

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 370 351
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: **89120981.9**

51

Int. Cl.⁵: **G03C 7/30, G03C 5/50**

22

Anmeldetag: **11.11.89**

30

Priorität: **24.11.88 DE 3839589**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.05.90 Patentblatt 90/22

84

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI

71

Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

D-5090 Leverkusen 1(DE)

72

Erfinder: **Krauss, Gerd, Dr.**

verstorben(DE)

Erfinder: **Häseler, Helmut**

Fichtestrasse 80

D-5090 Leverkusen 1(DE)

Erfinder: **Wernicke, Ubbo, Dr.**

Rather Mauspfad 21

D-5000 Köln 91(DE)

54

Fotografisches Umkehrverfahren.

57

Beim Color-Umkehrverfahren zur Herstellung farbiger positiver Aufsichtsbilder unter Benutzung eines positiven Bildes als Vorlage erhält man auch mit einem Material ohne speziell vorbehandelte Unterlage Kopien ohne Gußunruhe, wenn man ein Material einsetzt, bei dem auf einen reflektierenden Träger zunächst wenigstens eine blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und daran anschließend in beliebiger Reihenfolge wenigstens eine grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens eine rottempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht aufgetragen werden und die Silberhalogenide der lichtempfindlichen Emulsionsschichten zu wenigstens 80 Mol.-% aus AgCl bestehen.

EP 0 370 351 A2

Fotografisches Umkehrverfahren

Die Erfindung betrifft ein Color-Umkehrverfahren zur Herstellung eines positiven farbigen Bildes unter Benutzung eines positiven Farbdias als Vorlage, bei dem ein spezielles farbfotografisches Material verwendet wird. Bei dem fotografischen Umkehrverfahren wird unter Verwendung eines Farbdias durch Belichten eines negativ arbeitenden Farbumkehrpapiers durch eine spezielle Umkehrentwicklung ein positives farbiges Bild erzeugt.

Farbumkehrpapiere weisen einen Schichtaufbau auf, bei dem auf den Träger, üblicherweise ein beidseitig mit Polyethylen beschichtetes Papier, in der angegebenen Reihenfolge eine rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsionsschicht, eine grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsionsschicht, eine Gelbfilterschicht und eine blausensibilisierte Silberhalogenidemulsionsschicht aufgetragen werden. Darüber hinaus enthält das Material üblicherweise noch weitere Schichten wie Antilichthofschicht, Zwischenschichten und Schutzschichten.

Die Silberhalogenidemulsionsschichten enthalten Silberhalogenide mit überwiegendem Bromidanteil.

Nachteilig an diesem Material ist die Gußunruhe; d.h. die Farbflächen sind inhomogen. Um diesen Nachteil zu beseitigen, ist es erforderlich, eine speziell vorbereitete Unterlage zu verwenden, die eine besonders glatte Oberfläche aufweist. Die Herstellung dieser Unterlage ist sehr aufwendig. Weiterhin ist es erforderlich, auf extreme Staubfreiheit der Unterlage zu achten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, mit einer üblichen einfachen Unterlage, wie sie für Colornegativpapier verwendet wird, ein Colorumkehrpapier herzustellen, ohne daß der Nachteil der Gußunruhe (engl.:mottled print) auftritt.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man Emulsionen mit hohen Chloridanteilen einsetzt, auf den Träger als erste Schicht die blauempfindliche Schicht gießt, auf die Gelbfilterschicht verzichtet, und dieses Material der Umkehrentwicklung unterwirft.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Color-Umkehrverfahren zur Herstellung farbiger positiver Aufsichtsbilder unter Benutzung eines positiven Bildes als Vorlage, dadurch gekennzeichnet, daß man als Color-Umkehrmaterial ein Material einsetzt, bei dem auf einen reflektierenden Träger zunächst wenigstens eine blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und daran anschließend in beliebiger Reihenfolge wenigstens eine grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens eine rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht aufgetragen werden und die Silberhalogenide der lichtempfindlichen Emulsionsschichten zu wenigstens 80 Mol.-%, vorzugsweise zu wenigstens 95 Mol.-% aus AgCl bestehen, und das Material nach Belichtung einer üblichen Umkehrentwicklung unterwirft.

