen Beziehung mit einem Gemisch von Entwicklungsmitteln steht, das ein o-Dihydroxybenzol, z.B. Brenzcatechin, ein 3-Pyrazolidinon, z.B. ein 1-Aryl-3-pyrazolidinon, sowie gegebenenfalls ein p-Dihydroxybenzol, z.B. Hydrochinon, enthält, wobei der molare Anteil des o-Dihydroxybenzols im Gemisch grösser als der molare Anteil des 3-Pyrazolidinons ist und das p-Dihydroxybenzol, falls überhaupt vorhanden, in einem molaren Verhältnis von höchstens 5%, bezogen auf das o-Dihydroxybenzol, vorliegt.

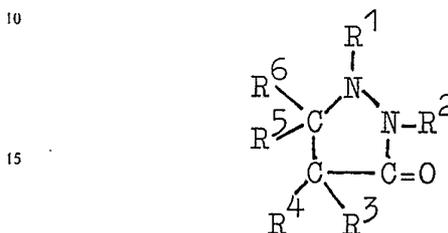
Unter «wirksame Beziehung» zwischen den Entwicklungsmitteln und dem Silberhalogenid ist zu verstehen, dass die Entwicklungsmittel mit dem Silberhalogenid in Kontakt stehen oder in chemisch-reaktiven Kontakt gebracht werden können, indem man eine wässrige alkalische Flüssigkeit auf das photographische Material zur Entwicklung in dieser Flüssigkeit aufbringt. Das bedeutet, dass die Entwicklungsmittel in der Silberhalogenidemulsionsschicht selbst vorliegen, oder dass eines oder mehrere der Entwicklungsmittel in einer wasserdurchlässigen Schicht vorliegen, die nicht die Silberhalogenidemulsionsschicht ist, von der sie jedoch diese Emulsionsschicht durch Diffusion erreichen können.

Die Verwendung einer geringen Menge eines p-Dihydroxybenzols ergibt eine höhere maximale Bildschwärzung und Bildstabilität, jedoch führen höhere Mengen insbesondere von Hydrochinon zu einer raschen Zunahme der Gradation und lassen so den Vorteil einer besseren Halbtonwiedergabe verlorengehen.

Durch Anwendung der oben definierten Entwicklerkombination kann das Verhältnis von hydrophilem Kolloid (z.B. Gelatine) zu Silberhalogenid (ausgedrückt als äquivalentes Silbernitrat) im Bereich der niedrigeren Werte, z.B. von 3,5 liegen, ohne dass dies zu einem Verlust des Vorteils einer sehr guten Halbtonwiedergabe führt. Folglich können dünnere Silberhalogenidemulsionsschichten bei höheren Geschwindigkeiten vergossen werden.

Die beiliegenden Figuren 1 und 2 enthalten sensitometrische Kurven von Halbtonbildern, die man mit bekannten Materialien bzw. mit erfindungsgemässen Materialien erhalten hat.

Das bevorzugte o-Dihydroxybenzol zur erfindungsgemässen Verwendung ist Brenzcatechin. Andere Brenzcatechin-Entwicklungsmittel, die in der folgenden Erfindung brauchbar sind, sind beispielsweise in der US-PS 3 146 104 beschrieben. 3-Pyrazolidinon-Entwicklungsmittel, die in den vorliegenden Materialien brauchbar sind, liegen im Bereich der folgenden allgemeinen Formel



worin bedeuten:

R<sup>1</sup> eine Arylgruppe, einschliesslich einer substituierten Arylgruppe, z.B. Phenyl, m-Tolyl und p-Tolyl,

R<sup>2</sup> Wasserstoff, eine niedere (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkylgruppe, z.B. Methyl, oder eine Acylgruppe, z.B. Acetyl,

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> (die gleich oder verschieden sein können) jeweils Wasserstoff, eine Alkylgruppe, vorzugsweise eine C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppe, einschliesslich einer substituierten Alkylgruppe, oder Arylgruppe, einschliesslich einer substituierten Arylgruppe.

3-Pyrazolidinonverbindungen im Bereich der obigen allgemeinen Formel, die zur erfindungsgemässen Verwendung geeignet sind, sind beispielsweise aus der GB-PS 1 093 177 bekannt. Typische Beispiele hierfür sind etwa die folgenden: 1-Phenyl-3-pyrazolidinon, auch unter der Warenbezeichnung Phenidone bekannt

1-(m-Tolyl)-3-pyrazolidinon

1-Phenyl-2-acetyl-3-pyrazolidinon

1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolidinon

1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolidinon

1-Phenyl-5,5-dimethyl-3-pyrazolidinon

1,5-Diphenyl-3-pyrazolidinon

1-(m-Tolyl)-5-phenyl-3-pyrazolidinon

1-(p-Tolyl)-5-phenyl-3-pyrazolidinon

und Gemische davon. Eine bevorzugte 3-Pyrazolidinonverbindung zur Verwendung gemäss der vorliegenden Erfindung ist 1-Phenyl-4,4-dimethyl-3-pyrazolidinon.

p-Dihydroxybenzolverbindungen, die gemäss der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, schliessen beispielsweise Hydrochinon und substituierte Hydrochinone ein, beispielsweise

Chlorhydrochinon,

Bromhydrochinon,

Isopropylhydrochinon,

Toluhydrochinon,

Methylhydrochinon,

2,3-Dichlorhydrochinon,

2,5-Dimethylhydrochinon,

2,3-Dibromhydrochinon,

1,4-Dihydroxy-2-acetophenon-2,5-dimethylhydrochinon,

2,5-Diäthylhydrochinon,

2,5-Di-p-phenäthylhydrochinon,

2,5-Dibenzoylaminohydrochinon, oder

2,5-Diacetaminohydrochinon und Gemische davon,

Hydrochinon wird vorzugsweise verwendet.

