

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 30054

Gevaert Photo-Producten N. V., Antwerpia

Kl. 57 b, 10
603c 4/00
57b, 1/00

Sposób otrzymywania fotografii wielobarwnej

Zgłoszono 12 lutego 1938

Udzielono 2 września 1941

Pierwszeństwo: 30 marca 1937 (Austria)

Wynalazek ma na celu ulepszenie sposobu otrzymywania fotografii wielobarwnej, opartego na wywoływaniu barw w każdej spośród oddzielnych warstw emulsji kilkowarstwowego materiału fotograficznego.

Proponowano już różne sposoby wytwarzania wielobarwnych obrazów przez wywoływanie barw w poszczególnych warstwach emulsji wielowarstwowego materiału fotograficznego.

Jeden z tych sposobów polega na tym, że do każdej warstwy emulsji wprowadza się inny składnik substancji zabarwiającej dający wraz z produktami utlenienia jednego i tego samego wywoływacza różne zabarwienia w każdej z poszczególnych

warstw. Sposób ten posiada tę zaletę, iż za pomocą jednego wywoływacza można wytworzyć we wszystkich warstwach emulsji odpowiednio zabarwione obrazy, z drugiej zaś strony ma on poważne wady, ponieważ wybór barwników jest bardzo ograniczony tym, że poszczególne barwy muszą być wytwarzane za pomocą produktów utlenienia jednego i tego samego wywoływacza; składniki barwnikowe, wprowadzone do emulsji, wywierają szkodliwy wpływ na trwałość emulsji, a wreszcie osadzanie składników barwnikowych w poszczególnych warstwach emulsji tak, aby nie przenikały one z jednej warstwy do drugiej, jest zagadnieniem technicznie trudnym do rozwiązania.

Inny sposób polega na tym, że każdą z

poszczególnych warstw wywołuje się z osobna za pomocą odpowiedniego wywoływacza, do którego dodaje się odpowiedniego składnika barwnikowego. Przy wykonywaniu tego sposobu stosuje się tak zwane rozrządzane wnikanie cieczy do warstw emulsji, leżących jedne nad drugimi. Odpowiednio do składu cieczy, których wnikanie pragnie się rozrządzać, dodaje się odpowiednich chemikaliów, które znacznie zmniejszają szybkość przenikania tych cieczy przez warstwy emulsji. W chwili, gdy ciecz przeniknęła aż do dna warstwy obrabianej, przerywa się działanie cieczy, tak iż można w ten sposób poddawać obróbce każdą warstwę z osobna.

W praktyce jednak zastosowanie rozrządzanego wnikania cieczy jest bardzo skomplikowane i wymaga bardzo dokładnego i trudnego kontrolowania. Również obróbka błony w ten sposób zajmuje bardzo dużo czasu, ponieważ błona musi być suszona przed każdą obróbką, podczas której wnikanie cieczy ma być rozrządzane.

Według wynalazku poszczególne warstwy emulsji materiału kilkowarstwowego wywołuje się również z osobna za pomocą odpowiedniego wywoływacza, do którego dodany jest odpowiedni składnik barwnikowy. Aby jednak umożliwić oddzielne wywoływanie poszczególnych warstw stosuje się zupełnie inny sposób pracy. Według wynalazku każdą z poszczególnych warstw światłoczułych, w których wytworzony już został obraz z haloidkiem srebra, naświetla się jeszcze raz z osobna, po czym wywołuje się ją, aż do powstania odpowiedniego zabarwienia, co uskutecznia się mianowicie przed drugim naświetleniem i wywołaniem warstwy następnej. Oddzielne powtórne naświetlania poszczególnych warstw przeprowadza się według sposobu, który można by nazwać sposobem rozrządzanego wnikania światła.

W razie naświetlania warstwy emulsji zwykłym światłem i następującego później

wywoływania okazuje się przy mikroskopowym badaniu przekroju warstwy, że (liczona w kierunku głębokości) granica pomiędzy strefą zawierającą srebro wywołane a strefą ze srebrem nie wywołanym, nie jest ostra, lecz że występuje pomiędzy nimi przejście stopniowe od strefy, w której zaczernienie emulsji osiągnęło swe maksimum, ku strefie, w której wcale nie ma srebra. Jeżeli doświadczenie to przeprowadza się na materiale kilkowarstwowym, którego warstwy poszczególne posiadają mniej więcej jednakową czułość i jednakowy stopień uczulenia na barwy, to w miarę wzrastającego naświetlania warstwy najniższe wykazują silniejsze zaczernienie, zanim warstwa najwyższa osiągnie swoje zaczernienie największe. W tym przypadku z przekroju mikroskopowego widać, że najwyżej położone ziarnka srebra dolnych warstw emulsji nadają się do wywoływania znacznie wcześniej, niż najniżej położone ziarnka srebra górnej warstwy emulsji. Tłumaczy się to tym, że najwyżej położone ziarnka srebra warstwy emulsji są zawsze znacznie bardziej czułe, niż najniższe ziarnka tej samej warstwy emulsji.