Vorzugsweise wird auf die wenigstens eine blauempfindliche Schicht zunächst die wenigstens eine grünempfindliche Schicht und dann die wenigstens eine rotempfindliche Schicht gegossen.

Es ist weiterhin möglich und zur Vereinfachung der Herstellung vorzuziehen, von jeder Farbempfindlichkeit lediglich eine Schicht zu gießen.

Das positive Bild, von dem eine Positivkopie angefertigt werden soll, kann ein Aufsichts- oder Durchsichtsbild (Diapositiv) sein.

Das Color-Umkehrverfahren gliedert sich vorzugsweise in die folgenden Schritte:

- Erstentwicklung = Schwarz-Weiß-Negativ-Entwicklung Das bei der Aufnahme bildmäßig belichtete Silberhalogenid wird durch einen Erstentwickler zu einem Schwarzweiß-Negativ entwickelt.

- Gegebenenfalls Zwischenwässerung = Entfernen des Erstentwicklers zur Vermeidung von Schwarz-Weiß-Nachentwicklung im Farbentwicklungsbad.

- Diffuse Zweitbelichtung oder chemische Verschleierung Alles im Erstentwickler nicht entwickelte Silberhalogenid wird entwickelbar gemacht.

- Farbentwicklung = Entwicklung des durch die Zweitbelichtung oder chemische Verschleierung aktivierten Silberhalogenids zu Silber und Farbstoff.

- Proportional zu dem im Farbentwickler reduzierten Silberhalogenid werden die Farbstoffe in entsprechender Menge aus Farbkuppler und dem entstehenden Entwickleroxidationsprodukt gebildet.

- Bleichen und Fixieren/Bleichfixieren = Herauslösen des gesamten in Erst- und Farbentwicklung gebildeten Silbers, so daß ein positives Farbstoffbild übrig bleibt.

- Schlußwässerung oder Stabilisierbad = Auswaschung von Chemikalien und Stabilisierung von Bildfarbstoffen und Bildoberfläche.

Im Erstentwicklungsschritt werden üblicherweise typische Schwarzweiß-Entwickler eingesetzt, z.B. Metol-Hydrochinon- oder Phenidon-Hydrochinon-Entwickler. In diesem Fall ist die Zwischenwässerung obligatorisch.

Unter bestimmten Bedingungen können im Erstentwicklungsschritt auch die Colorentwickler vom Typ

der p-Phenyldiamin-Derivate eingesetzt werden, die auch im Farbentwicklungsschritt verwendet werden. Dann kann die Zwischenwässerung wegfallen (siehe DE-A 2249857).

Das erfindungsgemäße Verfahren hat gegenüber dem konventionellen Verfahren den Vorteil, daß es in kürzerer Zeit durchgeführt werden kann.

5 Die verwendeten Emulsionen enthalten neben Silberchlorid 0 bis 20 Mol.-% AgBr und 0 bis 5 Mol.-% AgI, vorzugsweise 0 bis 5 Mol.-% AgBr und 0 bis 1 Mol.-% AgI.

Bevorzugte Farbentwicklersubstanzen entsprechen der Formel



worin

20 R_1 , R_2 gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, C_6 - C_{10} -Aryl und C_1 - C_3 -Alkoxy, R_3 H, gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, C_1 - C_3 -Alkoxy und Halogen und n 1 oder 2 bedeuten.

Besonders geeignete primäre aromatische Aminoentwicklersubstanzen sind N,N-Dialkyl-p-phenylendiamine, in denen die Alkylgruppen und der aromatische Kern substituiert oder unsubstituiert sind. Beispiele solcher Verbindungen sind N,N-Diethyl-p-phenylendiamin-hydrochlorid, 4-N,N-Diethyl-2-methylphenylendiamin-hydrochlorid, 4-(N-Ethyl-N-2-methansulfonylaminoethyl)-2-methylphenylendiaminsesquisulfatmonohydrat, 4-(N-Ethyl-N-2-hydroxyethyl)-2-methylphenylendiaminsulfat und 4-N,N-Diethyl-2,2'-methansulfonylaminoethylphenylendiamin-hydrochlorid.

