



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

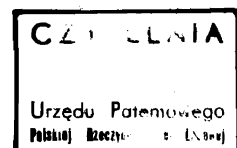
Int. Cl.³ G03C 1/32

Zgłoszono: 18.09.79 (P. 218382)

Pierwszeństwo: 19.09.78 Niemiecka Republika
Demokratyczna

Zgłoszenie ogłoszono: 03.11.80

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1983



Twórca wynalazku: —

Uprawniony z patentu tymczasowego: VEB Filmfabrik Wolfen,
Wolfen (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób matowania materiałów fotograficznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób matowania materiałów fotograficznych.

Znane jest matowanie powierzchni warstw fotograficznych przez dodanie pigmentów nieorganicznych, organicznych albo polimerów syntetycznych. W ten sposób uzyskuje się szorstkość powierzchniową, która zapewnia dobrą przydatność do retuszu oraz powstrzymuje powstawanie pierścieni Newton'a w procesie kopiowania. Pożądaną jest dobór takiej substancji matującej, która jest fotograficznie nieczynna i ma współczynnik załamania, który dorównuje współczynnikowi załamania suchej żelatyny, aby uniknąć zjawiska zmętnienia oraz strat ostrości spowodowanych przez światło rozproszone. Ponadto matowane powierzchnie powinny mieć niewielką ścieralność i być odporne na odciski palców.

W opisie patentowym RFN nr 1 547 639 zaproponowano dodawanie bezpostaciowego kwasu krzemowego jako środka matującego. Ma on jednak tę wadę, że w wyższej temperaturze ma skłonność do skupiania się a tym samym jest trudny do sączenia. Niezadowolające działanie wykazują również sole metali ziem alkalicznych, jak opisano w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 823 136. Mają one zbyt dużą gęstość i zbyt silną zdolność krycia, co powoduje pogorszenie właściwości fotograficznych. Inny znany z opisu patentowego NRD nr 35 234 sposób matowania polega na dodawaniu wosku. Z opisu patentowego RFN nr 2 522 692 znane jest dodawanie utwardzonej żelatyny. Stosuje się również dodawanie pochodnych celulozy według niemieckiego opisu patentowego nr 725 698 albo dyspersji opartych na polimerach syntetycznych.

Te znane sposoby mają jednakże szereg wad. Tak np. warstwy matowane za pomocą wosku mają niezadowalającą szorstkość, ponieważ воск zostaje częściowo stracony w procesie suszenia.

Skrobia, pochodne celulozy i utwardzone żelatyny są bardzo trudno osiągalne w żądanym zakresie wielkości ziarna i tracą częściowo działanie matujące przy wysokiej wilgotności. Syntetyczne dyspersje polimerów mają tę zaletę, że efekt matowania nie zostaje pomniejszony przez szybkie osadzanie podczas rozlewania.

Znane są z opisu patentowego Wielkiej Brytanii nr 645 954 oraz z opisu patentowego Belgii nr 643 174 i RFN nr 2 628 643 dyspersje oparte na kopolimerach styrenu i polimetakrylanu.

za pomocą żywic polistyrenowych można jednak wytwarzać tylko bardzo trudno stabilne dyspersje o jednolitym rozdziale cząstek.

Ponieważ polistyren tak samo jak polimetakrylan różni się znacznie pod względem współczynnika załamania od żelatyny, matowane za pomocą tych dyspersji materiały fotograficzne wykazują zwiększone zmętnienie i straty ostrości. Wytwarzanie takich dyspersji wymaga ponadto znacznych nakładów i daje się tylko z trudem odtwarzać.

Dalszą wadą wielu środków matujących jest to, że nie mają one żądanej postaci kulistej.

Celem wynalazku jest ulepszony sposób matowania materiałów fotograficznych, który pozwala na bardziej równomierne matowanie, przy czym zjawiska zmętnienia i światło rozproszone powinny być maksymalnie wyeliminowane przez środek matujący, a środek matujący powinien być wytwarzany bez dużego nakładu i w sposób odtwarzalny.

Zadaniem wynalazku jest usunięcie wad znanych sposobów, takich jak, np. zwiększone zmętnienie i straty ostrości wskutek niekorzystnego współczynnika załamania środka matującego, niedostateczna stabilność podczas procesu wylewania i niedostateczne zmatowienie albo zakłócenia przy wylewaniu z powodu niekorzystnego rozdziału cząstek, przez zastosowanie nowych dyspersji polimerów do matowania materiałów fotograficznych.