Die o-Dihydroxybenzol (A)- und 3-Pyrazolidinon (B)-Entwickler werden vorzugsweise in einem molaren Verhältnis von (A) zu (B) im Bereich zwischen 10/1 und 10/3 verwendet.

Das Gemisch der oben genannten Entwicklungsmittel (A)

und (B), gegebenenfalls kombiniert mit einem p-Dihydroxybenzol-Entwicklungsmittel (C), wird vorzugsweise in einer Menge von 0,3 bis 3 g/m<sup>2</sup> verwendet und die Menge an Silberhalogenid, ausgedrückt als Silbernitrat, liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 3,5 g/m<sup>2</sup>.

Das Bindemittel für das lichtempfindliche Material ist vorzugsweise Gelatine. Die Gelatine kann jedoch auch ganz oder teilweise durch andere natürliche und/oder synthetische hydrophile Kolloide ersetzt werden, z.B. Albumin, Kasein oder Zein, Polyvinylalkohol, Alginsäuren, Cellulosederivate, wie etwa Carboxymethylcellulose und dergleichen. Wie bereits oben erwähnt, liegt das Gewichtsverhältnis von hydrophilem Kolloid zu Silberhalogenid, ausgedrückt als äquivalentes Silbernitrat, zwischen 3:1 und 10:1; die bevorzugten Gewichtsverhältnisse liegen zwischen 3,5:1 und 6,7:1.

Zusätzlich zum Bindemittel, Silberhalogenid und Entwicklungsmittel können die lichtempfindlichen Elemente in der lichtempfindlichen Emulsionsschicht und/oder in einer oder mehreren Schichten in wasserdurchlässiger Beziehung mit der Silberhalogenidemulsionsschicht jede Art von Verbindungen enthalten, die üblicherweise in solchen Schichten zur Durchführung des Silberkomplexdiffusionsübertragungsverfahrens verwendet werden. Beispielsweise können solche Schichten eine oder mehrere Beschichtungshilfsmittel, Stabilisierungsmittel oder Schleierschutzmittel, wie sie beispielsweise in der GB-PS 1 007 020 beschrieben sind, Weichmacher, Entwicklungsmodifizierungsmittel, z.B. Polyoxyalkylenverbindungen und Oniumverbindungen, Spektralsensibilisierungsmittel und dergleichen enthalten.

Die Silberhalogenidemulsion zur Verwendung im Silberkomplexdiffusionsübertragungsverfahren zur Halbtonwiedergabe wird vorzugsweise spektral sensibilisiert, beispielsweise kann sie panchromatisch sensibilisiert werden, so dass die Wiedergabe aller Farben des sichtbaren Spektrums sichergestellt ist, wenn beispielsweise Schwarzweisskopien von farbigen Halbtontransparenten gefertigt werden. Lichtempfindliche Materialien, die verschiedenen spektral sensibilisierte Silberhalogenidemulsionsschichten gemäss der vorliegenden Erfindung enthalten, können in Verbindung mit einer Bildempfangsschicht oder einem Bildempfangsmaterial, worin ein mehrfarbiges Farbstoffübertragungsbild, wie beispielsweise in der GB-PS 904 364 beschrieben, erzeugt wird, verwendet werden. Solche Farbstoffbilder können entweder auf opaken oder transparenten Trägern hergestellt werden.

Der Träger für die lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht kann jeder üblicherweise verwendete Träger sein. Hierzu gehören Träger aus Papier, Glas oder Film, beispielsweise Celluloseacetatfilm, Polyvinylacetatfilm, Polystyrolfilm, Polyäthylenterephthalatfilm und dergleichen, ebenso wie Metallträger und Metallträger, die auf beiden Seiten mit Papier beschichtet sind. Ferner können Papierträger verwendet werden, die auf einer oder beiden Seiten mit einem alpha-Olefinpolymeren, z.B. Polyäthylen, beschichtet sind. Um der Neigung des lichtempfindlichen Materials, sich aufzurollen, zu begegnen, ist es möglich, eine Seite des Trägers mit einer Polyäthylenschicht zu beschichten, deren spezifische Dichte und/oder Dicke von der auf der anderen Seite des Trägers differiert. Diese Kompensationswirkung kann auch durch das Einbringen von Mattierungsmitteln in diese Schichten verbessert werden.

Mindestens eine Seite des Trägers wird mit der lichtempfindlichen Emulsionsschicht beschichtet, welche das Gemisch von Silberchlorid und Silberbromid und/oder Silberjodid, z.B. Silberchloridjodid, Silberchloridbromid oder Silberchloridbromidjodid, enthält.

