

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 408 882 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **90110762.3**

(51) Int. Cl.⁵: **G03C 5/08, G03C 5/50,
G03C 7/30**

(22) Anmeldetag: **07.06.90**

(30) Priorität: **20.06.89 DE 3920084**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.01.91 Patentblatt 91/04

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(71) Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

D-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: **Wernicke, Ubbo, Dr.
Rather Mauspfad 21**

D-5000 Köln 91(DE)

Erfinder: **Mitzinger, Herbert**

Rommersberger Weg 3

D-5253 Lindlar-Remshagen(DE)

Erfinder: **Quilitzsch, Udo, Dr.**

Im Honnefeld 9

D-5653 Leichlingen 2(DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von farbfotografischen Kopien.**

(57) Farbige Kopien hervorragender Qualität von Halbtönvorlagen unter Benutzung eines Colorpapiers mit extrem harter Gradation werden erhalten, wenn ein Colorpapier verwendet wird, dessen Silberhalogenidemulsionen im wesentlichen aus Silberchlorid bestehen, und wenn vor der Verarbeitung des Materials eine gefilterte homogene Belichtung vorgenommen wird, die von der unterschwelligsten Vorbelichtung bis zu einer Belichtung, die die maximalen Farbdichten um 0,4 Dichteeinheiten vermindert, reicht.

EP 0 408 882 A1

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FARBFOTOGRAPHISCHEN KOPIEN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von farbigen Kopien von Halbtonvorlagen unter Benutzung eines Colorpapiers mit extrem harter Gradation und ein Verfahren zur Herstellung von farbigen Kopien ausgehend von wahlweise positiven farbigen Strich- und Halbtonvorlagen unter Benutzung einer einzigen Colorpapiersorte.

- 5 Das Kopieren von farbigen Strichvorlagen erfordert normalerweise Colorpapiere mit sehr harter Gradation während für Halbtonvorlagen Colorpapiere mit niedriger Gradation benötigt werden.

Auch erfordern überbelichtete kontrastlose Dia-Vorlagen eine harte Gradation des Kopiermaterials, während kontrastreiche unterbelichtete Dia-Vorlagen eine weiche Gradation des Kopiermaterials erfordern.

- 10 Die Aufteilung eines geschlossenen Kopierauftrages für z.B. 100 Dias auf verschiedene Geräte, die mit unterschiedlichen Kopiermaterialien arbeiten, ist problematisch und zeitaufwendig.

Auch ist ein laufender Wechsel des Kopiermaterials an ein und derselben Maschine jeweils mit teuren Materialverlusten verbunden.

Darüber hinaus erfordert beispielsweise die Bild-zu-Bild-Kopie ein hart arbeitendes Kopiermaterial, weil auf dem üblichen Colorumkehrpapier sonst unakzeptable flaue Kopien produziert würden

- 15 Colorumkehrpapier mit harter Gradation sollte Gammawerte haben, die ca. 20 % höher liegen als beim Colorumkehrpapier mit Normalgradation. Insbesondere hat ein Colorpapier mit extrem harter Gradation gemäß der Erfindung ein G2 von ≥ 150 .

- Aufgabe der Erfindung war es, das Verarbeitungsverfahren so abzuändern, daß Farbkopien akzeptabler Qualität von Halbtonvorlagen auch unter Benutzung von Colorpapier sehr harter Gradation herstellbar sind, und daß von kontrastlosen und kontrastreichen Vorlagen, insbesondere Diavorlagen in einer einzigen Maschine unter Benutzung eines einzigen Colorpapiers Farbkopien von akzeptabler Qualität herstellbar sind.

- 25 Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das verwendete Colorpapier mit sehr harter Gradation Silberhalogenidemulsionen enthält, die im wesentlichen aus Silberchlorid bestehen, und daß sich überraschenderweise die Gradationswerte (Gamma 2) um ca. 25 % absenken lassen, ohne daß die Maximaldichten drastisch vermindert werden (nur um etwa 10 %) und zwar durch eine gefilterte homogene Belichtung zusätzlich zur bildmäßigen Belichtung.

Die homogene Belichtung kann entweder vor, während oder nach der motivmäßigen Belichtung, muß aber vor der Erstentwicklung, vorgenommen werden.

- 30 Die homogene Belichtung wird mit einer Lichtmenge durchgeführt, die von der unterschweligen Vorbelichtung bis zu einer Belichtung, die die Farbmaximaldichten um 0,4 Dichteeinheiten vermindert, reicht.

