(11) Veröffentlichungsnummer:

0 066 121

**A1** 

(12)

## **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 82104030.0

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **G** 03 **C** 5/54 **G** 03 **C** 7/00

(22) Anmeldetag: 10.05.82

(30) Priorität: 19.05.81 DE 3119929

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 08.12.82 Patentblatt 82/49

84 Benannte Vertragsstaaten: BE DE FR GB 71) Anmelder: AGFA-GEVAERT Aktiengesellschaft

D-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: Boie, Immo, Dr. Moencherderweg 23c D-4018 Langenfeld(DE)

(7) Erfinder: Peters, Manfred, Dr. Gutenbergstrasse 25 D-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: Kaluschke, Thomas Bergerhof 21 D-5653 Leichlingen 1(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung farbiger Aufsichtsbilder nach dem Farbdiffusionsübertragungsverfahren.

(57) Farbige Aufsichtsbilder werden nach dem Farbdiffusionsverfahren als zurückgehaltenes Farbbild hergestellt unter Verwendung eines Aufzeichnungsmaterials, das auf einem transparenten Schichtträger ein lichtempfindliches Element mit nicht diffundierenden farbgebenden Verbindungen, eine lichtreflektierende opake Schicht und eine Beizmittelschicht enthält. Belichtet wird durch den transparenten Träger. Bei der Entwicklung wird aus den farbgebenden Verbindungen bildmäßig ein in der Regel farbiger Molekülteil abgespalten und in die Beizmittelschicht übertragen. Silber und Silberhalogenid werden durch Bleichen und Fixieren entfernt. Die in dem lichtempfindlichen Element zurückgehaltenen farbgebenden Verbindungen bilden das durch den transparenten Schichtträger sichtbare Farbbild. Die Beizmittelschicht verhindert eine Verunreinigung des Entwicklers durch ausdiffundierende Farbstoffe.

0 066 121

- 1 -

AGFA-GEVAERT
AKTIENGESELLSCHAFT
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Hs/kl-c

Verfahren zur Herstellung farbiger Aufsichtsbilder nach dem Farbdiffusionsübertragungsverfahren

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

Integrale farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien für das Farbdiffusionsübertragungsverfahren sind bekannt. Hierunter werden üblicherweise solche Materialien verstanden, die sämtliche für die Durchführung des Verfahrens bis einschließlich der Erzeugung eines stabilen lagerfähigen Farbfotos erforderlichen Mittel in einem einzigen Schichtverband enthalten und bei denen eine Schichtentrennung, insbesondere eine Trennung zwischen einer Farbbild aufnehmenden Schicht (Bildempfangsschicht) einerseits und Farbbild liefernden Schichten (lichtempfindliches Element) andererseits nicht erforderlich ist. Beispiele solcher integraler farbfotografischer Aufzeichnungsmaterialien sind bei-

10

spielsweise beschrieben in US 2 543 181, US 2 983 606, DE-AS 1 924 430, DE-AS 2 052 145 und DE-OS 2 228 665.

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

Es ist desweiteren auch vorgeschlagen worden (z.B. DE-OS 2 360 326 und DE-OS 2 744 107) anstelle des

5

10

15

20

Farbbildes, das in der Farbbild aufnehmenden Schicht entsteht, bzw. zusätzlich hierzu das Farbbild zu verwenden, das nach der Diffusionsübertragung in den Farbbild liefernden Schichten zurückbleibt ("retained image"). Ein solches in den Farbbild liefernden Schichten erzeugtes Farbbild hat gegenüber dem durch Diffusion übertragenen in der Farbbild aufnehmenden Schicht erzeugten Farbbild den Vorteil einer größeren Schärfe, da der Diffusionsweg ohne Einfluß auf die Bildkonturen bleibt. Die bei der Verarbeitung bildmäßig freigesetzten diffusionsfähigen Farbstoffe werden aus den Farbbild liefernden Schichten entfernt, indem sie entweder ausgewaschen werden oder auf andere Schichten eines mehrschichtigen Aufzeichnungsmaterials übertragen werden, in denen sie ein farbiges Übertragsbild bilden, das zu dem in den Farbbild liefernden Schichten zurückgehaltenen Farbbild ("retained image") komplementär ist. Um den optischen Eindruck des zurückgehaltenen Farbbildes nicht zu beeinträchtigen, muß das übertragene Farbbild entweder entfernt werden, was beispielsweise durch Abtrennen der Bildempfangsschicht geschehen kann, oder es muß von dem in den Farbbild liefernden Schichten erzeugten zurückgehaltenen Farbbild zumindest optisch getrennt erzeugt werden, z.B. dadurch, daß zwischen den lichtempfindlichen Farbbild liefernden Schichten einerseits und der Farbbild aufnehmenden Schicht andererseits eine für alkalische Verarbeitungslösungen durchlässige reflektierende opake Schicht angeordnet ist. Diese