Die emulsionsbeschichtete Seite des lichtempfindlichen Materials kann mit einer Deckschicht versehen werden, die üblicherweise frei von Gelatine ist und wasserdurchlässige

Kolloide enthält. Die Deckschicht ist so beschaffen, dass die Diffusion nicht behindert oder eingeschränkt wird und dass sie beispielsweise als Schutzschicht wirkt. Geeignete wasserdurchlässige Bindemittel für die zuoberst auf die lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht aufgebrachte Schicht sind z.B. Methylcellulose, das Natriumsalz von Carboxymethylcellulose, Hydroxyäthylcellulose, Hydroxyäthylstärke, Hydroxypropylstärke, Natriumalginat, Tragantgummi, Stärke, Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure, Polyacrylamid, Polyvinylpyrrolidon, Polyoxyäthylen, Copoly(methylvinyläther/maleinsäure) und dergleichen. Die Dicke dieser Schicht kann entsprechend der Natur des verwendeten Kolloids variieren. Eine solche Schicht kann, falls vorhanden, zumindest teilweise auf die Bildempfangsschicht übertragen werden, wenn das Diffusionsverfahren zum Ende kommt.

Die Herstellung der Silberhalogenidemulsion des erfindungsgemässen Materials geschieht auf bekannte Weise durch eine Ausfällungsreaktion von Halogeniden, z.B. Ammoniumhalogenid und Alkalihalogeniden, z.B. Kalium-, Natrium-, Lithium-, Cadmium-, und Strontiumhalogenid mit Silbersalzen, z.B. Silbernitrat, in einem hydrophilen Schutzbindemittel, das vorzugsweise Gelatine ist. Das Silberhalogenid wird so ausgefällt, dass mindestens 90 Mol-% des gebildeten Silberhalogenids Silberchlorid sind. Im allgemeinen liegt der Mol-Prozentanteil von Silberjodid und/oder Silberbromid zwischen 0,1 und 10, vorzugsweise 0,5 bis 5 Mol-%. Die Entwicklungsmittel werden vorzugsweise der Emulsionsmischung nach der chemischen Reifungsphase, die dem Waschen der Emulsion folgt, zugesetzt.

Die Bildempfangsschicht in oder auf der ein Halbtonbild nach dem Diffusionsübertragungsverfahren unter Verwendung einer Silberhalogenidemulsion gemäss der vorliegenden Erfindung gebildet werden kann, ist normalerweise ein Teil eines separaten Elementes. Es ist jedoch auch möglich, ein sogenanntes «Einblatt»-Material zu verwenden, worin die lichtempfindliche Schicht und eine Bildempfangsschicht in ein und demselben Material vorliegen, wobei diese Schichten auf dem gleichen Träger liegen.

Ein in Kombination mit dem erfindungsgemässen lichtempfindlichen Material verwendetes Bildempfangsmaterial kann einen opaken oder transparenten Träger umfassen, einschliesslich der Träger von der Art, wie sie bereits oben für die lichtempfindliche Schicht beschrieben sind.

Die Bildempfangsschicht oder eine daran anliegende Schicht kann ein oder mehrere Mittel zur Förderung der Reduktion des komplexierten Silbersalzes zu metallischem Silber, sogenannte Entwicklungskeime, enthalten. Solche Entwicklungskeime sind in der bereits genannten Publikation von A. Rott und E. Weyde auf Seite 54 bis 57 beschrieben.

Vorzugsweise werden Nickelsulfidkerne verwendet. Entwicklungskeime können auch in der Verarbeitungsflüssigkeit enthalten sein, wie in der GB-PS 1 001 558 beschrieben.

In einer oder mehreren Schichten des Bildempfangsmaterials, das wie oben bereits erwähnt, auch das lichtempfindliche Material sein kann, können Substanzen enthalten sein, die eine herausragende Rolle bei der Bildung von Diffusionsübertragungsbildern spielen. Zu solchen Substanzen gehören Schwarztonungsmittel, z.B. die in der GB-PS 561 875 und in der BE-PS 502 525 beschriebenen. Ein bevorzugtes Schwarztonungsmittel ist 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol.

Die Bildempfangsschicht kann aus irgendeinem der bereits für Silberhalogenid erwähnten Bindemittel bestehen oder dieses enthalten. Gelatine ist für die Bildempfangsschicht das bevorzugte Bindemittel.

Die Bildempfangsschicht kann auch ein Silberhalogenidlösungsmittel, z.B. Natriumthiosulfat in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 4 g/m<sup>2</sup> enthalten.

Die Oberfläche des Bildempfangsmaterials kann mit

Druck, z.B. jeder Art von Identifikationsdaten, versehen sein, der mit jeder Art von üblichen Druckverfahren, wie Offsetdruck, Tiefdruck und dergleichen angebracht sein kann.

