



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

261 451

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 12 10 84

(21) PV 7799-84

(51) Int. Cl.⁴

G 03 C 1/10,
G 03 C 1/34

(40) Zveřejněno

(45) Vydáno 2.1.1990

(75)

Autor vynálezu

DOSTÁL JOSEF ing., TĚCHLOVICE,

VÍT VÁCLAV ing., SENDRAŽICE,

ARIENT JOSEF dr. ing. DrSc., PARDUBICE

(54)

Extremně citlivý fotografický negativní
materiál s teplým tónem obrazu

Řešení se týká extrémně citlivého fotografického negativního materiálu s teplým tónem obrazu, který je vyznačen tím, že obsahuje minimálně dvě různě citlivé halogenstříbrné emulzní vrstvy, přičemž každá z těchto vrstev obsahuje směs minimálně 2 vodonerozpustných barvotvorných komponent, uložených ve vrstvách v dispergované formě a každá vrstva obsahuje polyvinylpyrrolidon v množství 0,01 - 0,2 hmotnostních dílů na jeden hmotnostní díl směsi barvotvorných složek. Polyvinylpyrrolidon je použit za účelem snížení barevného závoje.

Vynález se týká extrémně citlivého fotografického negativního materiálu s teplým tónem obrazu, který je určen ke kopírování na černobílý pozitivní materiál.

U běžného černobílého fotografického negativního materiálu je vyvolaný obraz tvořen stříbrem, které je prakticky neutrálně šedé. Kvalita získaných pozitivů závisí na strmosti, rozlišovací schopnosti a zrnitosti negativního materiálu. Zrnitost negativního materiálu je závislá na velikosti částecek vyvolaného stříbra. Ta zase závisí na velikosti zrna halogenidu stříbrného. Citlivost halogenstříbrné disperze na velikosti zrna halogenidu stříbrného závisí také a platí, že čím větší je zrno halogenidu stříbrného, tím větší je i citlivost. U zrnitosti platí vztah opačný. Zrnitost negativního materiálu a jeho citlivost jsou tedy v základním rozporu.

Expoziční pružnost černobílého negativního materiálu je dána délkou a strmostí charakteristické křivky, tedy hodnotou maximální optické hustoty při normované strmosti. Se zvyšující se velikostí mikrokryсталů v disperzi halogenidu stříbrného klesá jejich počet na jednotku plochy materiálu při shodném obsahu stříbra. Tím se zmenší i počet částic vyvolaného stříbra a tedy i maximální optická hustota. Zvýšení maximální optické hustoty lze dosáhnout zvýšením obsahu stříbra na plochu, ale jen do dosažení normované strmosti, neboť se současně zvyšuje i strmost. Z uvedeného vyplývá, že i vysoká expoziční pružnost je v protikladu k vysoké citlivosti.

Vztahy mezi vysokou citlivostí, zrnitostí a expoziční pružností lze částečně změnit využitím vlastností barevných materiálů pro získání černobílého obrazu. Maximální optická hustota u barevného materiálu není tak závislá na velikosti mikrokryсталu halogenidu stříbrného, ale spíše na velikosti částic vzniklého barviva, tedy u vodонераzpustných složek na velikosti částecek emulgovaného roztoku složek. Strmost a zrnitost u barevného materiálu lze regulovat použitím DIR (Development Inhibitor Releasing) složek. Tyto složky uvolňují během chromogenního vyvolávání inhibitor, který zpomaluje další vyvolávání. Tím je mikrokryстал halogenidu stříbrného vyvolán pouze zčásti, což snižuje zrnitost a strmost obrazu. Tím je umožněno použít vyšší obsah stříbra na plochu a tedy dosáhnout vysoké citlivosti při snížené zrnitosti a zvýšené expoziční pružnosti.

Jsou známy fotografické materiály, které využívají vlastností barevných materiálů k získání černobílého obrazu. To přináší už výše uvedené výhody, ale i řadu dalších problémů, z nichž největší je odstranění barevného závoje.

V patentovém spisu EP 25 775 jsou popsány materiály, které obsahují v halogenstříbrných vrstvách vodonerozpustné barvotvorné složky, převážně však žlutou barvotvornou složku. Vychází se z toho, že černobílé fotografické pozitivní materiály jsou citlivé na modré světlo a tedy pro vytvoření monochromatického materiálu stačí pouze žlutá složka. Pro snížení kontrastu a zrnitosti je zde využito DIR komponent. Purpurová a azurová barvotvorná složka slouží ke zvýraznění vizuelního kontrastu při zaostřování. Pro snížení barevného závoje je zde využíváno vysoce reaktivních azurových složek.

V patentovém spisu EP 45 427 jsou rovněž popsány fotografické materiály, kde je obraz po vyvolání tvořen kombinací tří barviv. Výsledkem je pak černý nebo tmavě šedý obraz, spektrálně podobný vyvolanému stříbru. Pro snížení barevného závoje jsou využívány vodorozpustné reaktivní žluté složky. Ty však způsobují pokles citlivosti.

I v dalších patentových spisech, např. GB 490 517, GB 492 518 jsou popsány materiály, kde základ obrazu je tvořen barvivy. Není zde však odstraněn problém závoje a zrnitosti.

Z uvedených charakteristik známých materiálů, jejichž obraz je tvořen barvivy, vyplývají jejich určité výhody proti klasickým materiálům. Mají však nevýhodu v tom, že nemohou dosáhnout extrémně vysokých citlivostí, protože buď mají vysoký barevný závoj, nebo jsou k jeho odstranění použity různé vysoce reaktivní barvotvorné složky, které snižují výslednou citlivost v důsledku toho, že konkurují základní žluté složce při vyvolávání.

Tyto nevýhody jsou odstraněny u materiálů dle vynálezu, které mají proti stávajícím materiálům extrémně vysokou citlivost a expoziční pružnost a dobré mikrosenzitometrické charakteristiky.