5

10

15

20

opake Schicht vermag einerseits das in der Farbbild aufnehmenden Schicht erzeugte übertragene Farbbild zu überdecken und somit der Betrachtung zu entziehen und bildet andererseits für das in den Farbbild liefernden Schichten zurückgehaltene Farbbild einen optisch ansprechenden Bildhintergrund. Eine solche zwischen Farbbild liefernden Schichten und Farbbild aufnehmender Schicht angeordnete opake Schicht kann demnach sowohl für das eigentlich erwünschte zurückgehaltene als auch für das weniger erwünschte übertragene Farbbild als Bildhintergrund dienen. In diesem Fall sind sogar beide Farbbilder nicht nur zueinander komplementär sondern auch seitenverkehrt, da sie von verschiedenen Seiten betrachtet werden können.

Das in den Farbbild liefernden Schichten erzeugte zu-15 rückgehaltene Bild ist von einem konturengleichen positiven oder negativen Silberbild überdeckt. Dieses sowie das unverbrauchte Silberhalogenid müssen aus den Schichten entfernt werden um den Farbeindruck und die Stabilität des in dem lichtempfindlichen Element er-20 zeugten zurückgehaltenen Farbbildes zu verbessern. Zu diesem Zweck wird das verwendete farbfotografische Aufzeichnungsmaterial nach der Entwicklung in bekannter Weise einer Bleich- und Fixierbehandlung unterworfen, was in einfachster Weise dadurch bewerkstelligt 25 werden kann, daß das Aufzeichnungsmaterial durch entsprechende Bäder geführt wird. In der Möglichkeit das eingesetzte Silberhalogenid weitgehend wiederzugewinnen

5

liegt ein weiterer Vorteil des Verfahrens zur Herstellung von zurückgehaltenen Farbbildern. Integrale farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien sind hierzu nur
bedingt geeignet, nämlich nur insoweit als der die wesentlichen Schichten umfassende Schichtverband nur einseitig von einem Schichtträger begrenzt ist, so daß der
Zutritt der notwendigen Verarbeitungschemikalien aus
wäßrigen Bädern von der anderen Seite her möglich ist.

Falls ein Aufzeichnungsmaterial verwendet wird, das nur 10 aus einem auf einer reflektierenden Unterlage angeordneten lichtempfindlichen Element (= Farbbild liefernde Schichten) besteht, reichern sich die bei der Entwicklung freigesetzten Farbstoffe in dem Entwicklerbad an und machen dieses frühzeitig unbrauchbar. Bei Verwen-15 dung eines Aufzeichnungsmaterials, das aus Schichtträger, Beizschicht, reflektierender opaker Schicht und lichtempfindliches Element besteht, wie es etwa als lichtempfindlicher Teil eines integralen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials aus DE-AS 1 924 430 20 und DE-AS 2 052 145 bekannt ist, wird der freigesetzte Farbstoff teilweise in die unter dem lichtempfindlichen Element angeordnete durch die opake Schicht abgedeckte Beizschicht übertragen. Jedoch gelangt auch hier ein Teil der Entwicklungsprodukte in die Entwick-25 lungsflüssigkeit, so daß man auch hier mit dem Problem einer frühzeitigen Kontaminierung der Entwicklungsflüssigkeit konfrontiert ist.