Die bei der Verarbeitung eines erfindungsgemässen photographischen Materials verwendete Verarbeitungsflüssigkeit enthält üblicherweise alkalische Stoffe, wie etwa Natriumphosphat, Konservierungsmittel, z.B. Natriumsulfat, Verdickungsmittel, z.B. Hydroxyäthylcellulose und Carboxymethylcellulose, Schleierschutzmittel, wie z.B. Kaliumbromid, Silberhalogenid-Komplexierungsmittel als «Lösungsmittel», z.B. Natriumthiosulfat, Schwarztonungsmittel, insbesondere heterocyclische Mercaptoverbindungen, z.B. 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol und dergleichen. Der pH-Wert der Verarbeitungsflüssigkeit liegt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 14.

Die Menge an Natriumthiosulfat in dieser Flüssigkeit liegt beispielsweise im Bereich von 17,5 g/l bis 50 g/l.

Die vorliegende Erfindung umfasst ein DTR-Verfahren, worin das obige photographische Material zur Erzeugung eines Bildes, insbesondere eines Halbtonbildes in oder auf einer Bildempfangsschicht oder -folie verwendet wird.

Ein erfindungsgemässes Verfahren zur Herstellung eines Halbtonbildes auf einem separaten Bildempfangsmaterial umfasst als Schritte:

a) Belichten einer lichtempfindlichen Silberhalogenid-emulsionsschicht eines photographischen Materials, wie oben definiert, mit einem Original;

b) Inkontaktbringen dieses photographischen Materials, während es mit wässriger alkalischer Flüssigkeit befeuchtet ist, mit einem Bildempfangsmaterial, das Entwicklungskeime enthält, so dass die Entwicklung des belichteten Silberhalogenids und die Komplexierung des unbelichteten und nichtentwickelten Silberhalogenids durch ein Silberhalogenidkomplexierungsmittel sowie die Übertragung auf das Bildempfangsmaterial, auf oder in dem das komplexierte Silberhalogenid in ein Silber- oder silberhaltiges Bild mit Hilfe der Entwicklungskeime umgewandelt wird, bewirkt werden; sowie

c) Trennen des photographischen Materials vom Bildempfangsmaterial.

Bezüglich von Einzelheiten über die Belichtungs- und Entwicklungsvorrichtungen, die in einem erfindungsgemässen Verfahren verwendet werden können, wird auf das oben angeführte Buch von A. Rott und E. Weyde, sowie auf die darin zitierte Patentliteratur verwiesen.

Das lichtempfindliche Material der vorliegenden Erfindung findet eine vorteilhafte Verwendung in photographischen Kameras, worin die Halbtoninformation aufgenommen werden soll, beispielsweise in der Porträtphotographie. Die ausgezeichnete Halbtonwiedergabe schliesst jedoch nicht aus, dass das Material zur Aufnahme von Dokumenten und jeder Art von graphischen Daten verwendet wird, so dass das Material besonders geeignet ist zum gleichzeitigen Porträtieren und Aufzeichnen von graphischen Daten, die sich auf die porträtierete Person beziehen, wie dies beispielsweise auf Dokumenten, wie Führerschein, Bankschecks, Ausweisen und dergleichen der Fall ist. Eine photographische Kamera, die zur gleichzeitigen Porträtaufnahme und Aufzeichnung von graphischen Daten geeignet ist sowie die Verwendung eines photographischen Silberhalogenidmaterials und Bildempfangsmaterials für das DTR-Verfahren wird beispielsweise in der US-PS 4011 570 beschrieben.

Das erfindungsgemässe lichtempfindliche Material eignet sich auch für die Herstellung von Halbton-Antikphotos mit sepia oder braunem Bildton.

Das Silberkomplexdiffusionsübertragungsverfahren ist dazu angewandt worden, um Imitationen von Porträts aus den früheren Zeiten der Photographie herzustellen. Bei einer viel verwendeten Methode zur Herstellung von Antikphotos wird ein Film eingesetzt, bestehend aus einem Integralpack

von Positiv-Negativ-Material, das mit einer Entwicklerflüssigkeit arbeitet, die aus einem sogenannten Behälter freigesetzt wird. Obschon derartige Packfilme Kopien mit dem für Porträtaufnahmen erforderlichen Halbton ergeben, gibt es die Schwierigkeit, dass eine gesonderte Tonungsstufe notwendig ist. Der authentische Sepia-Anblick wird normalerweise durch Bleichen und Tönen der positiven Übertragungskopie erhalten. Das erste Bad bleicht die Kopie, während das zweite Bad, z.B. ein Selentionungsbad, die Kopie in einem braungetonten Modus wiederherstellt. Nebst dem zeitraubenden Charakter dieser zusätzlichen Stufen sollte man vorsichtig sein bei der Handhabung von Selentionungschemikalien, da sie sehr toxisch sind.

Es wurde nun gefunden, dass die braune bzw. Sepia-Tonung von Diffusionsübertragungskopien zur Herstellung von Antikphotos auf viel einfachere und weniger zeitraubende Weise stattfinden kann, indem das Silberkomplexdiffusionsübertragungsverfahren mit einem erfindungsgemässen lichtempfindlichen Material oder mit einem Silberhalogenidmaterial mit hohem Gelatinegehalt, wie beschrieben in der bereits erwähnten US-PS 3985 561 mit Hilfe einer Verarbeitungsflüssigkeit durchgeführt wird, die im Augenblick der Diffusionsübertragung Thiosulfat-Ionen sowie Jodid-Ionen und eine den Bildton beeinflussende organische heterocyclische Mercaptoverbindung enthält, die zur Erzeugung des gewünschten braunen oder Sepia-Tons der Übertragungskopie mit den Jodid-Ionen zusammenarbeitet.