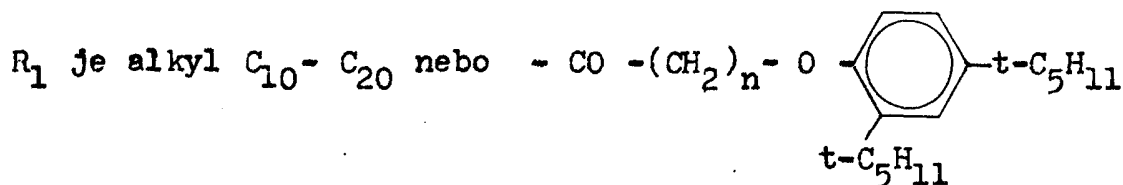
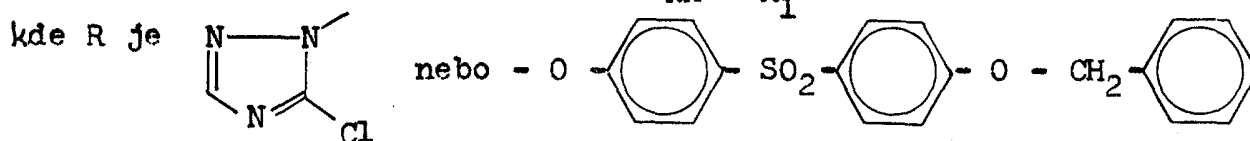
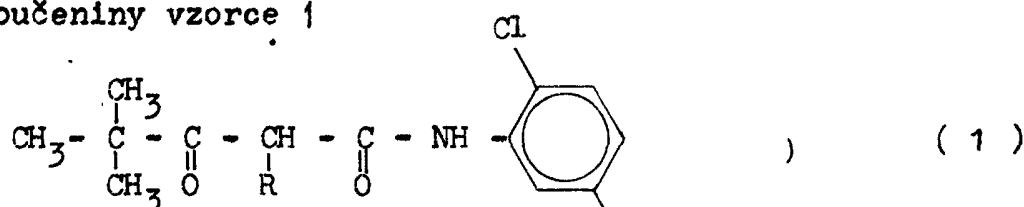
Základem vynálezu je extrémně citlivý fotografický negativní materiál s teplým tónem obrazu, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje minimálně dvě různě citlivé halogenstříbrné vrstvy, přičemž každá z těchto vrstev obsahuje směs minimálně tří vodonerozpustných barvotvorných komponent, uložených

ve vrstvách v dispergované formě a každá vrstva obsahuje polyvinylpyrrolidon v množství 0,01 - 0,2 hmotnostních dílů na jeden hmotnostní díl směsi barvotvorných složek. Polyvinylpyrrolidon je použit pro snížení barevného závoje.

Základem první, méněcitlivé vrstvy je míchaná chloro-bromo-jodostříbrná disperze o střední velikosti mikrokryсталů 0,2-0,7 μm . Vrstva dále obsahuje směs žluté, purpurové a azurové barvotvorné složky v dispergované formě.

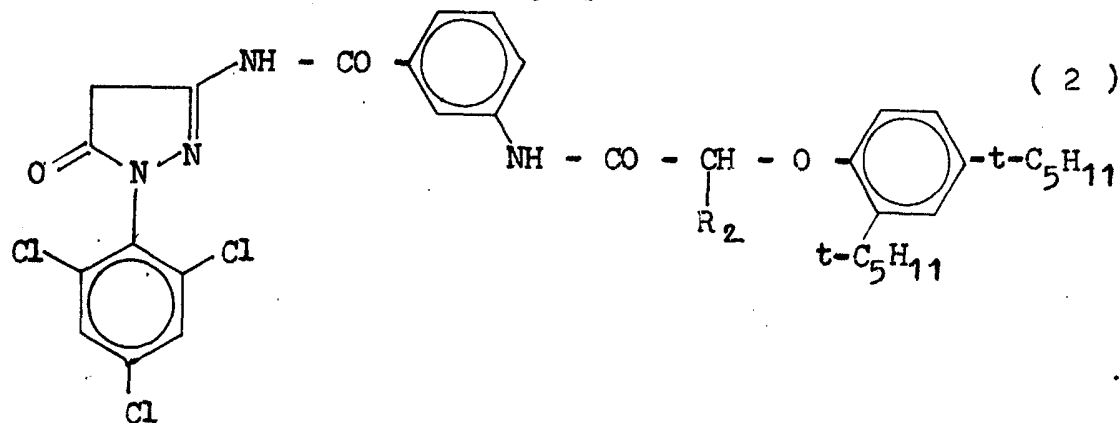
Základem druhé, výšecitlivé vrstvy je bromo-jodostříbrná disperze o střední velikosti částic nad 0,7 μm . Dále je přítomna stejná směs žluté, purpurové a azurové složky jako v první vrstvě.

Jako žluté barvotvorné složky je v obou vrstvách využito sloučeniny vzorce 1



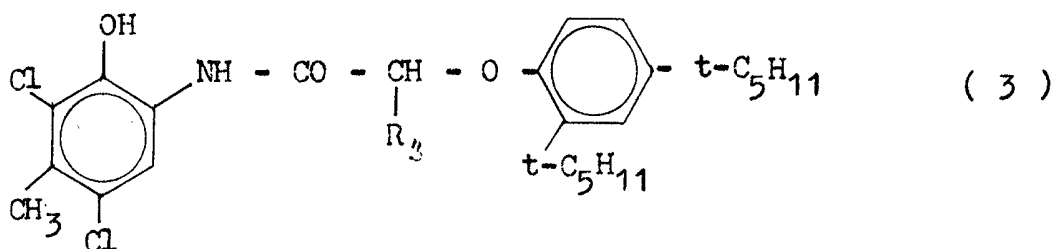
kde n je 1-5.