Die Konzentrationen der Entwicklersubstanzen im Erstentwicklungsbad, ob Schwarz-weiß- oder Farbentwicklersubstanzen, liegen im Bereich von 2 bis 20 g/l, vorzugsweise 4 bis 10 g/l.

Darüber hinaus kann es bei Anwendung dieses Verfahrens im Dauerbetrieb vorteilhaft sein, den beiden Entwicklerlösungen Netzmittel und Komplexbildner zuzusetzen, die das Eindringen der Lösungen in die Emulsionsschichten beschleunigen bzw. Kalziumionen aus der Gelatine und dem Wasser binden.

35 Geeignete Komplexbildner zur Komplexierung von Kalziumionen sind beispielsweise Aminopolycarbonsäuren, die an sich gut bekannt sind. Typische Beispiele für solche Aminopolycarbonsäuren sind Nitrioltriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), 1,3-Diamino-2-hydroxypropyltetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, N,N'-Bis-(2-hydroxybenzyl)-ethylendiamin-N,N'-diessigsäure, Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Cyclohexandiaminotetraessigsäure und Aminomalonsäure.

40 Weitere Kalziumkomplexbildner sind Polyphosphate, Phosphonsäuren, Aminopolyphosphonsäuren und hydrolisiertes Polymaleinsäureanhydrid, z.B. Natriumhexametaphosphat, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotris-methylenphosphonsäure, Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure. 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure wirkt auch als Eisenkomplexbildner.

Des weiteren ist es vorteilhaft, den beiden Entwicklerlösungen Eisenkomplexbildner zuzusetzen.

45 Spezielle Eisenkomplexbildner sind z.B. 4,5-Dihydroxy-1,3-benzoldisulfonsäure, 5,6-Dihydroxy-1,2,4-benzoltrisulfonsäure und 3,4,5-Trihydroxybenzoesäure.

Für die Komplexierung des Kalziums werden bevorzugt etwa 0,2 bis etwa 1,8 Mol eines Kalziumkomplexbildners pro Mol Entwicklersubstanz eingesetzt.

Der Eisenkomplexbildner wird in Mengen von etwa 0,02 bis etwa 0,2 Mol pro Mol Entwicklersubstanz angewendet.

50 Weiterhin kann es zweckmäßig sein, den Lösungen Weißtöner zuzusetzen.

Als weitere Bestandteile kommen optische Aufheller, Gleitmittel, z.B. Polyalkylenglykole, Tenside, Stabilisatoren, z.B. heterocyclische Mercaptoverbindungen oder Nitrobenzimidazol und Mittel zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes in Frage. Die Farbentwicklerlösung kann ferner weniger als 5 g/l Benzylalkohol enthalten; vorzugsweise ist sie benzylalkoholfrei.

55 Die gebrauchsfertigen Lösungen können aus den einzelnen Bestandteilen oder aus sogenannten Konzentraten hergestellt werden, wobei in den Konzentraten die einzelnen Bestandteile wesentlich höher konzentriert gelöst werden. Die Konzentrate sind so eingestellt, daß sich aus ihnen ein sogenannter Regenerator herstellen läßt, d.h. eine Lösung, die etwas höhere Konzentrationen an den einzelnen

Bestandteilen als die gebrauchsfertige Lösung aufweist, einerseits durch weiteres Verdünnen und Zugabe eines Starters, vorzugsweise KCl eine gebrauchsfertige Lösung ergibt und andererseits ständig einer in Gebrauch befindlichen Entwicklerlösung zugesetzt wird, um die beim Entwickeln verbrauchten oder aus der Entwicklerlösung durch Überlauf oder durch das entwickelte Material ausgeschleppten Chemikalien zu

5

ersetzen. Chloridionen brauchen dabei üblicherweise nicht zugesetzt werden außer beim frisch angesetzten Entwickler, da Chloridionen aus dem fotografischen Material durch die Entwicklung freigesetzt werden.
Nach der Farbentwicklung wird das fotografische Material wie üblich gestoppt, gebleicht, fixiert, gewässert und getrocknet, wobei Bleichen und Fixieren zum Bleichfixieren zusammengefaßt werden können, und die Wässerung durch ein Stabilisierbad ersetzt werden kann. Sofern das Bleich- oder

10

Beispiel 1

15

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, welches für das erfindungsgemäße Verarbeitungsverfahren geeignet ist, wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger auf beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben.