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

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

Das Verfahren ist gekennzeichnet durch die folgenden Merkmale:

- 20 1. Der transparente Schichtträger, das lichtempfind-. liche Element, die lichtreflektierende opake Schicht und die Beizmittelschicht bilden in der angegebenen Abfolge einen untrennbaren Schichtverband.
- 25 2. Die nichtdiffundierende farbgebende Verbindung ist

10

- 2.1. farbig oder zumindest befähigt, unter den Bedingungen der fotografischen Entwicklung oder einer nachfolgenden Behandlung einen nichtdiffundierenden Bildfarbstoff zu bilden und
- 2.2. befähigt, als Folge der Entwicklung bildmäßig eine diffusionsfähige anionische Verbindung freizusetzen, wodurch sie ihre Farbe oder Fähigkeit, einen Bildfarbstoff zu bilden, verhliert.
- 3. Das Aufzeichnungsmaterial wird durch den transparenten Schichtträger bildmäßig belichtet.
- Durch Behandeln mit einer alkalischen Entwicklungslösung oder -paste werden in dem lichtempfindlichen Element nebeneinander erzeugt:
  - 4.1. ein Silberbild,
  - 4.2. eine bildmäßige Verteilung der nichtdiffundierenden farbgebenden Verbindung oder eines
    unter den Entwicklungsbedingungen daraus
    entstehenden Bildfarbstoffes sowie komplementär hierzu
  - 4.3. eine bildmäßige Verteilung der aus der nichtdiffundierenden farbgebenden Verbindung freigesetzten diffusionsfähigen anionischen Verbindung.

5

10

20

Letztere (4.3.) wird unter den Bedingungen der fotografischen Entwicklung durch Diffusion in die Beizmittelschicht übertragen und dort festgelegt.

- 5. Das Silberbild (4.1.) und das nicht entwickelte Silberhalogenid werden durch Bleichen und Fixie-. ren entfernt.
- 6. Das Aufzeichnungsmaterial wird gegebenenfalls einer weiteren Behandlung unterworfen um die in dem lichtempfindlichen Element in bildmäßiger Verteilung vorliegende nichtdiffundierende farbgebende Verbindung in einen Bildfarbstoff umzuwandeln.

Wesentliche Schichtelemente des erfindungsgemäß verwendeten Aufzeichnungsmaterials sind somit

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

die in der angegebenen Abfolge einen untrennbaren Schichtverband bilden. Hiermit ist gemeint, daß sie übereinander angeordnet sind in einer Weise, die zu keiner Zeit während der Herstellung, Lagerung, Verar-

5

beitung und anschließender Aufbewahrung des fertigen Bildes unter den hierbei üblichen Bedingungen - auch nicht vorübergehend - eine Schichtentrennung zuläßt. Insbesondere soll keine Schichtentrennung zwischen dem transparenten Schichtträger und dem lichtempfindlichen Element möglich sein. Die angegebenen Schichtelemente sind in üblicher Weise in der angegebenen Abfolge übereinander vergossen und haften fest aufeinander. Besonders hinzuweisen ist dabei auf den Umstand, daß es für den Zusammenhalt der verschiedenen Schichten keiner Randumfassung bedarf. Desweiteren ist darauf hinzuweisen, daß der ungehinderte Zutritt von Entwicklungsund Verarbeitungschemikalien von der dem transparenten Schichtträger abgewandten Seite her möglich sein soll, was bedeutet, daß auf dieser Seite zumindest während der Verarbeitung kein für wäßrige Verarbeitungsflüssigkeiten undurchlässiger Schichtträger vorhanden sein darf.