Jako purpurová složka je použita sloučenina vzorce 2.



kde R_2 je H nebo etyl.

Jako azurová složka je použita sloučenina vzorce 3



kde R_3 je vodík nebo alkyl $\text{C}_2 - \text{C}_7$.

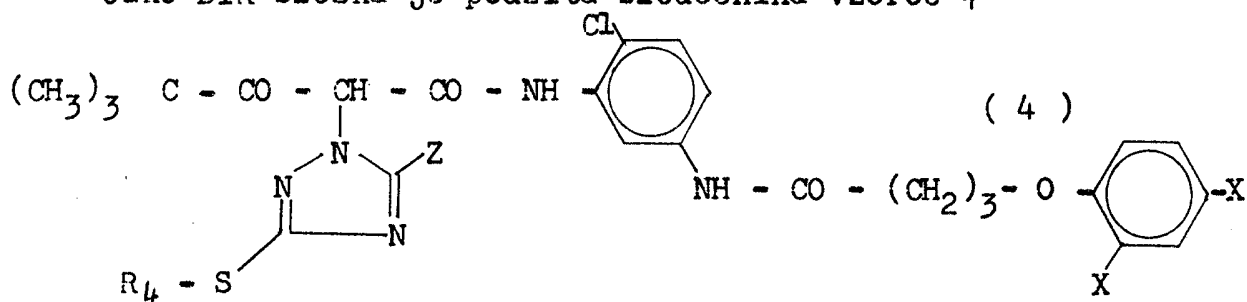
Množství žluté složky v emulzních vrstvách činí 0,05 - 0,2 mol/mol Ag.

Množství purpurové složky v emulzních vrstvách činí 0,02 - 0,1 mol/mol Ag.

Množství azurové složky v emulzních vrstvách činí 0,02 - 0,1 mol/mol Ag.

Dále je v obou halogenstříbrných emulzních vrstvách obsažena vodonerozpustná DIR složka v dispergované formě.

Jako DIR složka je použita sloučenina vzorce 4



kde R_4 je alkyl $\text{C}_2 - \text{C}_{17}$ nebo substituovaný alkyl $\text{C}_2 - \text{C}_{17}$, Z je vodík, aminoskupina, substituovaná aminoskupina a X je terciární pentyl.

Množství DIR složky činí 0,002-0,02 mol/mol Ag.

Použitý polyvinylpyrrolidon má molekulovou hmotnost 20 000-200 000.

Pro přípravu základních halogenstříbrných disperzí jsou použity metody dle publikace :Trivelli a kol. : The photographic Journal, Vol.LXXIX, 1939, str.330 - 338. Disperze jsou připravovány klasickým jednotryskovým srážením. Pro méněcitlivou halogenstříbrnou vrstvu materiálu je využito chloridu, bromidu a jodidu stříbrného v poměru 5-50 mol% Cl^- , 94-40 mol% Br^- a 1-10 mol% I^- . Pro výšecitlivou vrstvu je využito disperze na

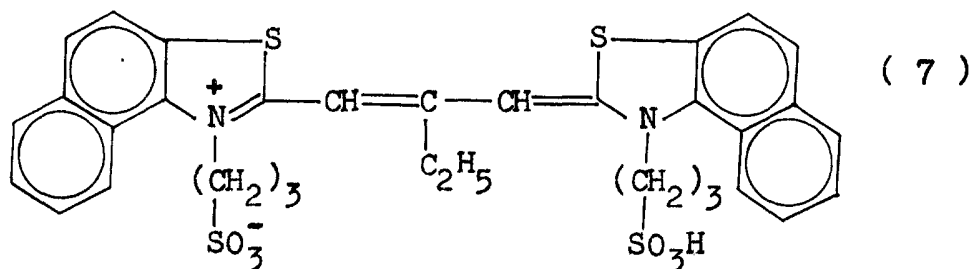
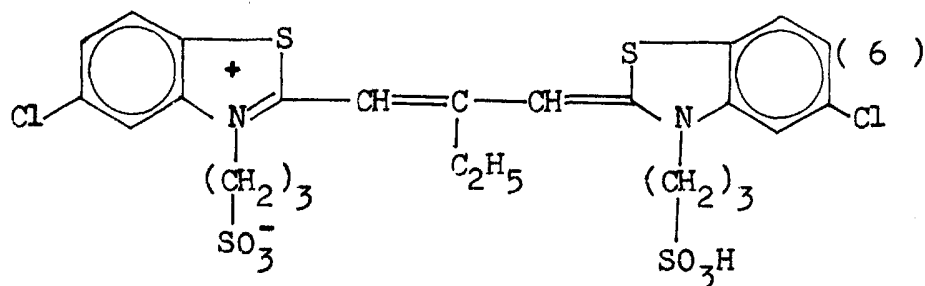
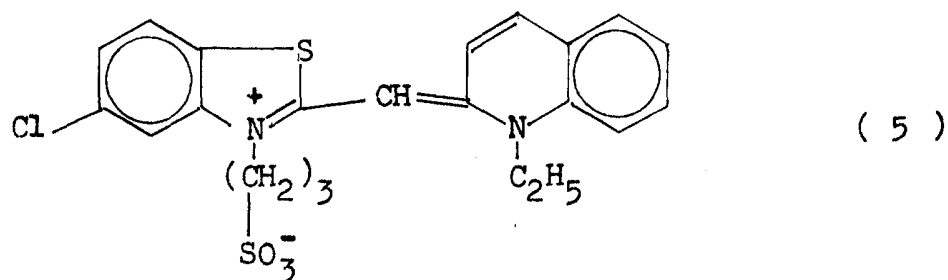
bázi bromid - jodid stříbrný s množstvím jodidu 1-15 mol% J^- .

