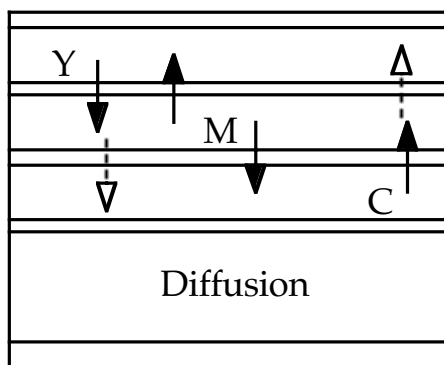


## 6. Modernes Farbfilmmaterial:

### 6.1. Geschichtliche Entwicklung ab 1900:

Das Verfahren der farbbildenden (chromogenen) Entwicklung ist wohl die wichtigste Erfindung für die heutige Farbphotographie. Bereits im Jahre 1907 fand **B. Homolka**, dass eine grössere Zahl von chemischen Verbindungen in der Lage ist, bei der Entwicklung von belichtetem Silberhalogenid ausser dem Silber auch **Farbstoffe** zu bilden. – Auf diese Beobachtungen gestützt, haben **Rudolf Fischer** (1881–1957) und **Hans Siegrist** zuerst Entwicklungssubstanzen benutzt, die bei der Oxidation selbst Farbstoffe ergaben. Fischer hat später empfohlen, den geeigneten Entwicklungssubstanzen sogenannte "Farbbildner" oder Farbkuppler beizufügen, die mit den oxidierten Farentwicklern Farbstoffe bilden. Fischer hat auch die Methode entwickelt, jeder Schicht in einem Mehrschichtenfilm einen anderen Kuppler zuzusetzen, sodass mit **einem Entwickler** in den verschiedenen Schichten **verschiedene Farbstoffe** entstehen. Nach dem Patent von Fischer wäre also schon 1912 Farbphotographie im heutigen Sinne des Negativ-Positiv-Prozesses möglich gewesen.



Allerdings scheiterte die praktische Durchführung an der zu hohen Löslichkeit der Kupplungskomponenten in wässrigen Lösungen. Dies hatte zur Folge, dass diese Kuppler z.T. bereits beim Giessen der Emulsionen und erst recht beim Entwickeln in andere Schichten **diffundierten** und dort unerwünschte, falsche Farbstoffanteile bewirkten (siehe Abb. links). Auch Gelatinezwischen-schichten halfen nichts.

Während die fertigen Farbstoffe nicht wasserlöslich waren und auch fest in der vorgegebenen Schicht sitzen blieben, war der Weg für diffusionsechte Kuppler damals noch nicht bekannt. Der eigentliche Durchbruch der chromogenen Entwicklung schafften die beiden Weltfirmen KODAK und AGFA erst in den dreissiger Jahren.

Bei KODAK waren es **Leopold Mannes und Leo Godowsky**, welche 1935 den **Kodachromefilm** entwickelten. Sie konnten das Problem der Diffusionsechtheit der Farbkuppler umgehen, indem sie den Dreischichtenfilm ohne Farbkuppler herstellten, aber drei verschiedene Farentwickler zur Anwendung brachten, denen der entsprechende Farbkuppler beigemischt war. Einzelheiten werden in einem späteren Kapitel erläutert. Schliesslich fand die Firma AGFA **diffusionsechte Farbkuppler** (farblose Stoffe), die mit einem langen "Kohlenwasserstoffschwanz" (meist Stearyl C<sub>17</sub> H<sub>35</sub>) in der Gelatine verankert

werden konnten und liessen diese Erfindung 1936 durch viele Patente schützen. Diese **sogenannten Agfacolor-Typen** mit Kupplern in den Emulsionen nennt man "Farbfilme mit langkettigen Kupplern oder mit eingelagerten Kupplern".

## 6.2. Aufbau eines chromogenen Farbfilms:

Praktisch alle heutigen Farbschichten sind nach dem folgenden Muster aufgebaut. Auf dem Filmträger liegt zuerst eine rotempfindliche Schicht, darüber folgt eine grünempfindliche und zuletzt eine blauempfindliche. Bei den meisten chromogenen Verfahren (Ausnahme: Kodachrome-Film) sind die drei Schichten mit verschiedenen Kupplern versehen: die blauempfindliche Schicht mit einem **Kuppler für Gelb**, die grünempfindliche Schicht mit einem **Kuppler für Purpur** und die rotempfindliche Schicht mit einem **Kuppler für Blaugrün**. – Weil im kurzwelligen Strahlungsgebiet alle Halogensilbersalze empfindlich sind, wird unter die oberste blauempfindliche Schicht eine Gelbfilterschicht gegossen, welche die kurzwellige Strahlung von der grün - und rotempfindlichen Schicht fernhält.