- Die benötigte Lichtmenge läßt sich für die jeweils benutzte Belichtungsvorrichtung und die jeweils benutzte Sorte von extrem hart arbeitendem Colorpapier durch einfache Vorversuche leicht feststellen. Sie wird danach vorzugsweise vom Verarbeitungsgerät, das zuvor den Kontrast der Vorlage mißt, automatisch eingestellt. Damit ist auch die zweite Aufgabe gelöst, da das Verarbeitungsgerät bei kontrastarmen Vorlagen die homogene Vorbelichtung nicht durchführt. Günstig erscheint die Vorbelichtung unmittelbar vor Einlauf des Papiers in die Entwicklungsmaschine, wobei die Lichtquelle farblich und in ihrer Helligkeit regelbar sein sollte. Die homogene Verteilung über die Papierbreite kann durch einen Lichtschlitz, Glasfasern, lichtleitende Kunststoffe oder elektrische Birnen mit Reflektoren erfolgen. Vorzugsweise werden drei 40 Birnen mit individueller blauer, grüner und roter Filterung und einer durch den elektrischen Widerstand individuell kontrollierter Helligkeit benutzt. Auch kann die homogene Belichtung gleichzeitig mit der Hauptbelichtung erfolgen, wobei als zusätzlicher Vorteil wirksam wird, daß bei integraler Lichtmessung die Lichtmenge der Hauptbelichtung durch die Lichtmenge der homogenen Vorbelichtung vermindert wird.

- 45 Das an die Belichtung anschließende Verfahren gliedert sich in folgende Schritte:

- Erstentwicklung (Schwarz-Weiß-Negativentwicklung) Das bei der Aufnahme bildmäßig belichtete Silberhalogenid wird durch einen Erstentwickler zu einem Schwarzweiß-Negativ entwickelt. Im allgemeinen werden Metol-Hydrochinon- oder Phenidon-Hydrochinon-Entwickler verwendet.
- Zwischenwässerung Entfernen des Erstentwicklers zur Vermeidung von 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 Farbstoffbildung.

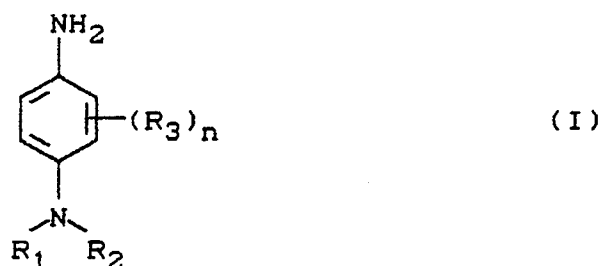
Proportional zu dem im Farbentwickler reduzierten Silberhalogenid werden die Farbstoffe in entspre-

chender Menge aus Farbkuppler und dem entstehenden Entwickleroxida-
 5 chendungsprodukt gebildet.

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

Die Zwischenwässerung kann eingeschränkt oder ganz vermieden werden, wenn die Erstentwicklung
 10 mit einem Colorentwickler durchgeführt und dafür gesorgt wird, z.B. durch Zugabe von Sulfid, Ascorbinsäure,
 Citrazinsäure oder eines Weißkupplers, daß keine Farbstoffbildung erfolgt.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Farentwicklersubstanzen entsprechen der allge-
 meinen Formel (I)



20 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 und C₁-C₃-Alkoxy, Halogen,
 n 1 oder 2 bedeuten.

25 Beispiele solcher Verbindungen sind N,N-Diethyl-p-phenylendiamin-hydrochlorid, 4-N,N-Diethyl-2-
 methylphenylendiamin-hydrochlorid, 4-(N-Ethyl-N-2-methansulfonylaminoethyl)-2-methylphenylendiaminses-
 quisulfatmonohydrat, 4-(N-Ethyl-N-2-hydroxyethyl)-2-methylphenylendiaminsulfat und 4-N,N-Diethyl-2,2'-
 methansulfonylamino-ethylphenylendiamin-hydrochlorid.

Die Silberhalogenidemulsionen von bevorzugtem Material für das erfindungsgemäße Verfahren enthal-
 30 ten wenigstens 80 Mol-% AgCl, insbesondere wenigstens 95 Mol-% AgCl, 0 bis 20 Mol-% AgBr,
 insbesondere 0 bis 5 Mol-% AgBr und 0 bis 2 Mol-% AgI. Vorzugsweise sind die Emulsionen iodidfrei.