Chemická senzibilace je prováděna thiosíranem sodným, chloridem zlatitým, thiokyanátem amonným a toluensulfinanem sodným.

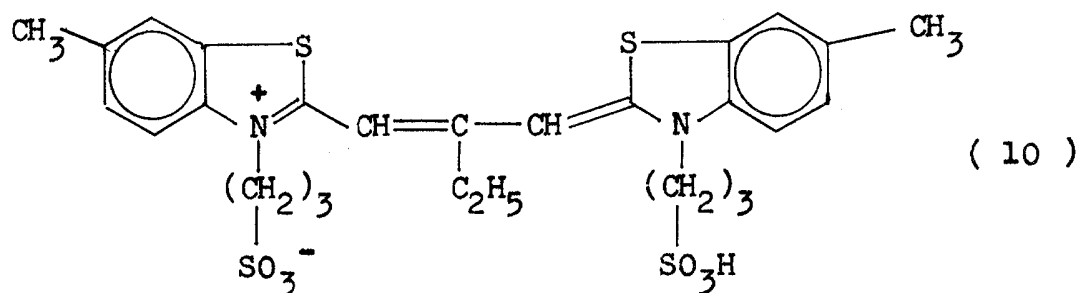
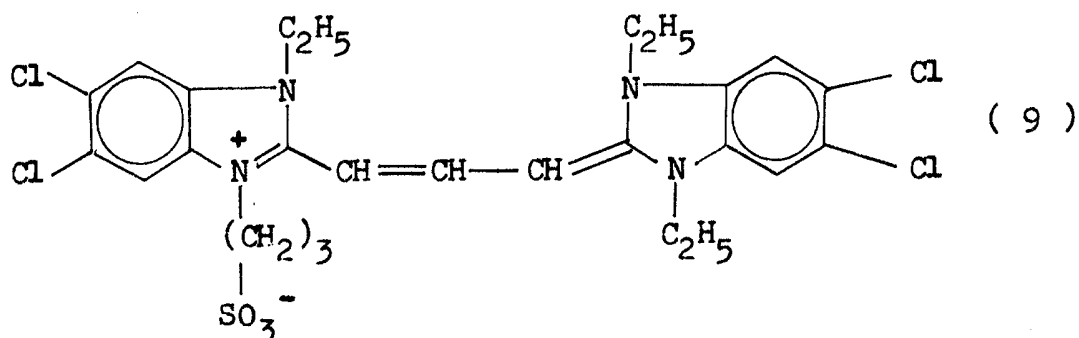
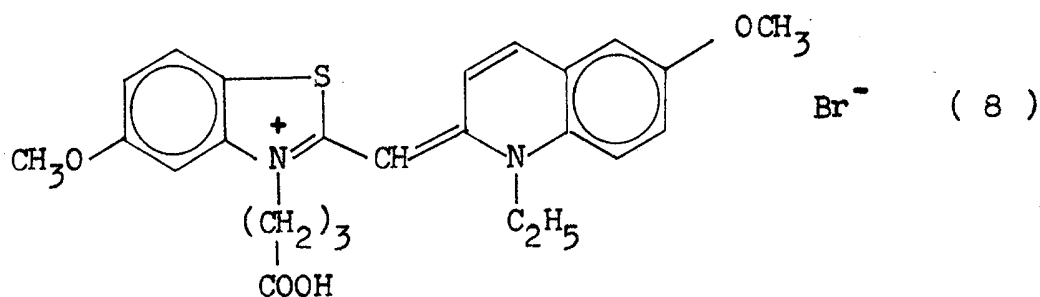
Stabilizace je realizována 5-methyl-7-hydroxy-tetraaza-indenem a 3-merkpto-5-amino-thiadiazolem.

Ke spektrální senzibilaci je s výhodou použito následujících dvou kombinací spektrálních senzibilátorů :

Kombinace 1.



Kombinace 2.



Jako pojiva je využito zejména želatiny a jejích derivátů, lze využít i polyvinylalkohol, akrylamidy apod.

Pro tvrzení je s výhodou používána sodná sůl 2-hydroxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazinu.

Polevy jsou realizovány na triacetátové podložce tloušťky 0,1 a 0,125 mm, případně na polyesterové podložce síly 0,08 a 0,1 mm.

Obsah stříbra na jednotku plochy filmu činí u první, méněcitlivé vrstvy 1-3 g/m², u druhé, výšecitlivé vrstvy 3-6 g/m².

Všechny používané barvotvorné složky jsou vodонераzpustné. Jejich aplikace do fotografických halogenstříbrných disperzí je

založena na vytvoření emulgátu roztoku složky (nebo směsi složek) v želatinovém roztoku. Složka nebo směs složek se rozpustí v rozpouštědle vytvořeném ze směsi vysokovroucího a nízkovroucího rozpouštědla za teploty 40 - 100°C. Roztok složek se pak vlévá za intenzivního míchání kavitačním míchadlem typu stator-rotor do vodného roztoku želatiny s přidávkem polyvinylpyrrolidonu a vhodného emulgačního činidla.