Empfindlichkeit	Kuppler	
blau	gelb	Gelbfilter
grün	purpur	
rot	blaugrün	
Träger		

### 6.2.1. Schichtaufbau im Einzelnen:

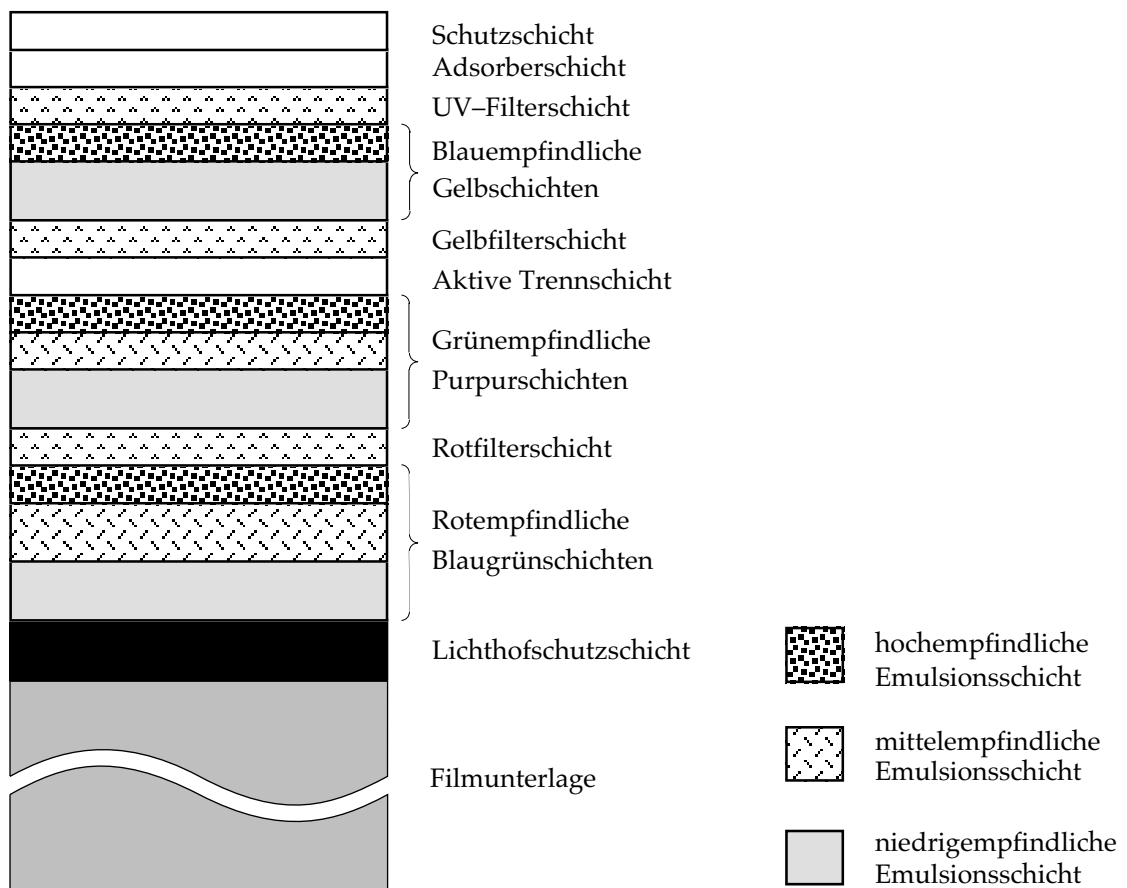
Die heutigen Farbfilme besitzen bis zu 18 verschiedene Schichten, wenn man Schutz-, Trenn-, und Filterschichten mitrechnet. Die Gesamtschichtdicke konnte dank neuer Giesstechniken (z.B. Kaskadenguss, Vorhangguss) und Fortschritte in der Emulsionstechnik häufig noch verringert werden, was wegen der verringerten Lichtstreuung der Bildschärfe zugutekommt. Emulsionsschichten, das heisst farbempfindliche Schichten mit Silberhalogenid-Kristallen und Farbkupplern, sind dabei nur maximal neun vorhanden, nämlich bis zu drei mal drei Schichtverbände unterschiedlicher Empfindlichkeit und damit auch Korngrößen für jeden Sensibilisierungs- und Farbstoffbereich. Dabei ist