Es kann sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z.B. regulär kubisch oder oktaedrisch
 sind oder Übergangsformen aufweisen können. Vorzugsweise können aber auch plättchenförmige Kristalle
 vorliegen, deren durchschnittliches Verhältnis von Durchmesser zu Dicke bevorzugt wenigstens 5:1 ist,
 35 wobei der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt
 entsprechend der projizierten Fläche des Kornes. Die Schichten können aber auch tafelförmige Silberhalo-
 genidkristalle aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke wesentlich größer als 5:1 ist,
 z.B. 12:1 bis 30:1.

Die Silberhalogenidkörner können auch einen mehrfach geschichteten Kornaufbau aufweisen, im
 40 einfachsten Fall mit einem inneren und einem äußeren Kornbereich (core/shell), wobei die Halogenidzusam-
 mensetzung und/oder sonstige Modifizierungen, wie z.B. Dotierungen der einzelnen Kornbereiche unter-
 schiedlich sind. Die mittlere Korngröße der Emulsionen liegt vorzugsweise zwischen 0,2 µm und 2,0 µm,
 die Korngrößenverteilung kann sowohl homo- als auch heterodispers sein. Homodisperse Korngrößenvertei-
 lung bedeutet, daß 95 % der Körner nicht mehr als ±30 % von der mittleren Korngröße abweichen.

45 Das erfindungsgemäß zu verarbeitende Material hat wenigstens eine blauempfindliche Silberhalogenide-
 mulsionsschicht, der wenigstens ein Gelbkuppler zugeordnet ist, wenigstens eine rottempfindliche Schicht,
 der wenigstens ein Blaugrünkuppler zugeordnet ist und wenigstens eine grünempfindliche Schicht, der
 wenigstens ein Purpurkuppler zugeordnet ist.

Geeignet sind die Schichtanordnungen Träger, blauempfindliche Schicht(en), grünempfindliche Schicht-
 50 (en), rottempfindliche Schicht(en) sowie Träger, rottempfindliche Schicht(en), grünempfindliche Schicht(en),
 blauempfindliche Schicht(en), wobei im zweiten Fall erforderlichenfalls zwischen den blau- und grünemp-
 findlichen Schichten eine Gelbfilterschicht angeordnet ist. Das Material enthält weiterhin die üblichen
 Zwischen- und Schutzschichten.

55 Beispiele

Beispiel 1

Es wurde ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit dem nachfolgenden Schichtenaufbau verwendet, wobei sich die Mengenangaben auf jeweils 1 m² beziehen. Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben. Der Träger war beidseitig polyethylenbeschichtetes Papier.

Schichtaufbau 1:

10

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

15

1,38 g Gelatine

0,95 g Gelbkuppler Y

0,2 g Weißkuppler W

0,29 g Trikresylphosphat (TKP)

20

3. Schicht (Schutzschicht)

1,1 g Gelatine

0,06 g 2,5-Dioctylhydrochinon

0,06 g Dibutylphthalat (DBP)

4. Schicht (grünempfindliche Schicht)

25

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

1,08 g Gelatine

0,41 g Purpurkuppler M

0,08 g 2,5-Dioctylhydrochinon

30

0,34 g DBP

0,04 g TKP

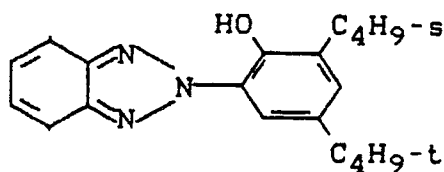
5. Schicht (UV-Schutzschicht)

1,15 g Gelatine

0,6 g UV-Absorber der Formel

35

40



0,045g 2,5-Dioctylhydrochinon

45

0,04 g TKP

6. Schicht (rotempfindliche Schicht)

rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 Mol-% Chlorid, 0,5 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,5 µm) aus 0,3 AgNO₃ mit 0,75 g Gelatine