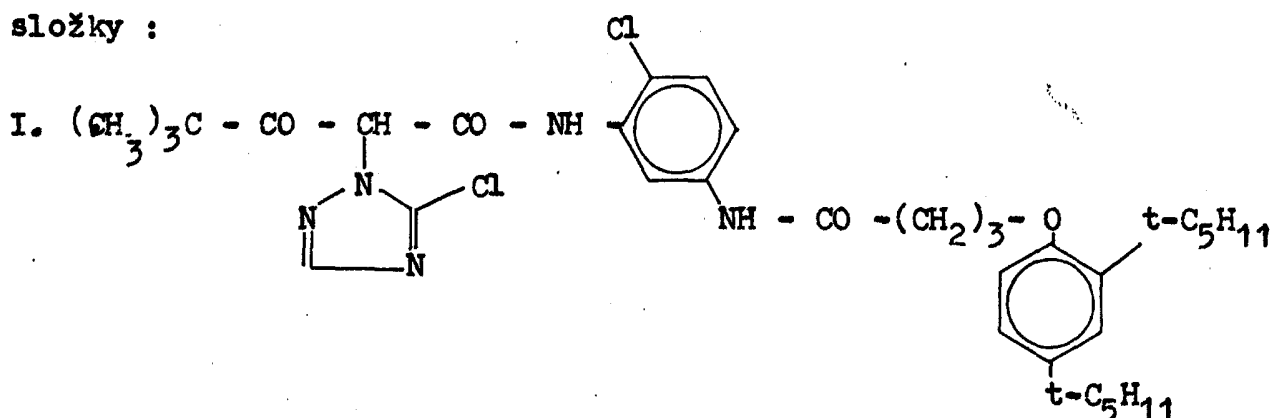
Jako vysokovroucího rozpouštědla je s výhodou používáno kondenzátu polyalkylenoxidu s alkylovaným fenolem nebo naftolem. Příkladem je 11-(4-nonylfenoxy)-3,6,9-trioxo-1-undekanol, který pod názvem Arkopal N 040 vyrábí firma Hoechst. Nejvýhodnější je jeho použití ve směsi s alkylovanými fosfáty.

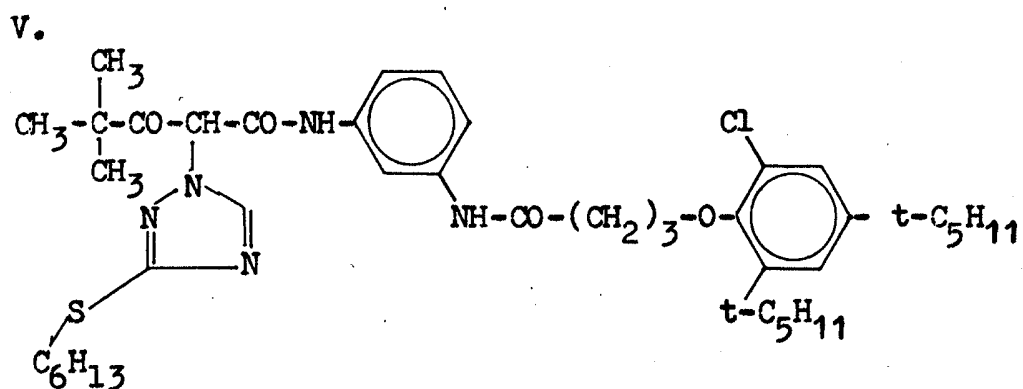
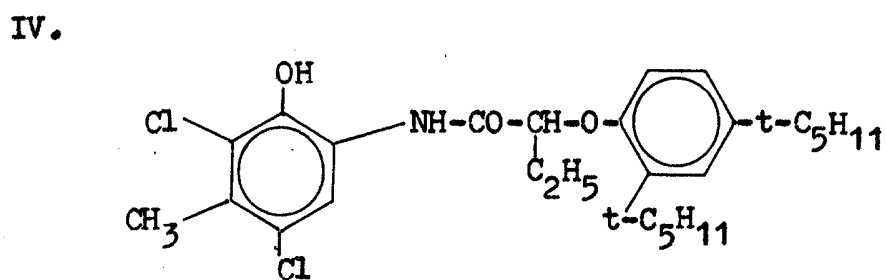
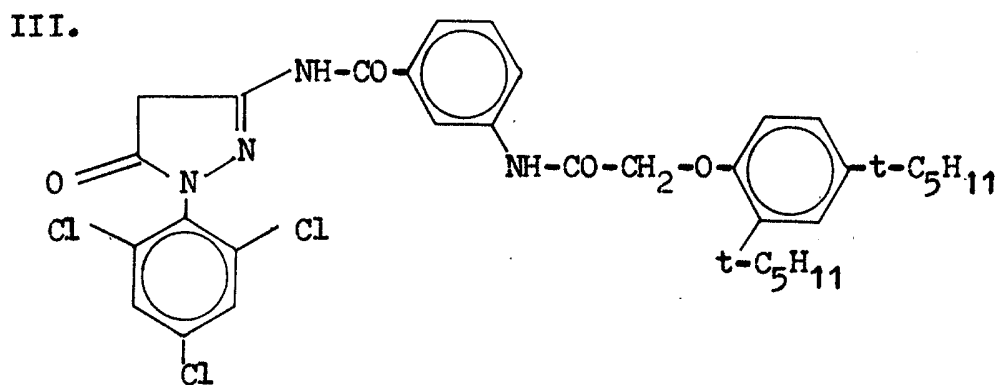
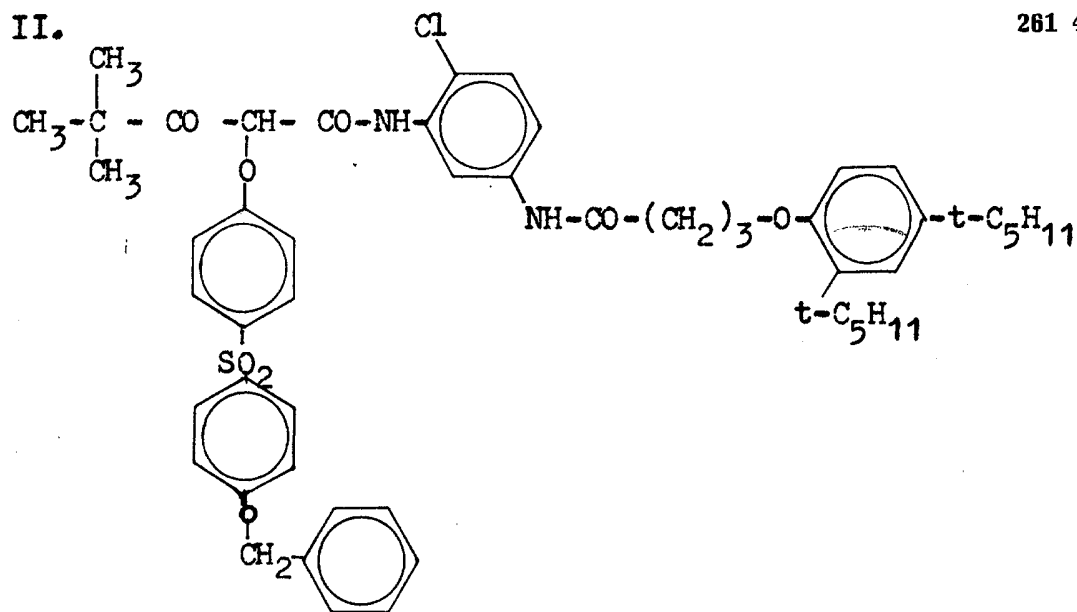
Jako nízkovroucího rozpouštědla je s výhodou využíváno chlorovaných a fluorovaných uhlovodíků nebo etyacetátu.