zumindest eine obere hochempfindliche Teilschicht, welche die maximal erreichbare Empfindlichkeit bestimmt, und deren gröberes Farbkorn in den dunkleren Stellen des Positivs nicht stört, mit einer unteren mittelempfindlichen Teilschicht, welche die Detailwiedergabe in den bildwichtigen Bereichen bestimmt, kombiniert. Bei drei Teilschichten ist die mittlere mittelempfindlich und die unterste niedrigempfindlich.

### 6.2.2. Filmaufbau mit einer Doppel- und zwei Dreifachschichten:

**Beispiele.** Agfacolor Portrait 160 Professional; Fujichrome 50 und 100; alle Fujicolor Super G und HG Filme; Konica Color Super SR 200 und Super SR 400

Die einzelnen Schichtdicken liegen zwischen 1 und  $2\mu$  m.



Durch Schichtteilungen in hoch-, mittel- und niedrigempfindlich, wie sie im obigen Beispiel gezeigt werden, kann die Empfindlichkeit gesteigert, der Belichtungsspielraum erweitert und die Feinkörnigkeit insgesamt verbessert werden. Beim Kodachrome-Film und wenigen anderen Filmen (z.B. Agfachrome 1000 RS prof.) handelt es sich nach wie vor um Dreischichtenfilme.

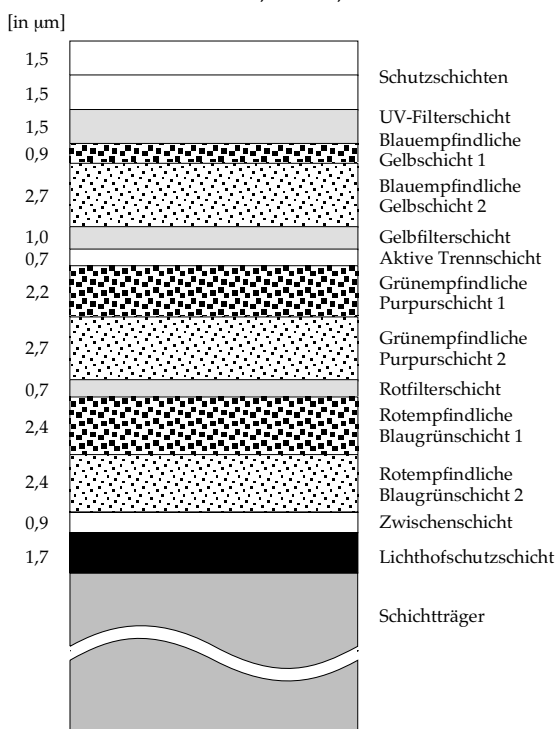
In den nachfolgend gezeigten Filmbeispielen (Seite 46; Agfachrome und Agfacolor) bestehen die Schichtträger (Filmunterlagen) aus Acetylzellulose. Ihre Stärken sind beim Kleinbildfilm  $130\mu\text{ m}$ , beim Rollfilm  $100\mu\text{ m}$  und beim Planfilm  $200\mu\text{ m}$ . Bei Roll- und Planfilmen wird auf der Rückseite eine gehärtete Gelatineschicht aufgebracht.

Gesamtdicke der Schichten (ohne Schichtträger):