0,36 g Blaugrünkuppler C

50

0,36 g TKP

7. Schicht (UV-Schutzschicht)

0,35 g Gelatine

0,15 g UV-Absorber gemäß 5. Schicht

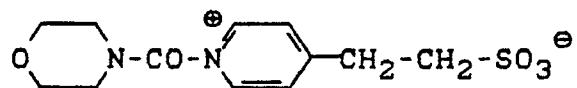
0,2 g TKP

55

8. Schicht (Schutzschicht)

0,9 g Gelatine

0,3 g Härtungsmittel der folgenden Formel



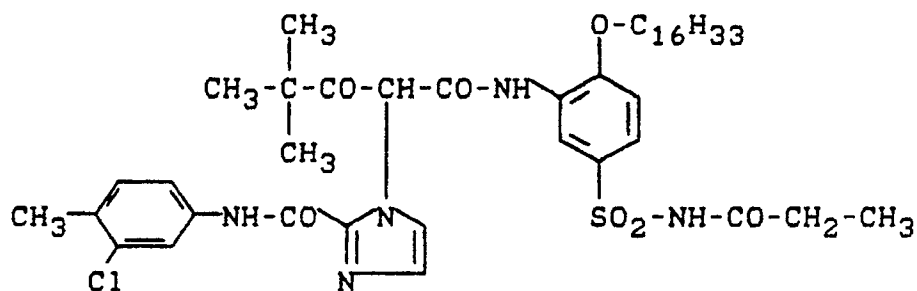
5

Die verwendeten Komponenten haben folgende Formeln:

10

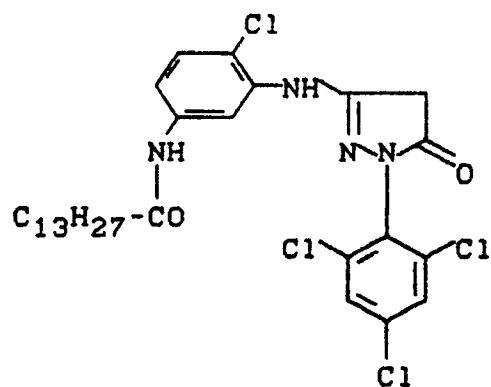
15

Y



20

M



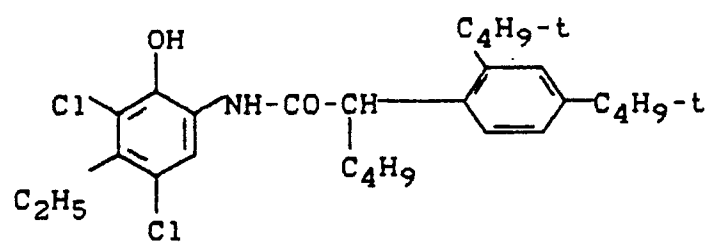
25

30

35

40

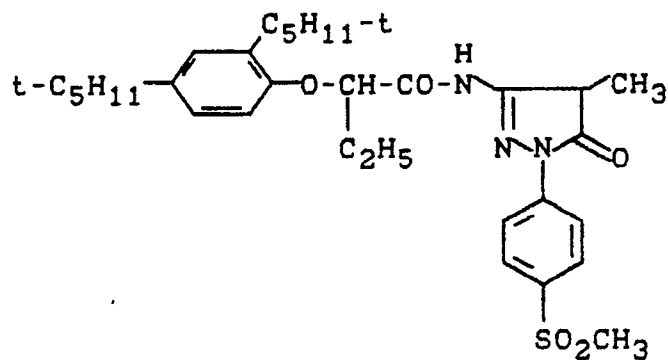
C



45

50

W



55

Das Material wird bildmäßig unter Benutzung eines Graustufenkeils belichtet und wie folgt verarbeitet:

5	Erstentwicklung	60 sec	36 ° C
	Wässerung	120 sec	22 ° C
	Diffuse Zweitbelichtung	10 sec	
	Zweitentwicklung	60 sec	36 ° C
	Wässerung	30 sec	22 ° C
10	Bleichfixierbad	90 sec	36 ° C
	Wässerung	120 sec	22 ° C
	Trocknen		

Die Verarbeitungsbäder hatten die folgende Zusammensetzung:

15	<u>Erstentwickler</u>	
	Wasser	900 ml
	EDTA	2 g
20	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
25	Kaliumcarbonat	10 g

30	<u>Zweitentwickler</u>	
	Wasser	900 ml
	EDTA	2 g
	HEDP, 60 gew.-%ig	0,5 ml
35	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
	Kaliumcarbonat	25 g
40	pH-Einstellung auf pH 10 mit KOH bzw. H ₂ SO ₄ ; mit Wasser auf 1 Liter auffüllen.	

45	<u>Bleichfixierbad:</u>	
	Wasser	800 ml
	EDTA	4 g
	Ammoniumthiosulfat	100 g
50	Natriumsulfit	15 g
	Ammonium-Eisen-EDTA-Komplex	60 g
	3-Mercapto-1,2,4-triazol	2 g
55	pH-Einstellung auf pH 7,3 mit Ammoniak bzw. Essigsäure; mit Wasser auf 1 Liter auffüllen.	