Zupełnie inaczej przebiega jednak to zjawisko, jeżeli do oświetlania warstwy emulsji zastosuje się, zamiast zwykłego światła, światło o tak dobranej długości fali, aby ulegało ono pochłonięciu o ile możliwości całkowitemu przy przechodzeniu przez warstwę emulsji. Jeżeli warstwę emulsji żelatynowej naświetla się np. promieniami pozafioletkowymi, które, jak wiadomo, są silnie pochłaniane przez żelatynę, to przy badaniu przekroju mikroskopowego materiału wywołanego okazuje się, że rozpatrywana w kierunku głębokości granica pomiędzy strefą całkowitego wywołania wszystkich ziarenek srebra a strefą, w której ziarnka te wcale nie uległy wywołaniu, jest bardzo ostra.

Ta powierzchnia graniczna jest tym ostrzejsza, im silniej pochłania-

ne są promienie przez warstwę emulsji. Odpowiednio do tego przy naświetlaniu promieniami pozafioletkowymi granica pomiędzy strefą najsilniejszego zaczerwienienia a strefą zupełnie nie zaczerwienioną jest, jeżeli błona była uprzednio kąpana w 5% roztworze tartrazyny, bardzo ostra. Zamiast promieni pozafioletkowych można by też oczywiście stosować do tego samego celu promienie o dowolnej długości fali, jeżeli do emulsji wprowadzi się przed naświetlaniem odpowiedni barwnik, który pochłania o ile możliwości całkowicie promienie o danej długości fali, lub też jeżeli samo spoiwo emulsji pochłania już te promienie. Ten sam wynik można uzyskać przy naświetlaniu np. niebieskim światłem, jeżeli emulsja przed naświetlaniem była zabarwiona na żółto.

Naświetlając więc błonę promieniami tak dobranymi, aby były one dostatecznie silnie pochłaniane przez emulsję, można przy odpowiednim dawkowaniu naświetlania regulować dowolnie głębokość wnikań światła do warstwy emulsji. Okazało się, że w odniesieniu do pewnego określonego natężenia naświetlania i pewnej określonej zdolności pochłaniania zastosowanych promieni przez naświetlaną nimi emulsję możliwość przenikania tych promieni przez warstwę emulsji jest ograniczona i nie zależy, przy odpowiednio długich czasach naświetlania, od długości tego czasu naświetlania.

Jeżeli naświetlanie promieniami, pochłanianymi dostatecznie silnie przez emulsję, stosuje się do materiału kilkowarstwowego, to przy odpowiednim dawkowaniu naświetlania można ograniczyć zdolność warstw światłoczułych do ulegania wywoływaniu do jednej lub kilku warstw. Daje się to skutecznie szczególnie łatwo przy naświetlaniu od tyłu, ponieważ, jak to już wyżej zaznaczono, górne ziarnka srebra każdej warstwy emulsji są bardziej wrażliwe na światło, niż ziarnka dolne.

Według wynalazku najpierw wytwarza się w poszczególnych warstwach materiału wielowarstwowego obrazy z haloidkiem srebra, po czym oświetla się z osobna najpierw jedną z zewnętrznych warstw emulsji, a więc warstwę górną lub dolną, promieniami pochłanianymi o ile możliwości całkowicie przez emulsję; następnie wywołuje się naświetloną w ten sposób warstwę emulsji za pomocą wywoływacza barw, wytwarzającego barwny obraz koloru żądanego i w końcu naświetla się z osobna w ten sam sposób warstwę emulsji, następującą z kolei po warstwie już wywołanej lub też drugą zewnętrzną warstwę emulsji, wywołując ją następnie odpowiednim wywoływaczem barwy; w ten sam sposób postępuje się z warstwami następnymi. Ostatnia warstwa może być oczywiście naświetlana światłem zwykłym, nie pochłanianym przez emulsję.

W celu lepszego objaśnienia sposobu według wynalazku podany jest poniżej opis zabiegów, za pomocą których uzyskuje się obraz o barwach naturalnych z zastosowaniem materiału trójwarstwowego. Jest jednak rzeczą oczywistą, że wynalazek nie ogranicza się do opisanego niżej sposobu pracy i że obejmuje on raczej wszystkie sposoby pracy, według których jedna lub kilka światłoczułych warstw materiału wielowarstwowego zostaje naświetlonych z osobna za pomocą promieni pochłanianych o ile możliwości całkowicie przez warstwę emulsji.