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

Das lichtempfindliche Element (Schichtelement 2) ist ebenfalls wesentlicher Bestandteil des erfindungsge-

5

10

15

20

mäß verwendeten farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials. Es enthält für die Herstellung einfarbiger Bilder eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und dieser zugeordnet eine nichtdiffundierende farbgebende Verbindung. Dabei kann sich die farbgebende Verbindung in einer zu der Silberhalogenidemulsionsschicht benachbarten Schicht oder in der Silberhalogenidemulsionsschicht selbst befinden. Zur Herstellung mehrfarbiger Bilder in naturgetreuen Farben enthält das lichtempfindliche Element jedoch in der Regel drei derartige Zuordnungen von farbgebender Verbindung und lichtempfindlicher Silberhalogenidemulsionsschicht, wobei in der Regel der Absorptionsbereich des aus der farbgebenden Verbindung resultierenden Bildfarbstoffes mit dem Bereich der spektralen Empfindlichkeit der zugeordneten Silberhalogenidemulsionsschicht im wesentlichen übereinstimmen wird. Günstig für die Erzielung einer möglichst hohen Empfindlichkeit kann es sein, wenn jeweils die farbgebende Verbindung in einer separaten Bindemittelschicht (gesehen in Richtung des bei der Belichtung einfallenden Lichtes) hinter der Silberhalogenidemulsionsschicht angeordnet ist oder eine Absorption aufweist, die von derjenigen des aus ihr gebildeten Bildfarbstoffes verschieden ist (z.B. "verschobene Bildfarbstoffe" - US 3 854 945). Zwischen den verschiedenen Zuordnungen aus unterschiedlich spektral sensibilisierten Silberhalogenidemulsionsschichten und farbgebender Verbindung befinden sich in der Regel alkalidurchlässige Trennschichten, die im

5

10

15

20

wesentlichen die Funktion haben, eine Farbverfälschung zu unterbinden. Solche Trennschichten sind besonders wirksam, wenn sie Verbindungen enthalten, die diffundierende Entwickleroxidationsprodukte unschädlich zu machen vermögen.

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

Als weiteren wesentlichen Bestandteil enthält das erfindungsgemäß verwendete farbfotografische Aufzeichnungsmaterial über dem lichtempfindlichen Element eine
lichtreflektierende opake Schicht (Schichtelement 3),
die für wäßrige alkalische Lösungen durchlässig ist.
Diese Schicht hat im wesentlichen die Funktion, die
in die Beizmittelschicht übertragene bildmäßige Verteilung der aus der farbgebenden Verbindung freigesetzten diffusionsfähigen anionischen Verbindung und

10

gegebenenfalls weiterer Entwicklungsprodukte von der Betrachtungsseite her abzuschirmen und für das in dem lichtempfindlichen Element erzeugte zurückgehaltene Farbbild einen ästhetisch ansprechenden Bildhintergrund zu liefern. Dies wird in bekannter Weise durch eine Bindemittelschicht erreicht, die ein helles, insbesondere weißes Pigment, z.B. TiO2, enthält.

Die Beizmittelschicht des erfindungsgemäß verwendeten farbfotografischen Aufzeichnungsmaterials (Schichtelement 4) besteht im wesentlichen aus einem Bindemittel, 10 das Beizmittel für die Festlegung der aus den nichtdiffundierenden farbgebenden Verbindungen freigesetzten diffusionsfähigen anionischen Verbindungen und gegebenenfalls weiterer Entwicklungsprodukte enthält. Als Beizmittel für anionische Verbindungen, z:B. saure 15 Farbstoffe dienen vorzugsweise langkettige quaternäre Ammonium- oder Phosphoniumverbindungen oder tertiäre Sulfoniumverbindungen, z.B. solche, wie sie beschrieben sind in US 3 271 147 und US 3 271 148. Ferner kön-20 nen auch bestimmte Metallsalze und deren Hydroxide, die mit den sauren Farbstoffen schwerlösliche Verbindungen bilden, verwandt werden. Weiterhin sind hier auch polymere Beizmittel zu erwähnen, wie etwa solche, die in DE-OS 2 315 304, DE-OS 2 631 521 oder in der 25 deutschen Patentanmeldung P 29 41 818.6 beschrieben sind. Die Farbstoffbeizmittel sind in der Beizmittelschicht in einem der üblichen hydrophilen Bindemittel dispergiert, z.B. in Gelatine, Polyvinylpyrrolidon,