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

Beispiel 2

5

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wird vor der Erstentwicklung eine zusätzliche homogene, d.h. nicht bildmäßige Belichtung vorgenommen. Die Bestimmung der notwendigen Lichtmenge und der Filterung für diese homogene Belichtung erfolgt folgendermaßen:

Die Lichtmenge der homogenen Vorbelichtung ist so zu bemessen, daß auf dem verwendeten
10 Colorpapier Farbdichten von x Dichteeinheiten über Minimaldichten erzeugt werden, sofern das Colorpapier ohne SW-Erstentwicklung nur der Colorentwicklung und Bleichfixierung + Wässerung unterworfen wird.

Die Filterung der homogenen Vorbelichtung ist so zu wählen, daß die 3 Farbschichten nicht notwendigerweise die gleichen (d.h. $x \neq y \neq z$) Dichteeinheiten über Minimaldichte entwickeln, wie nachstehend erläutert

15

Zum Beispiel:

a) Colorentwicklung und Bleichfixierung + Wässerung von unbelichtetem Colorpapier ergibt eine Minimaldichte von:

gb 0,12 pp 0,11 bg 0,09

b) Colorentwicklung und Bleichfixierung + Wässerung von Colorpapier mit Vorbelichtung gesteuert nach
20 Filterung und Lichtmenge ($x \neq y \neq z$) ergibt Farbdichten von

gb 0,80 pp 0,60 bg 0,40

Die gleiche Vorbelichtung führt beim Umkehrprozess zu einer gleichmäßigen Verminderung des Gamma-Wertes von ungefähr 20%.

25

Beispiel 3

Durch eine spezielle Filterung der homogenen Belichtung läßt sich darüber hinaus in diesem System die Farbabstimmung der Schatten selektiv steuern und auf diese Weise ein Ausgleich schaffen für evtl. in
30 der Vorlage vorhandene aber nicht erwünschte Kipptendenzen.

Dazu wird die homogene Belichtung so gefiltert, daß die in Beispiel 2b) angegebenen Dichten ca. folgende Werte erreichen:

35

	gb	pp	bg	
a)	0,80	0,60	0,14	für blaugrüne Schatten
b)	0,80	0,60	0,40	für neutrale Schatten
c)	0,80	0,60	0,80	für stark rote Schatten

40

Für andere Schattenabstimmungen wird analog verfahren.

Durch eine Verlängerung der gefilterten Vorbelichtung werden die Farbdichten bei Colorentwicklung und Bleichfixierung gemäß 2 b erhöht und damit die Wirkung auf die Gradationsminderung bei vollständiger Umkehrentwicklung verstärkt, siehe Fig. 1.

45

50

55

Die Ergebnisse werden am besten durch die Gradationswerte (Gamma 2) und durch die Maximaldichten gekennzeichnet.							
Beispiel		Gamma 2			Maximaldichten		
		gb	pp	bg	gb	pp	bg
1		212	212	224	253	265	258
2		170	170	165	232	243	244
3	a	172	174	210	240	251	259
	b	170	170	165	232	243	244
	c	172	170	131	235	242	209

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von farbigen Kopien von Halbtonvorlagen unter Benutzung eines Colorpapiers mit extrem harter Gradation, dadurch gekennzeichnet, daß ein Colorpapier verwendet wird, dessen Silberhalogenidemulsionen im wesentlichen aus Silberchlorid bestehen, und daß vor der Verarbeitung des Materials eine gefilterte homogene Belichtung vorgenommen wird, die von der unter-schweligen Vorbelichtung bis zu einer Belichtung, die die Farbmaximaldichten um 0,4 Dichteeinheiten vermindert, reicht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsionen wenigstens 80 Mol-% AgCl, 0 bis 20 Mol-% AgBr und 0 bis 2 Mol-% AgI enthalten.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsionen wenigstens 95 Mol-% AgCl und 0 bis 5 Mol-% AgBr enthalten.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verarbeitung aus den Schritten Erstentwicklung, Zwischenwässerung, diffuse Zweitbelichtung oder chemische Verschleierung, Farbentwicklung, Bleichen und Fixieren oder Bleichfixieren besteht.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenwässerung, eingeschränkt oder ganz vermieden und die Erstentwicklung mit einem Colorentwickler unter Zusatz von kupplungsverhindernden Stoffen durchgeführt wird.