Bildtonbeeinflusser, die zur Erzeugung von Diffusionsübertragungsbildern mit braunem bzw. Sepia-Farbtönen mit Jodid-Ionen zusammenarbeiten vermögen, können der Liste von Bildtonbeeinflussern aus dem oben erwähnten Buch von A. Rott und E. Weyde, Seiten 61-65 entnommen werden. Eine bevorzugte Klasse von Verbindungen ist die der 5-Mercapto-1,2,4-triazole.

Wenn das photographische Material keine Entwicklerstoffe enthält, z.B. gewisse Materialien der genannten US-PS, enthält die alkalische wässrige Flüssigkeit zusätzlich die erforderlichen Entwicklerstoffe. Ein Teil der Entwicklerstoffe kann dem lichtempfindlichen Material einverleibt sein, weil der Rest in der genannten alkalischen Flüssigkeit und/oder im Bildempfangsmaterial enthalten ist.

Der authentische Sepia-Anblick wird erzielt, indem man in der Silberhalogenidkomplexierungsmittel enthaltenden Verarbeitungsflüssigkeit die mit 3-Anilino-4-phenyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-thion tautomere Mercaptoverbindung als Bildtonbeeinflusser sowie Jodid-Ionen verwendet. Die Jodid-Ionen werden in einer mit 10-500 mg, vorzugsweise mit 75 mg, äquivalenten Menge Kaliumjodid pro Liter verwendet. Die Konzentration an Bildtonbeeinflusser kann innerhalb weiterer Grenzen variieren, aber beträgt vorzugsweise 10-300 mg pro Liter. Einen tieferen braunen Ton kann man erreichen, indem man nebst dem obigen Triazolin eine kleinere Menge 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol, z.B. im Bereich von 5-55 mg/l, verwendet. Ein Teil der Bildtonbeeinflusser kann der Empfangsschicht bzw. im Empfangsmaterial enthalten sein.

Das 3-Anilino-4-phenyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-thion wird in der FR-PS 1 470 235 als Schlammenschutzmittel, d.h. als Stoff zum Entgegenwirken der Silberschlammablagerung in der Verarbeitungsflüssigkeit, beschrieben.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Verhältnissangaben und Prozente beziehen sich, wenn nichts anderes angegeben, auf das Gewicht.

#### Beispiel 1

65 Photographisches Vergleichsmaterial A (Zusammensetzung entsprechend der bereits erwähnten US-PS 3985 561)

Eine Gelatinesilberhalogenidemulsion wird hergestellt, indem man langsam unter Rühren eine wässrige Lösung von

1 Mol Silbernitrat pro Liter in eine Gelatinelösung laufen lässt, die pro Mol Silbernitrat 41 g Gelatine, 1,2 Mol Natriumchlorid, 0,08 Mol Kaliumbromid und 0,01 Mol Kaliumjodid enthält.

Die Temperatur während der Fällung und des folgenden, dreistündigen Reifungsprozesses wird auf 40°C gehalten.

Vor dem Abkühlen, Nudeln und Waschen werden 214 g Gelatine pro Mol Silberhalogenid zugegeben. Die gewaschenen Nudeln werden geschmolzen und weitere 476 Gelatine werden pro Mol Silberhalogenid während der chemischen Reifung zugegeben. Nach der Reifung werden 285 g Gelatine pro Mol Silberhalogenid in Form eines 20%igen Gels der Emulsion zugesetzt, ebenso wie Hydrochinon in einer Menge, dass nach dem Aufschichten 0,9 g Hydrochinon pro qm vorliegen, sowie 1-Phenyl-4,4-dimethyl-3-pyrazolidinon in solcher Menge, dass 0,21 g davon pro qm vorliegen. Die Emulsion wird auf einer Seite eines mit einer Haftschrift versehenen, wasserbeständigen Papierträgers aufgeschichtet, der aus einem Papier mit einem Quadratmetergewicht von 110 g, das auf beiden Seiten mit einer Polyäthylenschicht in einem Verhältnis von 15 g/qm pro Seite beschichtet ist, besteht.

Die Emulsion wird so aufgetragen, dass eine 2,3 g Silbernitrat äquivalente Silbermenge pro qm aufgebracht wird; die dementsprechende Gelatinemenge beträgt 13,73 g/qm, da das Verhältnis von Gelatine zu Silbernitrat 5,97 ist.

#### Photographisches Vergleichsmaterial B

Die Herstellung der Emulsion des Vergleichsmaterials B geschieht genauso, wie für das Vergleichsmaterial A beschrieben, mit der Ausnahme, dass nach der chemischen Reifung 68 g Gelatine in Form eines 20%igen Gels zugegeben werden.