ganz oder partiell hydrolysierten Celluloseestern. Selbstverständlich können auch manche Bindemittel als Beizmittel fungieren, z.B. Mischpolymerisate oder Polymerisatgemische von Vinylalkohol und N-Vinylpyrrolidon, wie beispielsweise beschrieben in der DE-AS 1 130 284, ferner solche, die Polymerisate von stickstoffhaltigen quaternären Basen darstellen, z.B. Polymerisate von N-Methyl-2-vinylpyridin, wie beispielsweise beschrieben in US 2 484 430. Weitere brauchbare beizende Bindemittel sind beispielsweise Guanylhydrazonderivate von Alkylvinýlketonpolymerisaten, wie beispielsweise beschrieben in der US 2 882 156 oder Guanylhydrazonderivate von Acrylstyrol-polymerisaten, wie beispielsweise beschrieben in der DE-OS 2 009 498. Im allgemeinen wird man jedoch den zuletzt genannten beizenden Bindemitteln andere Bindemittel, z.B. Gelatine, zusetzen.

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

5

10

15

20

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

5

10

15

20

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

Das erfindungsgemäß verwendete farbfotografische Aufzeichnungsmaterial kann wegen der einfachen Konfek-

5

10

15

20

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

- 10 Aus dem Umstand, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht das übertragene Farbbild, sondern das in dem
  lichtempfindlichen Element zurückgehaltene Farbbild
  verwertet wird, ergeben sich andere Anforderungen an
  die verwendeten nicht diffundierenden farbgebenden Verbindungen. Farbgebende Verbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen, die
  - 1. farbig sind oder zumindest befähigt, unter den Bedingungen der fotografischen Entwicklung oder einer nachfolgenden Behandlung nicht-diffundierende Bildfarbstoffe zu bilden und die
  - 2. befähigt sind, als Folge der fotografischen Entwicklung bildmäßig diffusionsfähige anionische Verbindungen freizusetzen, wodurch sie ihre Farbe oder Fähigkeit, Bildfarbstoffe zu bilden, verlieren.

Während bei den bekannten Verfahren zur Herstellung

5

20

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

Ein weiterer Unterschied zu bekannten Schichtaufbauten besteht darin, daß lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionen und zugeordnete nicht-diffundierende farbgebende Verbindungen so ausgewählt werden, daß nicht das übertragene Farbbild sondern das hierzu komplementäre zurückgehaltene Farbbild ein positives Abbild des wiederzugebenden Originals ist. Dies bedeutet, daß solche Klassen von farbgebenden Verbindungen, die zur Erzeugung positiver übertragsbilder die Verwendung direkt positiv arbeitender Silberhalogenidemulsionen erfordern, erfindungsgemäß mit üblichen negativ arbeitenden Silberhalogenidemulsionen. Solche

5

10

15

20

nichtdiffundierenden farbgebenden Verbindungen sind vielfach beschrieben worden, z.B. in US 3 227 550, US 3 443 939, US 3 443 940, DE-OS 1 930 215, DE-OS 2 242 762, DE-OS 2 406 664, DE-OS 2 505 248, DE-OS 2 613 005 und DE-OS 2 645 656.

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

15 Erfindungsgemäß ist auch die Verwendung von solchen nichtdiffundierenden farbgebenden Verbindungen möglich, die im wesentlichen nur in nicht-oxidierter Form diffusionsfähige Verbindungen, z.B. Farbstoffe in Freiheit setzen, während sie hieran in oxidierter Form ge-20 hindert sind. Solche farbgebenden Verbindungen sind beispielsweise beschrieben in DE-OS 2 402 900, DE-OS 2 543 902, DE-OS 2 809 716, DE-OS 2 823 159, DE-OS 2 854 946, BE 861 241, EP-A 0 004 399 und in der englischen Patentanmeldung 80 12 242. Soweit die zuletzt 25 genannten farbgebenden Verbindungen in oxidierter Form vorliegen, werden sie im allgemeinen in Kombination mit sogenannten Elektronendonorverbindungen (ED-Verbindun-

5

gen) oder Elektronendonorvorläuferverbindungen (ED-Vorläuferverbindungen) verwendet, wie beispielsweise beschrieben in DE-OS 2 809 716 und den deutschen Patentanmeldungen P 29 47 425.7 und P 30 06 268.1.