Jako emulgátorů lze použít alkylarylsulfonátů, sulfonovaných alkyl-naftalenů apod.. Výhodně je používán 4-(4-nonylfenoxy)butansulfonát sodný.

Fotografický negativní materiál podle vynálezu využívá k potlačení barevného závoje polyvinylpyrrolidon. V důsledku toho, že polyvinylpyrrolidon nekonkuruje barvotvorným složkám při vyvolávání, lze dosáhnout mnohem vyšší citlivosti, než u stávajících materiálů. Výhodou materiálu dle vynálezu je extrémně vysoká citlivost a expoziční pružnost při velmi dobrých mikrosenzitometrických charakteristikách.

V následujících příkladech byly použity tyto barvotvorné složky :





Příklad č.1

261 451

- 15 g složky I.
- 5 g složky III.
- 5 g složky IV.
- 1 g složky V.

bylo rozpuštěno za varu ve směsi :

- 20 ml 11-(4-nonylfenoxy)-3,6,9-trioxo-1-undekanol
- 1,25 g 4-(4-nonylfenoxy)-butansulfonát sodný
- 6 ml tris-(2-etylhexyl)-fosfát
- 50 ml dichlormethan

Po rozpuštění byl roztok vléván za intenzivního míchání kavitacním míchadlem typu stator-rotor do vodného roztoku želatiny, který obsahoval :

- 7,5 g inertní želatina
- 1,25 g polyvinylpyrrolidon
- 185 ml voda

Výsledný emulgát měl polydisperzitu v N-stupnici 1 a střední velikost částic 280 nm.

Do míchané chloro-bromo-jodostříbrné disperze, která byla panchromaticky senzibilována barvivý (8), (9) a (10) byl při 42°C přidán emulgát tak, aby na 1 g žluté složky I. připadlo 2,3 g Ag. Po přidání obvyklých přísad byl proveden polev na triacetátovou podložku. Politá I.vrstva obsahuje 3 g Ag/m².

Emulze pro II.vrstvu byla připravena z bromo-jodo stříbrné disperze, senzibilované barvivý(8), (9) a (10), do které byl přidán emulgát tak, aby na 1 g žluté složky I. připadlo 2,1 g Ag. Polev byl proveden na I.vrstvu. Politá II.vrstva obsahuje 4,5 g Ag/m².

Příklad č.2

- 18 g složky II.
- 5 g složky III.
- 5 g složky IV.
- 1 g složky V.

bylo rozpuštěno při 60°C ve směsi :

- 20 ml 11-(4-nonylfenoxy)-3,6,9-trioxo-1-undekanol
- 1,26 g 4-(4-nonylfenoxy)-butansulfonát sodný
- 25 ml etylacetát

Další postup je shodný s příkladem č.1

Ze získaného emulgátu byl za vakua odpařen etylacetát. Výsledný

emulgát měl polydisperzitu v N-stupnici 1 a střední velikost částic 300 nm.

Polev byl realizován jako u příkladu č.1 s tím rozdílem, že 1.vrstva obsahuje 1,9 g Ag na 1 g žluté složky II. a 2. vrstva obsahuje 1,7 g Ag na 1 g složky II.

Příklad č.3

Postup přípravy je totožný s příkladem č.1, ale materiál neobsahuje DIR složku V.

Příklad č.4

Postup přípravy je totožný s příkladem č.1, ale materiál neobsahuje polyvinylpyrrolidon.

Příklad č.5 - Srovnávací materiál

Jako 1.vrstvy bylo využito stejné chloro-bromo-jodostříbrné disperze jako v příkladech č.1-4, která byla panchromaticky senzibilována barvivý (8), (9) a (10) a polita na triacetátovou podložku s obsahem Ag 3 g/m².

Jako 2.vrstvy bylo využito stejné bromo-jodostříbrné disperze jako v příkladech č.1-4, která byla panchromaticky senzibilována a polita na 1.emulzní vrstvu. Obsah Ag ve druhé vrstvě činil 5 g/m².

Materiál podle příkladu č.1 byl označen jako materiál A, podle příkladu č.2 jako materiál B, podle příkladu č.3 jako materiál C, podle příkladu č.4 jako materiál D. Srovnávací materiál byl označen E.