Die Emulsion wurde so aufgeschichtet, dass eine 2,3 g Silbernitrat äquivalente Menge Silber pro qm aufgebracht wird. Da das Verhältnis von Gelatine zu Silbernitrat 4,7 ist, entspricht dies einer Menge von 10,81 g Gelatine pro qm.

#### Erfindungsgemässes photographisches Material C

Die Herstellung der Emulsion des Materials C geschieht genauso, wie für das Vergleichsmaterial A beschrieben, mit der Ausnahme, dass nach der chemischen Reifung anstelle von Hydrochinon der Emulsion eine solche Menge Brenzcatechin, das nach dem Beschichten 0,9 g davon pro qm vorliegen, sowie 1-Phenyl-4,4-dimethyl-3-pyrazolidinon in solcher Menge, dass 0,42 g davon pro qm vorliegen, zugegeben werden.

Die Emulsion wird so aufgeschichtet, dass eine 2,3 g Silbernitrat äquivalente Menge Silber und 13,73 g Gelatine pro qm vorliegen. Das Verhältnis von Gelatine zu Silbernitrat ist 5,97.

#### Bildempfangsmaterial

Das in Verbindung mit den obigen photographischen Materialien A, B und C verwendete Bildempfangsmaterial besteht aus einem Papierträger von 110 g/qm, der auf beiden Seiten mit Polyäthylen in einem Verhältnis von 15 g/qm pro Seite beschichtet ist. Dieser Träger wird mit einer Corona behandelt, worauf in einem Verhältnis von 18,1 qm/l eine Schicht aus der folgenden Zusammensetzung aufgetragen wird:

Carboxymethylcellulose	12 g
Gelatine	45 g
Nickelsulfidkeime (wässrige Suspension von 2 Gew.-% Gelatine und 0,6 Gew.-% NiS)	7 ml
Wasser zum Auffüllen auf	1000 ml

#### Belichtung und Verarbeitung

Die photographischen Materialien A, B und C werden

unter identischen Bedingungen mit einem Halbtonkeil (Keilkonstante 0,1) in einer Reflexkamera belichtet.

Nach der Belichtung werden die Materialien zusammen mit einem Bildempfangsmaterial in eine Diffusionsübertragungsveranordnung gegeben, die eine Flüssigkeit der folgenden Zusammensetzung enthält:

Wasser	800 ml
Natriumphosphat-12-Wasser	75 g
wasserfreies Natriumsulfit	40 g
Kaliumbromid	0,5 g
wasserfreies Natriumthiosulfat	20 g
1-Phenyl-5-mercaptotetrazol	70 mg
Wasser zum Auffüllen auf	1000 ml

Wenn die jeweilige Sandwich-Kombination von lichtempfindlichem Material und Bildempfangsmaterial die Druckwalzen der Diffusionsübertragungsveranordnung verlässt, werden die Materialien jeweils weitere 60 s in Kontakt gehalten und dann voneinander getrennt.

Die sensitometrischen Kurven A, B und C [Schwärzung (D)] gegen den Logarithmus der relativen Belichtung (log E) der im Bildempfangsmaterial mit den Materialien A, B bzw. C erhaltenen Bilder sind in der Fig. 1 wiedergegeben.

Die zwischen Schwärzung 0,3 und 1,4 gemessenen  $\gamma$ -Werte sind 2,68, 3,33 und 1,32 für die mit den Materialien A, B bzw. C erhaltenen Bilder.

#### Beispiel 2

Photographisches Vergleichsmaterial D (Zusammensetzung entsprechend der US-PS 3985561)

Dieses Material wird in gleicher Weise, wie das Vergleichsmaterial A aus Beispiel 1 hergestellt.

#### Erfindungsgemässes photographisches Material E

Die Herstellung der Emulsion des Materials E geschieht in gleicher Weise, wie für die Vergleichsmaterialien A und D beschrieben, mit der Ausnahme, dass nach der Reifung 68 g Gelatine in Form eines 20%igen Gels zugesetzt werden und dass ein Gemisch von Entwicklungsmitteln verwendet wird, so dass nach dem Aufschichten der Emulsion 0,9 g Brenzcatechin, 0,42 g 1-Phenyl-4,4-dimethyl-3-pyrazolidinon und 0,009 g Hydrochinon pro qm vorliegen.

Die Emulsion wird so aufgeschichtet, dass eine 2,3 g Silbernitrat entsprechende Menge Silber und 10,81 g Gelatine vorliegen; das Verhältnis von Gelatine zu Silber beträgt 4,7.

Die photographischen Materialien D und E werden belichtet und im DTR-Verfahren entwickelt, wie in Beispiel 1 für die Materialien A bis C beschrieben.

Die sensitometrischen Kurven D und E [Schwärzung (D)] gegen Logarithmus der relativen Belichtung (log E) der im Bildempfangsmaterial für die Materialien D bzw. E erhaltenen Bilder sind in der Fig. 2 angegeben.

Die zwischen Schwärzung 0,3 und 1,5 gemessenen  $\gamma$ -Werte sind für die mit den Materialien D und E erhaltenen Bilder 2,8 bzw. 1,90.