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

Von den erwähnten nichtdiffundierenden farbgebenden Verbindungen sind bei dem erfindungsgemäßen Verfahren solche besonders geeignet, die bereits die erwünschte Bildfarbe aufweisen und als Folge einer Entwicklung bildmäßig die für die Farbe verantwortliche chromophore Gruppe als diffundierenden Farbstoff in Freiheit setzen. Weiter sind solche farbgebenden Verbindungen geeignet, die zwar farblos sind oder eine Farbe aufweisen, die von derjenigen des gewünschten Bildfarbstoffes verschieden ist, die aber unter den Bedingungen der fotografischen Entwicklung oder einer geeigneten nachfolgenden Behandlung, sei es durch Oxidation, sei es durch Kupplung, durch Komplexierung oder durch Freilegung einer auxochromen Gruppe in einem chromophoren System, z.B. durch hydrolytische Spaltung, in

15

20

die gewünschten Bildfarbstoffe umgewandelt werden können, hierzu aber nicht mehr in der Lage sind, wenn in Übereinstimmung mit dem erzeugten Silberbild oder in komplementärer Verteilung hierzu eine Abspaltung der genannten diffusionsfähigen Verbindungen, z.B. von chromophoren Gruppen aus den nicht diffundierenden farbgebenden Verbindungen stattgefunden hat.

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

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

5

10

15

20

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

Bei der Entwicklung entsteht in dem lichtempfindlichen Element je nach Art der verwendeten Silberhalogenidemulsion ein positives oder negatives Silberbild (4.1.).
Als Folge der Entwicklung des Silberhalogenids wird gleichzeitig in bildmäßiger Übereinstimmung mit dem erzeugten Silberbild oder in komplementärer Verteilung hierzu aus der zunächst in gleichförmiger Verteilung vorliegenden nichtdiffundierenden farbgebenden Verbindung, die im einfachsten Fall farbig ist und bereits die Farbe der erwünschten Bildfarbstoffe aufweist, eine bildmäßige Verteilung diffusionsfähiger anionischer

5

10

15

20

Verbindungen, z.B. diffusionsfähiger Farbstoffe in Freiheit gesetzt (4.3.), gelangt durch Diffusion in die Beizmittelschicht und wird dort festgelegt. Die in komplementärer Verteilung hierzu in dem lichtempfindlichen Element zurückgehaltene bildmäßige Verteilung an unveränderter farbgebender Verbindung (4.2.) stellt dann das erwünschte Farbbild dar. Es ist aber auch denkbar, daß die farbgebenden Verbindungen primär nicht die erwünschte Farbe aufweisen, sondern erst in einer nachfolgenden Behandlung (z.B. durch Verseifung, Oxidation, Komplexierung) durch Veränderung der chromophoren Gruppe den erwünschten Farbton annehmen.

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

5

10

15

20

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

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

Soweit durch die aus den nichtdiffundierenden farbgebenden Verbindungen freigesetzten und in die Beizmit-

5

10

15

20

telschicht übertragenen anionischen Verbindungen eine Anfärbung der Beizmittelschicht bewirkt wird (Übertragungsbild), die den Gesamteindruck des erzeugten Farbbildes beeinträchtigen könnte, besteht wie bereits erwähnt die Möglichkeit, diesen Einfluß zu reduzieren, z.B. 5 dadurch, daß zwischen der lichtreflektierenden opaken Schicht und der Beizmittelschicht eine lichtabsorbierende opake Schicht angeordnet wird, so daß das von der Rückseite her (von der dem transparenten Schichtträger abgewandten Seite her) sichtbare Übertragungs-10 bild weniger kontrastreich und damit weniger auffällig erscheint, oder dadurch, daß als äußerste Schicht eine weitere lichtreflektierende opake Schicht angeordnet wird, die das Übertragungsbild völlig überdeckt und 15 hierdurch einem nach der Erfindung herstellten Bildblatt auch von der Rückseite her ein ansprechendes Äußeres verleiht. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das erfindungsgemäß verarbeitete farbfotografische Material mit der dem transparenten Träger abgewandten Seite auf einen opaken Schichtträger, vorzugsweise auf einen Papierträger dauerhaft aufzulaminieren.