20

Schichtaufbau 1:

25

1. Schicht (Substratschicht):

0,2 g Gelatine

2. Schicht (blauempfindliche Schicht):

blauempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,8 µm) aus 0,63 g AgNO₃ mit
1,38 g Gelatine

30

0,95 g Gelbkuppler Y

0,2 g Weißkuppler W

0,29 g Trikresylphosphat (TKP)

3. Schicht (Schutzschicht)

1,1 g Gelatine

35

0,06 g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,06 g Dibutylphthalat (DBP)

4. Schicht (grünempfindliche Schicht)

grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,6 µm) aus 0,45 g AgNO₃ mit

40

1,08 g Gelatine

0,41 g Purpurkuppler M

0,08 g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,5 g DBP

0,04 g TKP

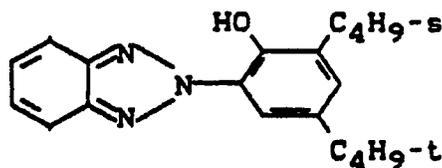
45

5. Schicht (UV-Schutzschicht)

1,15 g Gelatine

0,6 g UV-Absorber der Formel

50

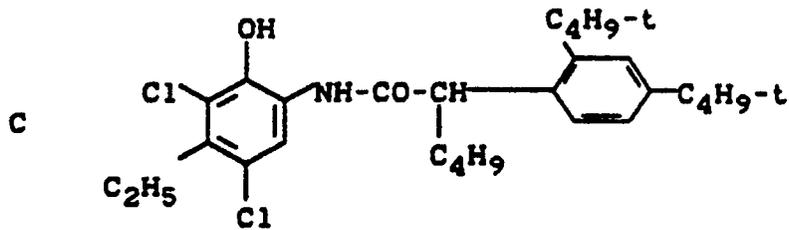


55

0,045g 2,5-Dioctylhydrochinon

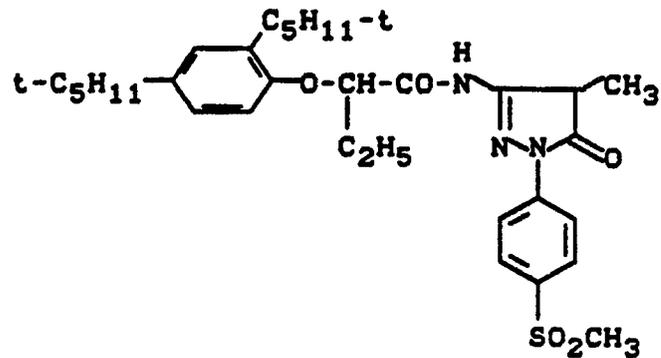
0,04 g TKP

6. Schicht (rotempfindliche Schicht)



5

10



15

20

Ein Stufenkeil wird auf das oben beschriebene fotografische Aufzeichnungsmaterial aufbelichtet und wie folgt verarbeitet:

25

Die Verarbeitung läuft wie folgt ab:

Erstentwicklung	60 sec	36 ° C
Wässerung	120 sec	22 ° C
Diffuse Zweitbelichtung		
Zweitentwicklung	30 sec	36 ° C
Wässerung	30 sec	22 ° C
Bleichfixierbad	90 sec	36 ° C
Wässerung	120 sec	22 ° C
Trocknung		

30

35

Erstentwickler	
Wasser	900 ml
EDTA	2 g
HEDP, 60 gew.-%ig	0,5 ml
Natriumsulfit	7 g
Natriumchlorid	2 g
Hydrochinonsulfonsäure, Kaliumsalz	15 g
1-Phenyl-pyrazolidon-3 (Phenidon)	0,3 g
Kaliumcarbonat	10 g
pH-Einstellung auf pH 9 mit KOH bzw. H ₂ SO ₄ , mit Wasser auf 1 Liter auffüllen.	