Według wynalazku zadanie to rozwiązano w ten sposób, że jako środek matujący stosuje się dyspersję polichlorku winylu albo kopolimerów chlorku winylu, otrzymaną przez polimeryzację mikrozwiesinową albo polimeryzację zasiewną, w stężeniu 5–50% wagowych, korzystnie 7,5–20% wagowych, w odnienieniu do ciężaru suchego środka wiążącego matowanej warstwy.

Te dyspersje polimerowe mają wąski rozdział wielkości cząstek. Można je wytwarzać w wielkości 0,1–5 μm według opisu patentowego RFN nr 1 301 529 albo opisu patentowego Wielkiej Brytanii nr 978 875 (polimeryzacja mikrozwiesinowa) albo opisu patentowego RFN nr 2 054 108 (polimeryzacja zasiewna).

Dyspersje polimerowe stosowane według wynalazku mają skłonności w fazie wodnej bez dodatkowych koloidów ochronnych do sedymentacji bez aglomeracji. Przez dodanie 20–500% wagowych koloidu ochronnego, korzystnie 100–200% wagowych żelatyny, w odniesieniu do polimeru, można otrzymać bardzo stabilne dyspersje. Według wynalazku można je stosować bez uprzedniego zestalania w postaci ciekłej jako dyspersję matującą. Możliwe jest jednak również po dodaniu roztworu żelatyny pozostawienie dyspersji do zestalania i składowanie żeli. Nawet po wielomiesięcznym składowaniu w temperaturze 278 K nie występuje żadna zmiana wielkości cząstek i rozdziału wielkości cząstek. Żele dają się dobrze roztopiać i rozcieńczać wodą albo roztworem żelatyny. Możliwe jest również suszenie żeli. W celu uzyskania szybkiego ponownego zdyspergowania korzystne jest granulowanie ich po albo podczas suszenia. Sposobem według wynalazku można matować warstwy halogenku srebra, warstwy ochronne, warstwy filtracyjne jak również warstwy NC („non-curling”, przeciwzwojowe).

Nowy sposób matowania odznacza się tym, że stosowane dyspersje matujące można wytwarzać w prosty sposób bez zastosowania szybkoobrotowych urządzeń dyspergujących w żądanej wielkości cząstek i wąskim rozdziale wielkości cząstek. Dzięki temu przy wielkościach cząstek 0,1–5 μm nawet przy niewielkim stężeniu środka matującego osiąga się w pełni skuteczne nadawanie szorstkości.

Ponieważ współczynnik załamania polimerów chlorku winylu wynoszący 1,538 odpowiada prawie współczynnikowi żelatyny, unika się zjawisk zmętnienia i strat ostrości.

Cząstki są w postaci dyspersji bardzo stabilne w odniesieniu do aglomeracji jak również stabilne w odniesieniu do średnicy także przy wysokiej wilgotności. Po stabilizowaniu za pomocą żelatyny i wysuszone po zestaleniu mogą być składowane bez dodatkowego chłodzenia w ciągu dużych okresów czasu i w miarę potrzeby ponownie dyspergowane w wodzie albo w wodnym roztworze koloidu ochronnego. Sposób według wynalazku daje możliwość wytwarzania szczególnie drobnoziarnistych matowanych warstw żelatynowych.

Przykłady wykonania.

Przykład I. Wytwarzanie dyspersji matującej. Dyspersja matująca A. W 14 litrach wody poddaje się spęcznieniu i stapianiu 1 kg żelatyny. Do tego dodaje się w temperaturze 318 K 2 kg polimetylometakrylanu, rozpuszczonego w 11,4 litrach chlorku metylenu, i dysperguje za pomocą wysokoobrotowego mieszadła. Po zakończeniu dyspergowania usuwa się chlorek metylenu i dyspersja zestala się w temperaturze 283 K. Przeciętna średnica cząstek polimeru wynosi 0,478 μm . Współczynnik załamania cząstek polimeru wynosi 1,492.

Dyspersja matująca B. W 9,5 litrach wody spęcznie się i stapia 1 kg żelatyny. Do tego w temperaturze 328 K przy konwencjonalnym niskoobrotowym mieszaniu dodaje się 6,45 kg 31% wagowo dyspersji polichlorku winylu, wytworzonej przez polimeryzację mikrozwiesinową, o przeciętnej średnicy cząstek 0,481 μm . Po zakończeniu dodawania mieszanina zestala się w temperaturze 283 K. Współczynnik załamania cząstek polimeru wynosi 1,538.