### Beispiel 1

5

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

- Blausensibilisierte Emulsionsschicht aus einer iodidhaltigen Silberbromidemulsion (Silberauftrag 0,30 g), 0,55 g Gelatine, und 0,45 g der einen Gelbfarbstoff abspaltenden Verbindung A.
  - 2. Zwischenschicht aus 1 g Gelatine.
  - 3. Härtungsschicht aus 0,06 g Härtungsmittel E und 0,6 g Gelatine.
- 15 4. Weiße Pigmentschicht aus 18,3 g TiO<sub>2</sub> und 2,6 g Gelatine.
  - 5. Beizschicht aus 2,7 g Verbindung D und 2,7 g Gelatine.
  - 6. Härtungsschicht aus 0,9 g Härtungsmittel E.
- 20 Ein Streifen des Aufzeichnungsmaterials wurde durch eine Keilvorlage belichtet und anschließend für 5 min

in einen Flüssigentwickler folgender Zusammensetzung eingetaucht. Der entwickelte Keil wurde dann bleichfixiert, gewässert und getrocknet. Als Ergebnis wurde eine gelbe Abbildung der Vorlage erhalten: Dmin 0,33, Dmax 1,49.

Entwicklerbad 15. g KOH 3 g KBr 1 g 4-Methyl-4-hydroxymethylphenidon . 10 ml Benzylalkohol 10 1 g Paraformaldehyd 970 g H<sub>2</sub>0 45 g Fe-III-Na-EDTA Bleichfixierbad 15 g Na<sub>4</sub>-EDTA 0,1 g Mercaptotriazol 15 10,5 g Na, CO, sicc. 120 g Ammoniumthiosulfat

auf

### 20 Beispiel 2

25

5

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

8 g Na<sub>2</sub> SO<sub>3</sub> sicc.

1 l mit Wasser aufgefüllt.

Bei gleicher Verarbeitung wie in Beispiel 1 wurde eine positive, purpurfarbene Abbildung der Vorlage erhalten: Dmin 0,37, Dmax 1,47.

### Beispiel 3

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

Bei gleicher Verarbeitung wie in Beispiel 1 wurde eine positive, blaugrüne Abbildung der Vorlage erhalten: Dmin 0,14, Dmax 2,01.

#### Beispiel 4

- Auf einer transparenten Polyethylen-terephthalat-Unterlage wie in Beispiel 1 wurden folgende Schichten aufgetragen:
  - Blausensibilisierte Emulsionsschicht wie Schicht 1 in Beispiel 1.
- 20 2 Sperrschicht für oxidierten Hilfsentwickler aus 0,4 g 2-Acetyl-5-octadecylhydrochinon und 1 g Gelatine

- 3 Grünsensibilisierte Emulsionsschicht wie Schicht 1 in Beispiel 2.
- 4 Sperrschicht für oxidierten Hilfsentwickler wie obige Schicht 2.
- 5 Rotsensibilisierte Emulsionsschicht wie Schicht 1 in Beispiel 3.
  - 6 Härtungsschicht aus 0,12 g Härtungsmittel E und 0,6 g Gelatine.
  - 7 Weiße Pigmentschicht wie Schicht 4 in Beispiel 1.
- 10 8 Beizschicht wie Schicht 5 in Beispiel 1.
  - 9 Härtungsschicht wie Schicht 6 in Beispiel 1.