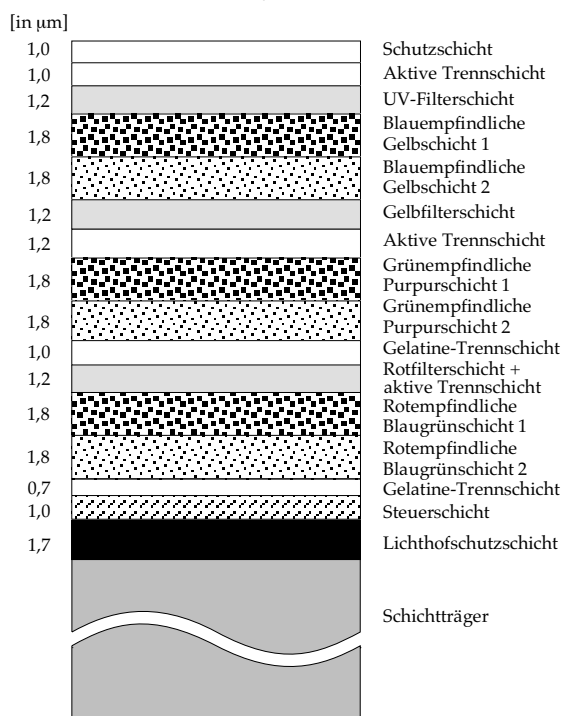
**Agfachrome 50 RS und 100 RS prof.	= $23\mu\text{ m}$
Agfachrome 1000 RS prof.	= $24\mu\text{ m}$
**Agfacolor XRS 100, 200 resp. 400 prof.	= 23 resp. $27\mu\text{ m}$
Agfacolor XRS 1000 prof.	= $30\mu\text{ m}$

Die mit \*\* bezeichneten Filme besitzen zusätzlich eine Rotfilter-Schicht zwischen den grün- und rotsensibilisierten Schichten. Diese Rotfilterschicht bewirkt eine strengere Rotsensibilisierung dieser Filme und damit eine reinere und brillantere Blau- und Grünwiedergabe. Ausserdem besitzen diese genannten Filme (inkl. Agfachrome 1000RS prof.) noch eine UV-Filterschicht.

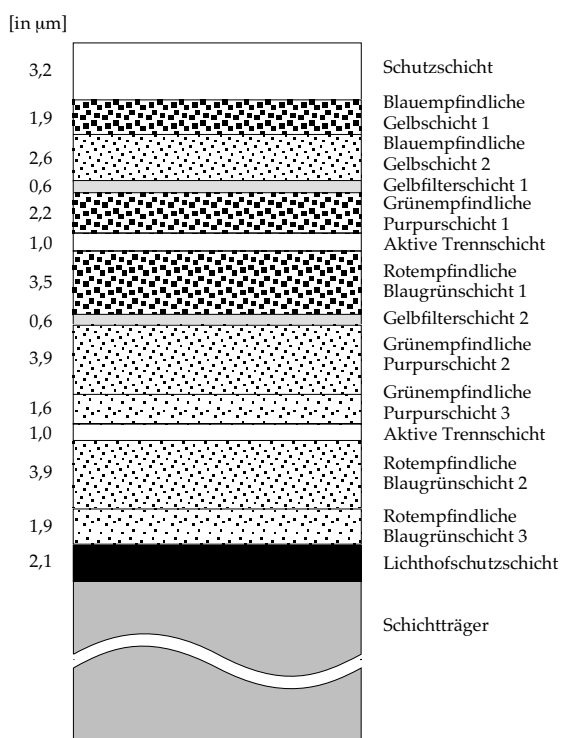
AGFACOLOR XRS 100, XRS 200, XRS 400 PROFESSIONAL