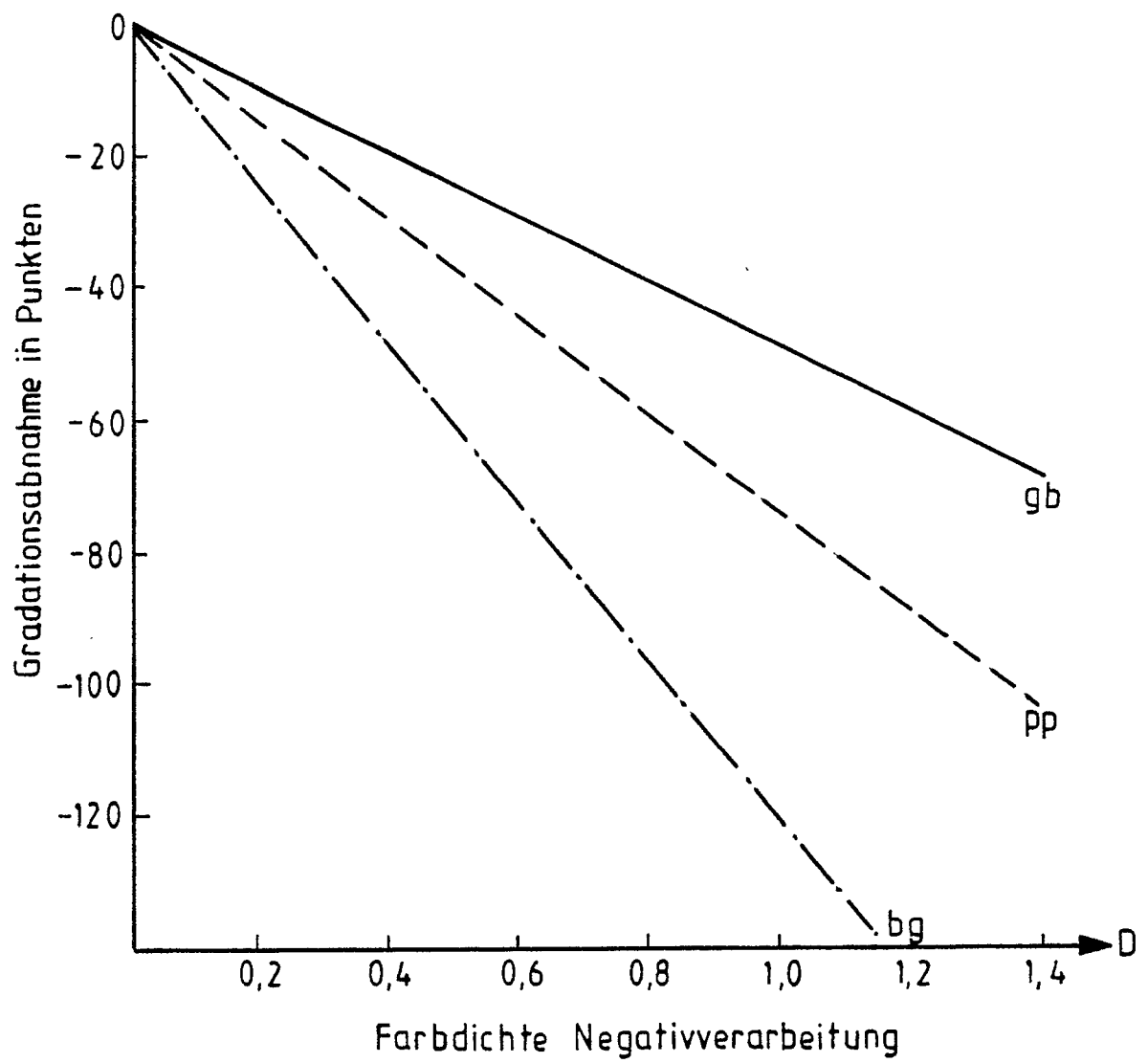


FIG.1



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 0762

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	US-A-4 021 831 (F. BERCHER) * Spalte 1, Zeilen 33-48 *	1	G 03 C 5/08 G 03 C 5/50 G 03 C 7/30
A	FOTO HOBBY LABOR Heft 4, 1980, Seiten 6-13, München, DE; H. BARTOSCH: "Die Gradationssteuerung bei Farbpositiv-Prozessoren" * Seite 9, Spalte 1, Absatz 3 - Spalte 3, Absatz 2; Seite 10, mittleres Bild, Bildtext *	1	
P,A	EP-A-0 364 845 (AGFA) * Zusammenfassung *	1-5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			G 03 C 5/00 G 03 C 7/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchesort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 27-09-1990	Prüfer STOCK H
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	