Materiály A,B,C,D byly senzitometricky exponovány a zpracovány následujícím procesem :

1. Předpírání při 38°C 1 min
2. Vývojka při 38°C 3 min 45 s

Složení: Hexametafosfát 2 g
Siřičitan sodný bezv. 2 g
Hydrogenuhlíčitan sodný 8 g
Dvojsíran draselný 7 g
Bromid draselný 0,9 g
Uhlíčitan sodný bezv. 30 g
Hydroxylaminsulfát 3 g
4- N-etyl-N-hydroxyetyl-2-metyl-
1,4-phenylendiamin 2,6 g
Voda do 1000 ml

3. Bělení při 38°C 7 min
 Složení : železitoamonná sůl EDTA 100 g
 bromid amonný 50 g
 voda do 1000 ml
4. Praní při 38°C 2 min
5. Ustálení při 38°C 5 min
 Složení : thiosíran amonný 120 g
 siřičitan sodný bezv. 20 g
 dvojsiřičitan draselný bezv. 20 g
 voda do 1000 ml
6. Praní při 38°C 3 min
7. Stabilizační lázeň 1 min
 Složení : Smáčedlo 10% 10 ml
 Formaldehyd 37% 6 ml
 Voda do 1000 ml

Srovnávací materiál E byl senzitomatricky exponován a zpracován černobílým procesem o složení :

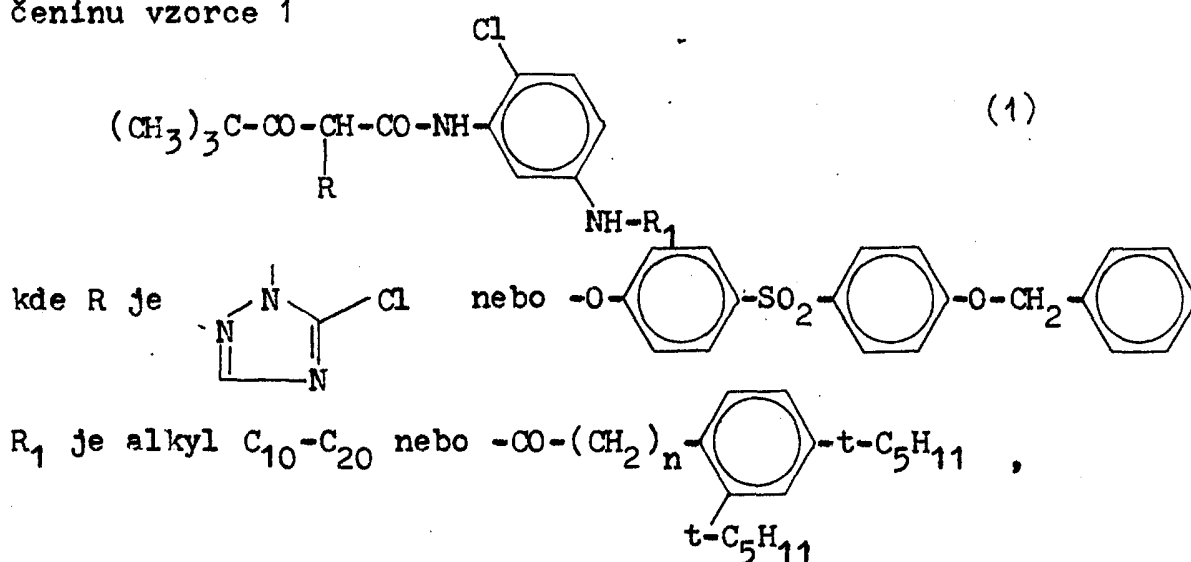
Vývojka : metol 0,5 g
 siřičitan sodný bezv. 40 g
 hydrochinon 1 g
 uhličitan sodný bezv. 1,5 g
 hydrogenuhličitan sodný 1 g
 bromid draselný 0,2 g
 voda do 1000 ml
 pH upravit na 9,3 - 9,5

Ustalovač: thiosíran sodný 250 g
 siřičitan sodný bezv. 20 g
 kyselina octová 5 ml
 voda do 1000 ml

Získané senzitogramy byly proměřeny na denzitometru a vyhodnoceny. U materiálů A,B,C,D byla senzimetricky hodnocena žluté barvivo(modrý filtr na denzitometru), protože na ostatní barviva není černobílý pozitivní materiál citlivý. Rovněž byly popsáním postupem získány podklady pro měření RMS zrnitosti. Dále byla u jednotlivých materiálů stanovena expoziční pružnost. Získané výsledky uvádí následující tabulka.

Materiál	D_0	ΔD	$S_{0,1} [^\circ \text{CSN}]$	$\phi_{D_{0,85}} \cdot 10^3$	exp.pm žnost
A	0,16	1,1	33	14	11 clon
B	0,14	1,2	33,4	15	10 clon
C	0,20	1,6	33,2	31	5 clon
D	0,45	1,2	31	14	8 clon
E	0,15	0,9	30	29	5 clon

1. Extremně citlivý fotografický negativní materiál s teplým tónem obrazu, vyznačený tím, že obsahuje minimálně dvě různě citlivé halogenstříbrné emulzní vrstvy, kde v každé z těchto vrstev je uložena směs minimálně 3 vodonerozpustných barvotvorných komponent, které jsou ve vrstvách uloženy v dispergované formě a kde v každé vrstvě je přítomen polyvinylpyrrolidon v množství 0,01 - 0,2 hmotnostních dílů na jeden hmotnostní díl směsi barvotvorných složek.
2. Extremně citlivý fotografický negativní materiál podle bodu 1, vyznačený tím, že jako první, méněcitlivou vrstvu obsahuje směs chloro-bromo-jodostříbrnou disperzi o střední velikosti částic 0,2 - 0,7 μm , která obsahuje směs žluté, purpurové a azurové barvotvorné složky.
3. Extremně citlivý fotografický negativní materiál podle bodu 1, vyznačený tím, že jako druhou, výšecitlivou vrstvu obsahuje bromo-jodostříbrnou disperzi o střední velikosti částic nad 0,7 μm , která obsahuje směs žluté, purpurové a azurové barvotvorné složky.
4. Extremně citlivý fotografický negativní materiál podle bodů 2 a 3, vyznačený tím, že jako žlutou složku obsahuje sloučeninu vzorce 1