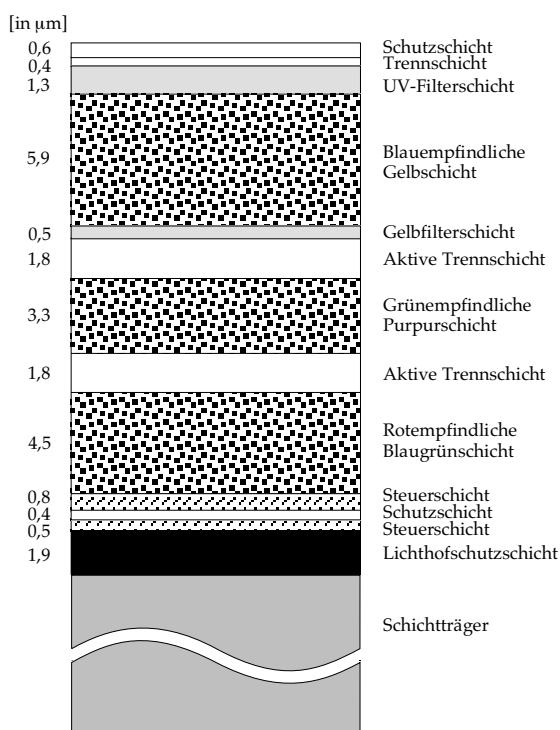
AGFACHROME 50 RS / 100 RS PROFESSIONAL



AGFACOLOR XRS 1000 PROFESSIONAL

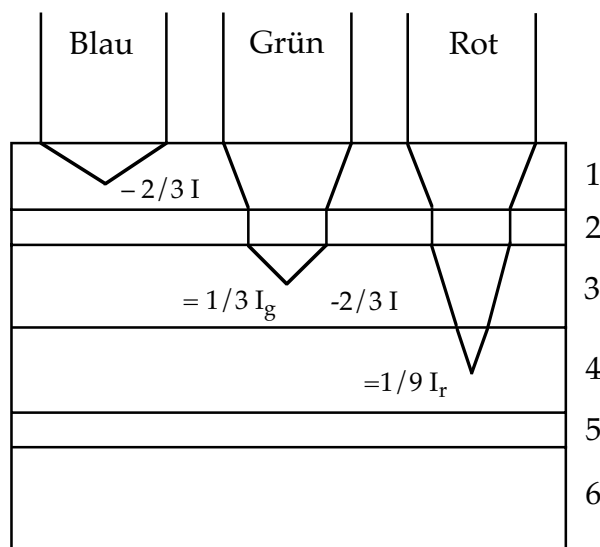


AGFACHROME 1000 RS PROFESSIONAL



### 6.3. Effektive Lichtempfindlichkeit von Emulsionsschichten:

Bei der Feststellung, ein Farbfilm enthalte drei verschieden farbempfindliche Emulsionsschichten wird oft zu wenig berücksichtigt, wie deren effektive Lichtempfindlichkeiten beschaffen sein müssen. Denn beim Passieren der obersten Emulsionsschicht (1 im folgenden Schema) erleiden die Grün- und Rotanteile nicht nur eine Streuung des Abbildungsstrahlengangs, sondern ebenso auch eine Intensitätsabschwächung. Für die Rot-Anteile kommt zusätzlich die Intensitätsreduktion in der zu passierenden grünempfindlichen Emulsion. Aufgrund von Vergleichen mit dünnem Material, z.B. Reproduktionsfilmen, ist festzustellen, dass die Intensität auf etwa  $1/3$  reduziert wird. Das bedeutet, dass die grünempfindliche Emulsion rund die dreifache Empfindlichkeit der obersten blauempfindlichen Emulsion haben muss. Für die rotregistrierende Emulsion kann eine nochmalige Reduktion auf  $1/3$  der Intensität angenommen werden, was im Endeffekt bedeutet, dass nur noch  $1/9$  des auf der Filmoberfläche ankommenden Rotanteils belichtend wirkt. Folglich muss die rotempfindliche Emulsion im Vergleich zur blauempfindlichen etwa die neunfache Empfindlichkeit aufweisen. Aus diesem Grunde kann ein Farbfilm, wenigstens nach den heutigen Aufbaumethoden, nie die Empfindlichkeit eines höchstempfindlichen SW-Filmes besitzen.

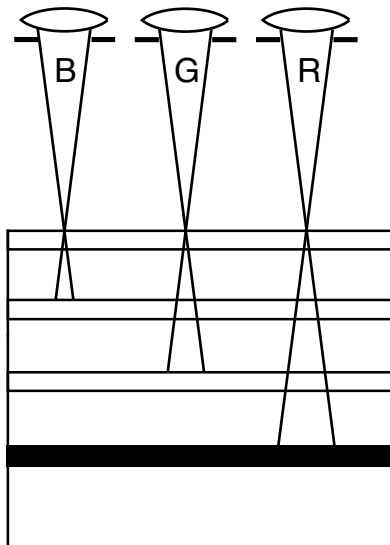


### 6.4. Einfluss des topographischen Aufbaus auf die Qualität der Abbildung:

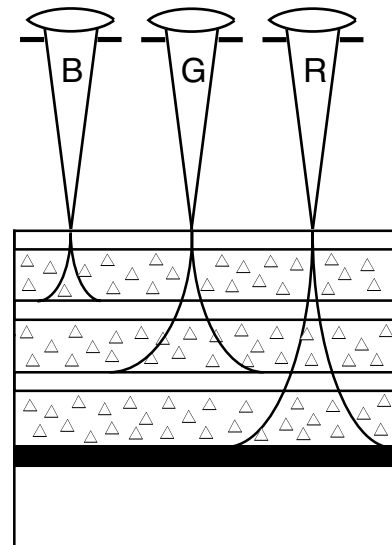
Da die zu registrierenden Grundfarbenanteile im Remissionslicht eines Motivs in unterschiedlichen Schichttiefen zur Wirkung gelangen, ergibt sich primär bereits ein reduziertes Auflösungsvermögen im Vergleich zum SW-Material. Da aber die Grün- und Rotanteile eine bzw. zwei Emulsionsschichten

durchdringen müssen, welche nicht transparent, sondern opak sind, ergibt sich durch Lichtstreuung an den AgBr-Körnern der Emulsionen eine zusätzliche Verschlechterung im Auflösungsvermögen des Films.