40

45

50

55

Zweitentwickler	
Wasser	900 ml
EDTA	2 g
5 HEDP, 60 gew.-%ig	0,5 ml
Natriumchlorid	1 g
N,N-Diethylhydroxylamin, 85 gew.-%ig	5 ml
4-(N-Ethyl-N-2-methansulfonylaminoethyl)-2-methylphenylendiamin-sesquisulfatmonohydrat (CD 3), 50 gew.-%ig	8 ml
10 Kaliumcarbonat	25 g
pH-Einstellung auf pH 10 mit KOH bzw. H ₂ SO ₄ , mit Wasser auf 1 Liter auffüllen.	

15

Bleichfixierbad:	
Wasser	800 ml
EDTA	4 g
20 Ammoniumthiosulfat	100 g
Natriumsulfit	15 g
Ammonium-Eisen-EDTA-Komplex	60 g
3-Mercapto-1,2,4-triazol	2 g
25 pH-Einstellung auf pH 7,3 mit Ammoniak bzw. Essigsäure; mit Wasser auf 1 Liter auffüllen.	

30 Die erhaltenen Farbaufsichtsbilder zeigen keinerlei Gußunruhe, insbesondere nicht auf den Flächen mit mittleren Grautönen.

Ansprüche

35

1. Colorumkehrverfahren zur Herstellung farbiger positiver Aufsichtsbilder unter Benutzung eines positiven Bildes als Vorlage, dadurch gekennzeichnet, daß man als Color-Umkehrmaterial ein Material einsetzt, bei dem auf einen reflektierenden Träger zunächst wenigstens eine blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und daran anschließend in beliebiger Reihenfolge wenigstens eine grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens eine rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht aufgetragen werden und die Silberhalogenide der lichtempfindlichen Emulsionsschichten zu wenigstens 80 Mol.-% aus AgCl bestehen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, das in die folgenden Schritte gegliedert ist:

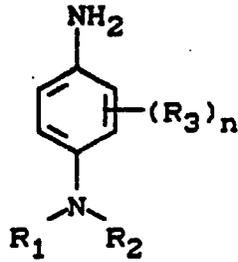
1. Erstentwicklung,
- 45 2. gegebenenfalls Zwischenwässerung,
3. Diffuse Zweitbelichtung
4. Farbentwicklung,
5. Bleichen und Fixieren,
6. Wässern oder Stabilisieren,
- 50 7. Trocknen.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Erstentwicklung ein Schwarzweiß-Entwickler verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Erstentwicklung ein Entwickler von p-Phenylendiamintyp eingesetzt wird.

55 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das p-Phenylendiaminderivat der Formel entspricht,

5



10

worin

R₁, R₂ gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl und C₁-C₃-Alkoxy,

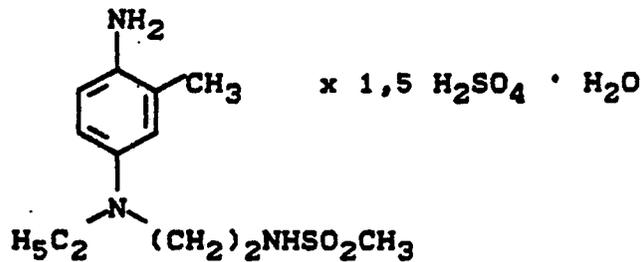
R₃ H, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl, C₁-C₃-Alkoxy und Halogen und

n 1 oder 2 bedeuten.

15

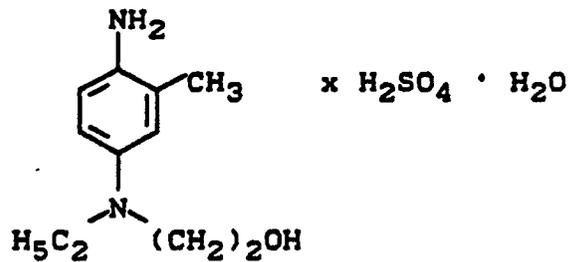
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die N,N-Dialkyl-p-phenylen-diaminderivate den Formeln entsprechen

20



25

30



35

7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklersubstanzen in einer Menge von 4 bis 10 g/l im Erstentwicklerbad vorliegen.

40

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbentwicklerlösung im wesentlichen benzylalkoholfrei ist.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenide der lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten zu wenigstens 95 Mol.-% aus AgCl bestehen.

45

50

55