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

	B G R
Dmin	1.24 0.66 0.52
Dmax	1.84 1.92 2.02

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

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

5

# Verbindung A

# Verbindung B

### Verbindung C

### Verbindung D

x = 49

v = 40

- - 2

### Verbindung E

AG 1784

### Patentansprüche

- 1. Verfahren zur Herstellung eines durch einen transparenten Schichtträger sichtbaren farbigen Aufsichtsbildes, bei dem ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem transparenten Schichtträger, einem mindestens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und eine dieser zugeordnete farbgebende Verbindung umfassenden lichtempfindlichen Element, einer lichtreflektierenden opaken Schicht und einer Beizmittelschicht bildmäßig belichtet und entwickelt wird, gekennzeichnet durch die folgenden Merkmale:
  - 1. Der transparente Schichtträger, das lichtempfindliche Element, die lichtreflektierende opake Schicht und die Beizmittelschicht
    bilden in der angegebenen Abfolge einen untrennbaren Schichtverband.
  - Die nichtdiffundierende farbgebende Verbindung ist
  - 2.1. farbig oder zumindest befähigt, unter den Bedingungen der fotografischen Entwicklung oder einer nachfolgenden Behandlung einen nichtdiffundierenden Bildfarbstoff zu bilden und

20

5

10

- 2.2. befähigt, als Folge der Entwicklung bildmäßig eine diffusionsfähige anionische Verbindung freizusetzen, wodurch sie ihre Farbe oder Fähigkeit, einen Bildfarbstoff zu bilden, verliert.
- 3. Das Aufzeichnungsmaterial wird durch den transparenten Schichtträger bildmäßig belichtet.
- 4. Durch Behandeln mit einer alkalischen Entwicklungslösung oder -paste werden in dem lichtempfindlichen Element nebeneinander erzeugt:
  - 4.1. ein Silberbild,
  - 4.2. eine bildmäßige Verteilung der nichtdiffundierenden farbgebenden Verbindung oder
    eines unter den Entwicklungsbedingungen
    daraus entstehenden Bildfarbstoffes sowie
    komplementär hierzu
  - 4.3. eine bildmäßige Verteilung der aus der nichtdiffundierenden farbgebenden Verbindung freigesetzten diffusionsfähigen anionischen Verbindung.

Letztere (4.3.) wird unter den Bedingungen der fotografischen Entwicklung durch Diffusion in die Beizmittelschicht übertragen und dort festgelegt.

5

15

10

- 5. Das Silberbild (4.1.) und das nicht entwikkelte Silberhalogenid werden durch Bleichen und Fixieren entfernt.
- 6. Das Aufzeichnungsmaterial wird gegebenenfalls einer weiteren Behandlung unterworfen um die in dem lichtempfindlichen Element in bildmäßiger Verteilung vorliegende nichtdiffundierende farbgebende Verbindung in einen Bildfarbstoff umzuwandeln.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Aufzeichnungsmaterial über der Beizmittelschicht eine weitere lichtreflektierende opake Schicht aufweist.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
  daß die nicht diffundierende farbgebende Verbindung die Farbe des erwünschten Farbbildes (Teilbildes) aufweist und als Folge der Entwicklung bildmäßig einen diffusionsfähigen Farbstoff freisetzt
  und hierdurch entfärbt wird.



# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 82104030.C

De most mit Accobe count efforderict der betrifft	DUNG "nt C:
-a-garie heritage cruing det bosaments mit Angabe. Soweit entropellien det	
maßgez ich en Teile Anspruch	
* Ancomuch 1 *	3 C 5/54 3 C 7/00
A,D DE - B2 - 2 052 145 (KODAK) 1  * Anspruch 1 *	
A,D DE - A - 2 228 665 (AGFA) 1  * Ansprüche 1,2 *	
	RCHIERTE SEBIETE (Int. Cl.3)
X: von be allein Y: von be Verbir Veröff Kateo	GORIE DER NNTEN DOKUMENTE esonderer Bedeutung betrachtet esonderer Eedeutung in ndung mit einer anderen fentlichung derselben jorie ologischer Hintergrund schriftliche Offenbarung
P: Zwisc T: der Er gende sätze E: ältere jedoc Anme word D: in der Doku L: aus a führte &: Mitgli	cheniteratur rifindung zugrunde lie- rifindung zugrunde lie- rifindung zugrunde lie- ee Theorien oder Grund- es Patentdokument, das ch erst am oder nach dem eldedatum veröffentlicht en ist r Anmeldung angeführtes imment indern Gründen ange- es Dokument ied der gleichen Patent-
A BOKU	ument
Recherchenort Abschlußdatum der Recherche Prüfer WIEN 24-08-1982 SCH.	ÄFER