Dyspersja matująca C–E. Dyspersje matujące C do E wytwarza się analogicznie jak dyspersję matującą B, przy czym stosuje się dyspersje polichlorku winylu o różnej wielkości cząstek.

Dyspersja matująca	Przeciętna średnica cząstek
C	0,789 μm
D	0,948 μm
E	1,312 μm

Żelatyna matująca. 10 litrów dyspersji matującej B wylewa się do formy i zestala w temperaturze 283 K. Otrzymany żel przecina się na kostki o wielkości około 2 cm³ i suszy na powietrzu w ciągu 48 godzin w temperaturze 308 K. Następnie rozdrabnia się go ponownie za pomocą urządzenia do granulowania. Otrzymuje się lekko mętny granulát, który w następującym przykładzie określony jest jako żelatyna matująca.

Przykład II. W 100 litrach 2%, wodnego roztworu żelatyny rozpuszcza się w temperaturze 313 K 1,2 kg zawiesiny matującej A. Tę dyspersję wylewa się jako warstwę ochronną na warstwę emulsji chlorowcosrebrnej.

Wysuszona warstwa ochronna nadaje się dobrze do retuszu, ma wysokość nierówności 1,1 μm i wykazuje przykopiowaniu niewiele pierścieni Newton'a.

Przykład III. Powtarza się sposób postępowania z przykładu II, przy czym stosuje się 1,2 kg dyspersji matującej B.

Wysuszona warstwa ochronna ma następujące parametry:

Przydatność do retuszu: bardzo dobra
Wysokość nierówności: 1,2 μm
Pierścienie Newton'a: brak

Przykład IV. Powtarza się sposób postępowania z przykładu II, przy czym stosuje się 4,8 kg dyspersji matującej A i B.

Wysuszone warstwy ochronne mają następujące parametry:

Dyspersja matująca	A	B
Przydatność do retuszu:	bardzo dobra	bardzo dobra
Wysokość nierówności:	1,6	1,7
Pierścienie Newton'a:	brak	brak

Materiał z warstwą ochronną na bazie dyspersji matującej A był mętny i wykazywał bardzo silne straty ostrości.

Przykład V-VII. Powtarza się sposób postępowania z przykładu II, przy czym stosuje się 4,8 kg dyspersji matującej C, D, E.

Wysuszone warstwy ochronne mają następujące parametry:

Dyspersja matująca	C	D	E
Przydatność do retuszu:	bardzo dobra	bardzo dobra	bardzo dobra
Wysokość nierówności:	2,8	3,1	3,0-3,2
Pierścienie Newton'a:	brak	brak	brak

Przykład VIII. Powtarza się sposób postępowania z przykładu II, przy czym poddaje się spęcznianiu w 100 litrach 1,5% roztworu żelatyny 0,45 kg żelatyny matującej w temperaturze 313 K w ciągu 20 minut i następnie mieszając dysperguje się ponownie.

Wysuszona warstwa ochronna ma następujące parametry:

Przydatność do retuszu: bardzo dobra
Wysokość nierówności: 1,4 μm
Pierścienie Newton'a: brak

Przykład IX. Na barwnym materiale wielowarstwowym, którego zielonoczuła warstwa emulsyjna chlorowcosrebrnego komponenta barwnego zawiera stabilizator, środek utwardzający, środek powierzchniowo-czynny, purpurowy składnik sprzęgania Z 169 (Bios Final Rep. 721, 21, 1946) oraz znane dodatki, wylewa się warstwę ochronną odpowiednio do przykładu III. Matowanie za pomocą dyspersji matującej B nie powoduje pogorszenia właściwości fotograficznych. Podczas składowania przy wilgotności względnej wynoszącej 90% nie obserwuje się żadnej skłonności do sklejanía warstwy tylnej z warstwą ochronną.

Materiał porównawczy bez dyspersji B w warstwie ochronnej wykazuje natomiast znaczną skłonność do sklejanía, która przy obciążeniu mechanicznym prowadzi do uszkodzenia warstwy tylnej i warstwy ochronnej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób matowania materiałów fotograficznych, zwłaszcza warstw halogenku srebra, warstw ochronnych albo warstw przeciwzwojowych, polegający na działaniu dyspersją polimerów, **znamienny tym**, że stosuje się dyspersję opartą na polichloroku winylu albo kopolimerach chlorku winylu, otrzymaną przez polimeryzację mikrozawiesinową albo polimeryzację zasiewną, w stężeniu 5-50% wagowych, korzystnie 7,5-20% wagowych, w odniesieniu do ciężaru suchego środka wiążącego matowej warstwy.