Das Auflösungsvermögen eines Farbfilms ist somit stets erheblich schlechter als jenes eines SW-Films. Diese Reduktion der Detailwiedergabe wird zudem gesteigert sichtbar, weil die Bildelemente in den dunkelsten Farben Cyan und Magenta deutlich unscharf in Erscheinung treten, während das schärfere Bild in der obersten Emulsionsschicht durch das hellwirkende Gelb wenig wahrgenommen wird.



Strahlengang bei idealtransparenten Emulsionen ohne Streuung



Strahlengang mit Streuung am AgBr-Korn

### 6.5. Technische und chemische Anforderungen an Farbkuppler:

Farbkuppler müssen eine ganze Reihe von Bedingungen erfüllen:

1. Die mit dem Entwickleroxidationsprodukt entstehenden Farben müssen dem System der subtraktiven Farben angehören.
2. Die entstehende Farbe muss möglichst komplementär zur Schichtempfindlichkeitsfarbe sein.
3. Die Kuppler müssen diffusionsfest sein.
4. Die Kuppler dürfen sich beim Lagern des unbelichteten Films nicht spontan zersetzen.
5. Die Kuppler dürfen die photographischen Eigenschaften der Silberbromidemulsion nicht verändern, d.h. keinen Einfluss ausüben auf Lichtempfindlichkeit und deren Stabilität, auf Gradation, Schleierfreiheit, Haltbarkeit der latenten Bilder und Entwickelbarkeit.
6. Die Kuppler dürfen durch vorausgehende photographische

Behandlungen nicht verändert werden.

7. Die Kupplungsgeschwindigkeit der drei verwendeten Farbbildner eines Films sollten möglichst gleich gross sein.
8. Die entstehenden Farbstoffe dürfen durch photographische Lösungen nicht verändert werden, vor allem nicht irreversibel.
9. Die resultierenden Farbstoffe sollten möglichst widerstandsfähig sein gegen UV, Licht, Wärme und Chemikalien, d.h. sie sollten optimale Echtheit besitzen.

Die Einhaltung dieser Bedingungen, besonders der unter 9. aufgeführten, ist sehr schwierig.

#### **6.6. DIR-Kuppler:**

Die von Kodak seit 1972 eingesetzten und später auch von anderen Herstellern eingeführten DIR-Kuppler (DIR = Developer Inhibitor Releasing) geben während der Entwicklung einen "Verzögerer" = Inhibitor frei, der von den stärker belichteten Bereichen in die Zonen geringerer Belichtung wandert, um dort den Entwicklungsvorgang zu bremsen. Dadurch kommt es zu einer schärferen Kantenbildung zwischen hellen und dunkeln Bildpartien mittels zusätzlicher Farbstoffbildung an den Abgrenzungen, was somit zur **Schärfesteigerung** führt. Der DIR-Kuppler, der selbst nicht der Farbstoffherzeugung dient, bringt durch eine wesentliche Verringerung der Farbstoffwölkchen eine **Erhöhung der Feinkörnigkeit**. Ausserdem ist der Inhibitor dazu fähig, senkrecht durch den Schichtverband zu diffundieren, um eine **Steigerung der Farbsättigung** durch Unterdrücken störender Nebenfarbdichten in der Nachbarschicht zu erzielen. Dabei wird die vorherrschende Farbe in ihrer Dichte erhöht.

Bei den Farbnegativfilmen hängen die DIR-Kuppler an den eigentlichen Farbkupplern, während beim Diafilm DIR-Verbindungen verwendet werden, die im Erstentwickler aktiv werden.