#### Beispiel 3

Photographisches Material F

Das photographische Material F wird in gleicher Weise hergestellt wie das Material E aus Beispiel 2, mit dem Unterschied, dass kein Hydrochinon zugesetzt wird.

#### Photographische Materialien G bis I

Die photographischen Materialien G bis I werden in gleicher Weise wie das photographische Material F hergestellt, mit dem Unterschied, dass in der jeweiligen Emulsionsschicht zusätzlich 0,009 g, 0,018 g bzw. 0,045 g Hydrochinon pro qm vorliegen.

Belichtung und Verarbeitung dieser Materialien geschehen wie für die Materialien aus Beispiel 1 beschrieben.

Die im Bildempfangsmaterial erhaltenen Bilder werden einer 12stündigen Behandlung in einem Tropenschrank bei 67 °C und 50% relativer Feuchtigkeit unterzogen. Die folgende Tabelle enthält die maximalen Schwärzungen und  $\gamma$ -Werte (gemessen zwischen den Schwärzungen 0,3 und 1,5), die vor dieser Behandlung erhalten werden und die jeweils verbliebene maximale Schwärzung nach dieser Behandlung sowie den prozentualen Schwärzungsverlust.

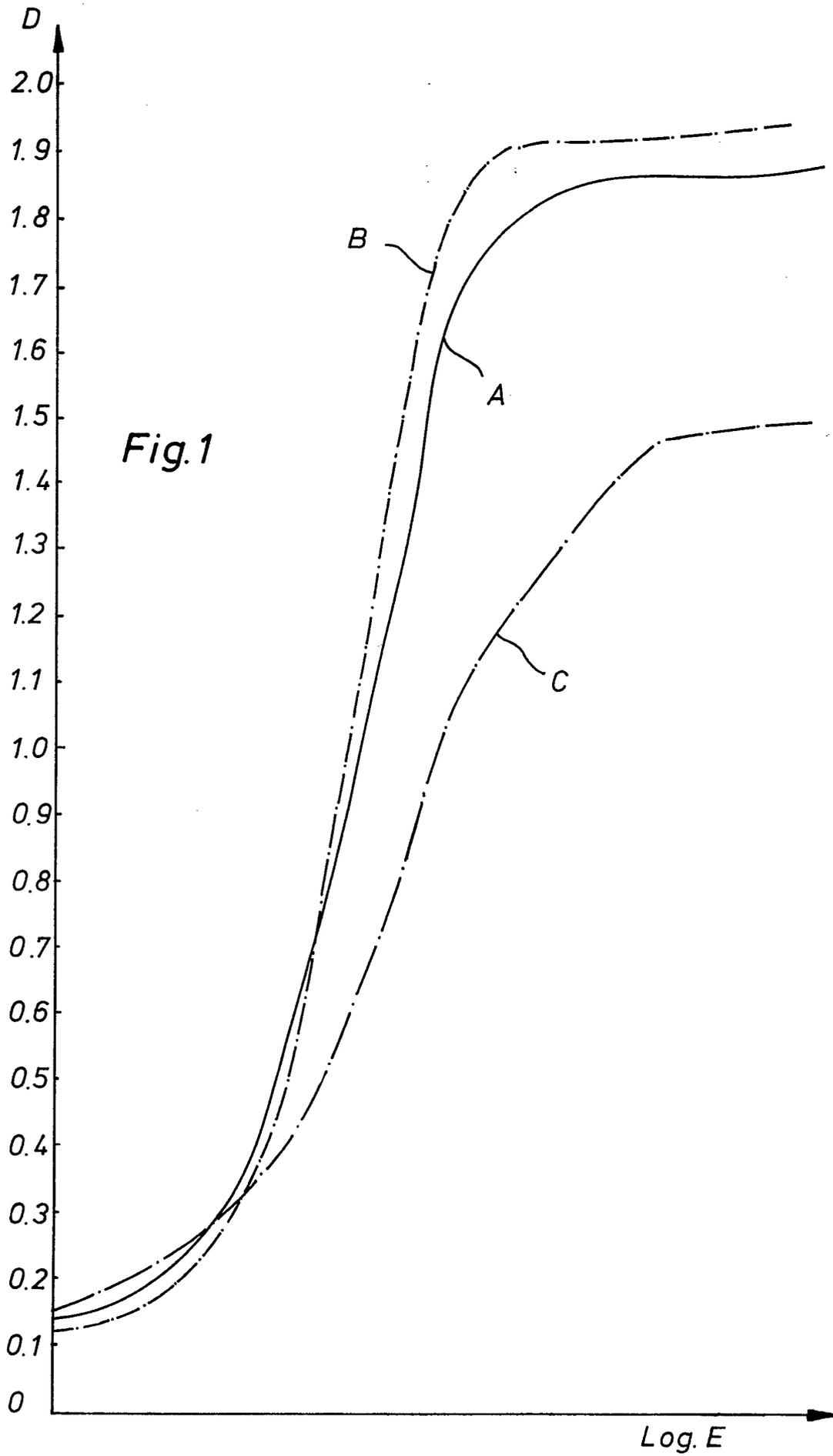
Tabelle

Material	$\gamma$	Schwärzung		% Schwärzungsverlust
		vor Behandlung	nach Behandlung	
F	1,87	1,62	1,34	17,3
G	2,00	1,64	1,42	13,4
H	2,26	1,70	1,50	11,7
I	2,50	1,78	1,62	9

## Beispiel 4

Das photographische Material C von Beispiel 1 wird in einer Porträtelierkamera zur Herstellung von Antikphotos verwendet. Das belichtete Material wird zusammen mit einem Bildempfangsmaterial wie beschrieben in Beispiel 1 verarbeitet, aber unter Verwendung von 75 mg 3-Anilino-4-phenyl- $\Delta^2$ -1,2,4-triazolin-5-thion als Bildtonbeeinflusser zusammen mit 75 mg Kaliumjodid pro Liter statt des 1-Phenyl-5-mercaptotetrazols.