Trójwarstwowy materiał stosowany do wytwarzania obrazów w barwach naturalnych jest np. materiałem typu znanego. Na podłożu osadzone są następujące warstwy położone jedna na drugiej w podanym porządku: warstwa emulsji uczulona na czerwień, warstwa żelatyny, która może ewentualnie zawierać barwnik filtrujący dla żółtego koloru, w końcu — warstwa emulsji nie uczulona, a więc czuła jedynie na niebieskie promienie.

Żółty barwnik filtrujący może być do-

dany nie do dolnej warstwy żelatyny, lecz do najwyższej warstwy emulsji. Jakkolwiek warstwy żelatyny pomiędzy poszczególnymi emulsjami nie są niezbędne, to jednak ich obecność jest pożyteczna. Dają one znaczne korzyści, ponieważ przy naświetlaniu światłoczułych warstw z osobna umożliwiają stosowanie silniejszego naświetlania, a przeto też i dostosowywanie się do pewnych różnic wzajemnych pomiędzy warstwami poszczególnymi (różnic grubości).

Materiał trójwarstwowy naświetla się w zwykłej ciemni aparatu fotograficznego lub kinematograficznego. Naświetlanie powoduje powstanie obrazu utajonego, przy czym niebieskie promienie wytwarzają go w górnej, zielone promienie — w środkowej, czerwone zaś promienie — w dolnej warstwie światłoczułej. Po ukończeniu naświetlania w ciemni materiał trójwarstwowy wywołuje się w zwykłym wywoływaczu i następnie utrzuca się. W ten sposób po-

wstają trzy obrazy, każdy w innej warstwie emulsji. Srebro, wywołane w trzech warstwach, przekształca się teraz z powrotem za pomocą jednego ze znanych sposobów na światłoczuły haloidek srebra, po czym wywołuje się oddzielnie obrazy z haloidekiem srebra w poszczególnych warstwach w celu wytworzenia obrazów w różnych barwach. Postępuje się przy tym w ten sposób, że np. dolną warstwę emulsji oświetla się od tyłu błony światłem pozafioletkowym, przy czym natężenie i czas trwania tego naświetlania dawkuje się tak, aby cała warstwa była zupełnie przygotowana do wywoływania, podczas gdy dwie pozostałe warstwy pozostają jeszcze w stanie nie nadającym się do wywoływania.

Naświetlony w ten sposób materiał wywołuje się następnie za pomocą wywoływacza, wywołującego obraz z haloidekiem srebra w warstwie dolnej i dającego tu niebieskozielony obraz. Nadaje się do tego np. wywoływacz o składzie następującym.

Dwumetylo - p - fenylenodwuaminy	0,70 g
Krystalicznego siarczynu sodu	10,00 „
Bezwodnego węglanu sodu	20,00 „
Wody	1000,00 cm ³
α - naftolu	0,80 g
Alkoholu metylowego	100,00 cm ³

Po wywołaniu błony i po przemyciu jej kąpie się ją w ciągu dwóch minut w roztworze tartrazyny. Następnie górną warstwę emulsji oświetla się z góry światłem pozafioletkowym. Natężenie naświetlania oraz stężenie roztworu tartrazyny reguluje się tak, aby światło przenikało tylko przez

górną warstwę emulsji, którą z kolei przygotowuje się całkowicie do wywoływania. Po tym naświetlaniu materiał wywołuje się w wywoływaczu barwy, który wywołuje obraz z haloidekiem srebra w górnej warstwie, dając żółty obraz. Do tego nadaje się np. wywoływacz o składzie następującym.

Dwumetylo - p - fenylenodwuaminy	0,80 g
Krystalicznego siarczynu sodu	10,00 „
Bezwodnego węglanu sodu	20,00 „
Wody	1000,00 cm ³
Anilidu kwasu acetoctowego	0,80 g
Alkoholu izopropylowego	100,00 cm ³

Po wywołaniu błony wystawia się ją na światło białe i prześwietla całkowicie, wskutek czego haloidek srebra przechodzi w stan, w którym nadaje się do wywołania również i warstwie środkowej; po tym

naświetleniu materiał wywołuje się w wywoływaczu, wywołującym haloidek srebra w warstwie środkowej i dającym obraz koloru magenta. Do tego celu nadaje się np. wywoływacz o składzie następującym.

Dwumetylo - p - fenylenodwuaminy	0,70 g
Krystalicznego siarczyny sodu	10,00 „
Bezwodnego węglanu sodu	20,00 „
Wody	1000,00 cm ³
Cyjanku p - nitrobenzylu	0,80 g
Acetonu	30,00 cm ³
Alkoholu izopropylowego	70,00 cm ³

Po utworzeniu w ten sposób potrzebnego obrazu barwnego w każdej warstwie emulsji srebro metaliczne usuwa się z materiału np. za pomocą osłabiacza Farmera. Otrzymuje się w ten sposób negatyw barwny, przy czym poszczególne obrazy składają się wyłącznie z zabarwionej żelatyny. Jeżeli taką błonę z obrazami ujemnymi skopiuje się na materiale trójwarstwowym tego samego rodzaju i jeżeli materiał ten podda się następnie obróbce według opisanego wyżej sposobu, to otrzymuje się w końcu barwny pozytyw o kolorach naturalnych.