#### **6.7. Maskierende Farbkuppler in Farbnegativen:**

Alle heute verwendeten Farbnegativfilme sind maskiert. Der Zweck dieser Maskierung ist die Eliminierung der Nebenfarbdichten. Genauer gesagt, werden die Nebenfarbdichten durch die Masken zu einheitlichen ausfilterbaren Farbstichen komplettiert. Die Masken entstehen selbsttätig bei der Belichtung und Entwicklung des Farbnegativfilms. (Siehe v.a. im Kapitel Farbsensitometrie, S. 30ff)

## 6.8. Der Kodachrome – Film:

Auf der Grundlage der chromogenen Entwicklung erarbeiteten Mannes und Godowsky das Kodachrome–Verfahren, das erste photographische Verfahren mit einem Mehrschichtenfilm (1935; 16mm Kodachrome–Schmalfilm). In den drei unterschiedlich farbsensibilisierten schwarz-weiss Schichten sind aber **keine Kuppler** eingelagert. Dadurch wird die Schichtdicke erheblich dünner als bei übrigen Farbfilmen ( $8\text{-}10\ \mu\text{m}$  statt wie üblich ca.  $25\text{-}35\ \mu\text{m}$ ). Die Verarbeitung, die früher auf einem "**kontrollierten Diffusions-Bleichprozess**" beruhte (1935 – 1938), verläuft heute wie nachfolgend beschrieben. Zum Verständnis des Kodachrome Prozesses soll vorausgeschickt werden, dass bei allen chromogenen Prozessen für die grün- und die rotsensibilisierten Schichten beim Emulsionierungsprozess entsprechende spektrale Sensibilisierungs-Farbstoffe auf den Silberhalogenidkristallen **adsorbiert** werden müssen. Wenn solche Schichten in ein Verarbeitungsbad kommen, dann ist es meist so, dass die Sensibilisatoren von der Kornoberfläche **desorbieren** und in die Verarbeitungslösung gehen. Demgegenüber werden beim heutigen Kodachromefilm **diffusions- bzw. desorptionsechte Spektralsensibilisatoren** eingesetzt. Die spektral selektive Empfindlichkeit bleibt auch nach der Erstentwicklung erhalten.

Jede Schicht wird separat farbentwickelt:



Das Verarbeitungsschema (Kodachrome–Prozess K 14) sieht folgendermassen aus:

1. Bildmässige Belichtung
2. Schwarz-weiss Erstentwicklung
3. Erste diffuse Umkehrbelichtung der Cyanschicht (rotempfindliche Schicht) durch die Trägerseite mit **rotem Licht**.
4. Entwicklung des **Cyanbildes** in einem Farbentwickler, dem ein

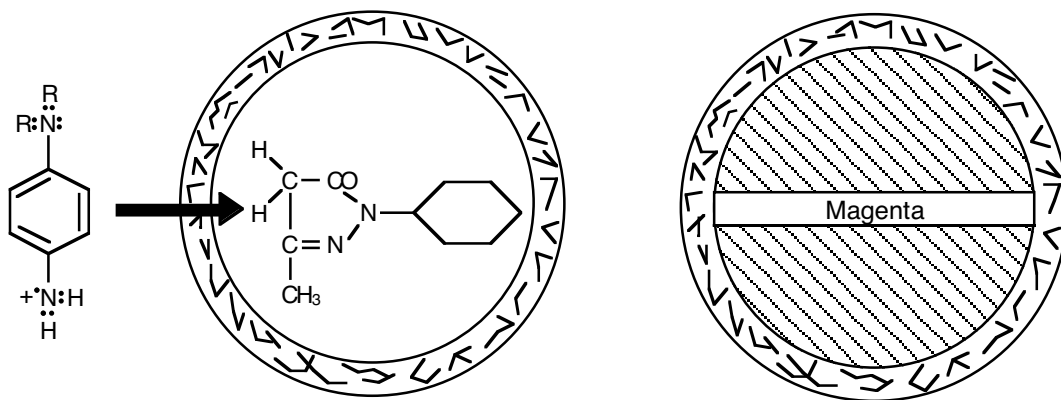
- Cyankuppler beigemischt ist.
5. Zweite Belichtung der blauempfindlichen Schicht von der Emulsionsseite her mit **blauem Licht**. Die noch immer vorhandene Gelbfilterschicht absorbiert das blaue Licht, welches die grünempfindliche Schicht belichten könnte.
  6. Entwicklung des **Gelbbildes** in einem Farbentwickler, dem ein Gelbkuppler zugemischt ist.
  7. Entwicklung des **Magentabildes** in einem **schleiernden** (genügend tiefes Reduktionspotential) Farbentwickler, dem ein Magentakuppler zugesetzt ist. (Dadurch wird eine weitere Belichtung mit grünem Licht überflüssig.)
  8. Stoppbad, Wässern
  9. Bleichbad: Das bei der SW- und Farbentwicklung entstandene Silber und die aus Silber bestehende Gelbfilterschicht wird aufoxidiert und wegen der Anwesenheit von Halogenionen zu Silberhalogenid konvertiert.
  10. Fixierbad. Die Silberhalogenide werden aufgelöst.
  11. Wässern. Trocknen.