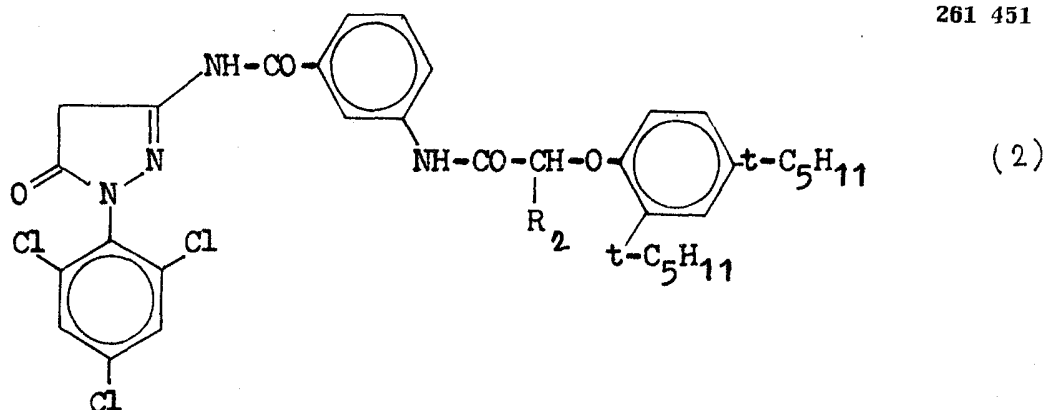


kde n je 1-5.

5. Extremně citlivý fotografický negativní materiál podle bodů 2 a 3, vyznačený tím, že jako purpurovou složku obsahuje

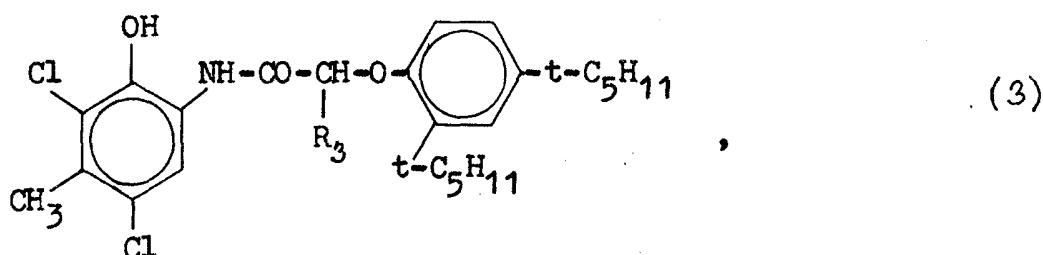
sloučeninu vzorce 2

261 451



kde R_2 je H nebo ethyl.

6. Extremně citlivý fotografický negativní materiál podle bodů 2 a 3, vyznačený tím, že jako azurovou složku obsahuje sloučeninu vzorce 3

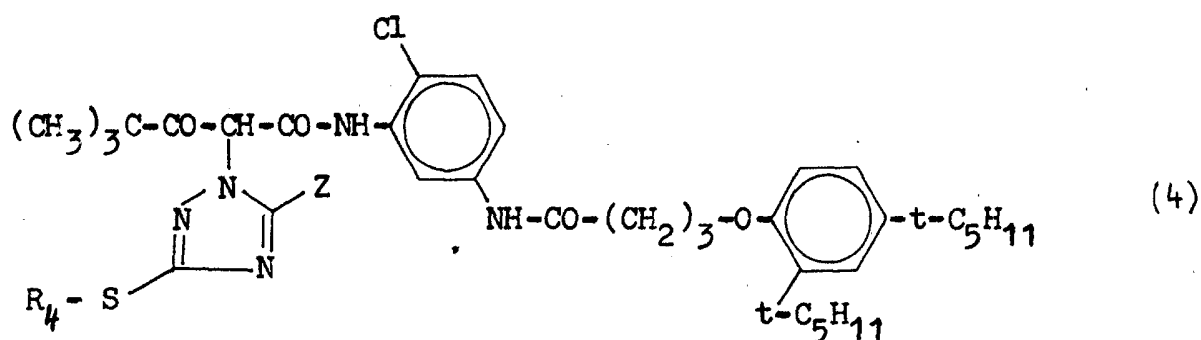


kde R_3 je H nebo alkyl C_2-C_7 .

7. Extremně citlivý fotografický negativní materiál podle bodu 4, vyznačený tím, že množství žluté složky činí 0,05 - 0,2 mol/mol Ag.
8. Extremně citlivý fotografický negativní materiál podle bodu 5, vyznačený tím, že množství purpurové složky činí 0,02 - 0,1 mol/mol Ag.
9. Extremně citlivý fotografický negativní materiál podle bodu 6, vyznačený tím, že množství azurové složky činí 0,02 - 0,1 mol/mol Ag.
10. Extremně citlivý fotografický negativní materiál podle bodů 2 až 9, vyznačený tím, že v obou halogenstříbrných emulzních vrstvách je obsažena DIR složka v dispergované formě.
11. Extremně citlivý fotografický negativní materiál podle bodu 10, vyznačený tím, že jako DIR složka je použita sloučenina

vzorce 4

261 451



kde R_4 je alkyl C_2-C_{17} nebo substituovaný alkyl C_2-C_{17} a Z je vodík, aminoskupina nebo substituovaná aminoskupina.

12. Extremně citlivý fotografický negativní materiál podle bodu 11, vyznačený tím, že množství DIR složky činí 0,002 - 0,02 mol/mol Ag.
13. Extremně citlivý fotografický negativní materiál podle bodu 1, vyznačený tím, že použitý polyvinylpyrrolidon má molekulovou hmotnost 20 000-200 000.