Opisany wyżej sposób pracy może być oczywiście zmieniany w szczegółach bardzo różnorodnie. Na przykład po naświetleniu i wywołaniu dolnej warstwy można usunąć z tej warstwy srebro zredukowane i zabarwić następnie materiał trójwarstwowy rozproszonym żółtym kolorem przez kąpanie w 5%-owym roztworze tartrazyny. Obrobiony w ten sposób materiał można następnie naświetlać od strony tylnej, np. ciemnoniebieskim światłem nie pochłanianym wprawdzie przez obraz barwny w dolnej warstwie, ale pochłanianym przez żółty barwnik wprowadzony do materiału wskutek kąpania go w roztworze tartrazyny. Czas naświetlania można regulować tak, aby światło przeniknęło całkowicie przez warstwę środkową i przygotowało ją w ten

sposób do wywołania nie wywierając jednak takiegoż wpływu na górną warstwę. Obraz z haloidekiem srebra, który powstał w warstwie środkowej, można następnie wywoływać za pomocą podanego wyżej wywoływacza wytwarzającego obraz koloru magenta, po czym materiał naświetla się światłem białym i obraz z haloidekiem srebra w górnej warstwie wywołuje się za pomocą podanego wyżej wywoływacza dającego żółty obraz. Jeżeli pragnie się osiągnąć rozproszone zabarwienie poszczególnych warstw materiału wielowarstwowego, to najlepiej skutecznie to za pomocą barwnika o stężeniu dobranym odpowiednio do barwnika i do rodzaju promieni tak, aby naświetlenie było ograniczone dla zastosowanego przy tym natężenia do tej warstwy, która właśnie podlega obróbce, i to niezależnie od czasu trwania naświetlania, jeżeli czas ten jest dostatecznie długi.

Zamiast wywoływać materiał, wystawiany na działanie światła w aparacie fotograficznym, wytwarzając przy tym obraz ujemny, można też materiał ten wywoływać tak, aby powstał bezpośrednio pozytyw, co skutecznia się według znanego sposobu odwracania. W tym celu materiał wywołuje się najpierw po naświetleniu go w aparacie, po czym zredukowane srebro usuwa się z materiału, np. za pomocą kwaśnego roztworu nadmanganianu potasu.

Wskutek tego w każdej warstwie powstaje dodatni obraz z haloidkiem srebra. Każdy z tych obrazów można następnie wywoływać w opisany wyżej sposób, wytwarzając obraz o potrzebnym zabarwieniu, tak iż po usunięciu srebra zredukowanego podczas wywoływania barw pozostaje w końcu pozytyw o barwach naturalnych.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e .

1. Sposób otrzymywania fotografii wielobarwnej w każdej oddzielnie warstwie emulsji wielowarstwowego materiału fotograficznego, znamienny tym, że po wytworzeniu we wszystkich warstwach w znany sposób obrazów z haloidkiem srebra naświetla się kolejno poszczególne warstwy promieniami, pochłanianymi o ile możliwości całkowicie przez daną warstwę, po czym wywołuje się je za pomocą odpowiedniego wywoływacza tak, aby otrzymać obraz barwy pożądanej, przy czym wywoływanie to uskutecznia się przed naświetlaniem następnej warstwy światłoczułej materiału wielowarstwowego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do oddzielnego naświetlania po-

szczególnych warstw światłoczułych stosuje się promienie pochłaniane przez samo spoiwo emulsji, np. w przypadku stosowania warstw emulsji w żelatynie — promienie pozafioletkowe.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że przed oddzielnym naświetlaniem poszczególnych warstw emulsji materiału wielowarstwowego warstwy te zabarwia się z rozproszeniem barwnikiem pochłaniającym promienie zastosowane do naświetlania osobnego, przy czym np. w przypadku zastosowania niebieskich promieni do oddzielnego naświetlania warstwy emulsji zabarwia się ją z rozproszeniem żółtym barwnikiem.

4. Sposób według zastrz. 1 i 3, znamienny tym, że poszczególne warstwy materiału wielowarstwowego zabarwia się z rozproszeniem barwnikiem o stężeniu dostatecznym do pochłaniania promieni zastosowanych do naświetlania.

G e v a e r t
P h o t o - P r o d u c t e n N . V .
Zastępca: M. Skrzypkowski
rzecznik patentowy