Die komplizierte Entwicklungsweise scheint auf einen sehr lange dauernden Arbeitsprozess hinzuweisen. Da die Vorgänge aber bei höherer Temperatur (27° C) ablaufen und alle nötigen Wässerungen als sogenannte Sprühwässerungen (aus Düsen) erfolgen, dauert die ganze Entwicklung kaum länger als 30 Minuten.

Herausragendes Merkmal dieses Films ist die sehr gute Bildschärfe und seine gute Feinkörnigkeit. In Ausnahmefällen können aber die in der Gelatine zurückbleibenden Sensibilisatorfarbstoffe in den "Lichtern" störend in Erscheinung treten. Trotz der sehr umständlichen Entwicklung (Kodachrome-Prozess K14), die nur in den Kodak-Laboratorien durchgeführt werden kann, hat sich dieser Film nun über bald 60 Jahre im Verkaufsprogramm halten können!

Im zweiten Weltkrieg ergab sich bei der amerikanischen Armee die Notwendigkeit, Farbaufnahmen an Ort und Stelle entwickeln zu können. Kodachrome-Filme mussten stets nach Rochester zur Verarbeitung gesandt werden. Es musste ein Weg gefunden werden, die Agfa-Patente mit den diffusionsechten Kupplern zu umgehen. In der Folge schuf Kodak ein weiteres Farbfilmprinzip, das zwar im wesentlichen vom Agfacolor-Typus abgeleitet war, aber im Gegensatz dazu nicht Kuppler mit langkettigen Molekülen verwendete, sondern die Kuppler in geschützter Form in den Emulsionen aufweist. Diese Farbfilmvariante nennt man Typus mit eingebetteten Kupplern. Nach diesem Prinzip arbeiten die **Ektachrome-Filme**, welche ab 1946 auch für zivile Zwecke freigegeben wurden.

Die Idee war, die wasserlöslichen Kuppler in schwer wasserlösliche Trägerstoffe einzugiessen, um so die Kuppler gegen das "Ausbluten" zu schützen. Das Trägermaterial war z.B. der Triarylester der Phosphorsäure, Methylphthalat oder auch Dibutylphthalat. Die mit Kuppler versehenen, feinverteilten lipophilen Tröpfchen werden der Emulsion zugesetzt. Dies machte die Verwendung von Benzylalkohol im Farentwickler notwendig, ein Stoff, der in der Lage ist, diese Kunststofftröpfchen anzulösen, sodass die oxydierten Farentwicklermoleküle zu den eingeschlossenen Farbkupplern diffundieren konnten und dort den entsprechenden Farbstoff bilden konnten (hier im Beispiel Magenta). Aus dieser Methode resultierte eine geringere Auswirkung der Kuppler auf die Emulsion, eine bessere Lagerfähigkeit der Filme vor der Entwicklung und die Möglichkeit einer aggressiveren Behandlung bei der Verarbeitung.



Voraussetzung für den Einsatz solcher Kunststoffe in Photoschichten ist, dass deren Brechungsindex identisch ist mit dem einer getrockneten Gelatineschicht, da sonst eine lichtstreuende Schicht entsteht, welche die Bildschärfe stark negativ beeinflusst. Ein mit weisser Strahlung stark belichteter und verarbeiteter Farbumkehrfilm ist transparent und glasklar. Legt man ihn ins Wasser, dann quillt die Gelatine auf. Der Brechungsindex der Gelatine nimmt ab, während der Brechungsindex der Kunststofftröpfchen unverändert bleibt. Als logische Folge davon erscheint ein **nasser Film**, der nach dem Verfahren der geschützten Farbkuppler aufgebaut ist, **trübe**.

Nachdem in der Mitte der siebziger Jahre viele Firmen (auch AGFA) dieses Prinzip übernommen haben, gelten die gemachten Bemerkungen heute für praktisch alle Filmmaterialien.