Wenn der Satz von belichtetem lichtempfindlichem Material und Bildempfangsmaterial die Quetschwalzen des Diffusionsübertragungsgeräts verlassen hat, werden diese Materialien, wie beschrieben in Beispiel 1, noch 60 s in Kontakt gehalten und dann voneinander getrennt. Hierdurch wird auf dem Bildempfangsmaterial eine positive Halbtonübertragungskopie mit authentischem Sepia-Anblick erhalten.



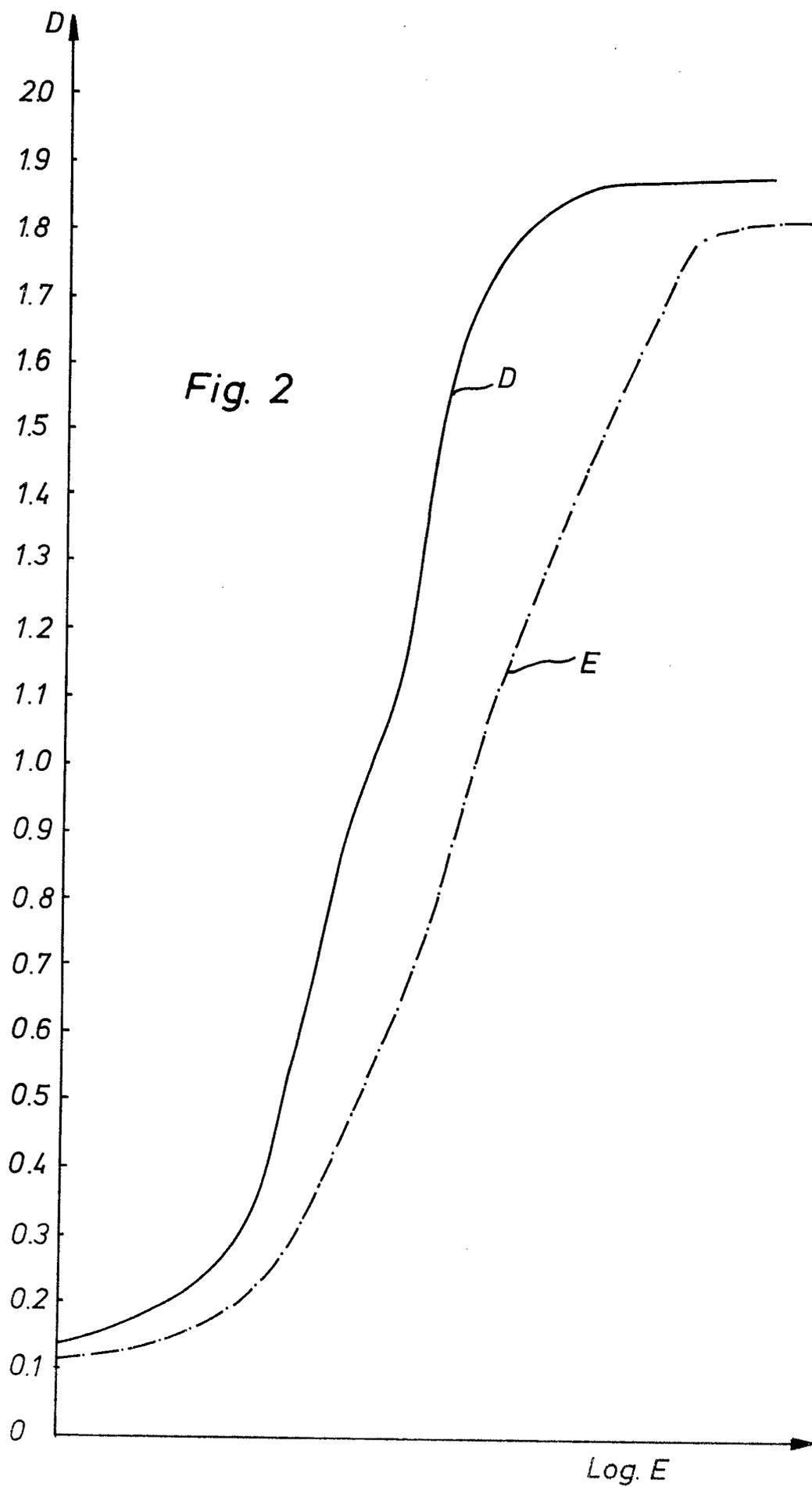


Fig. 2