

URZĄD PATENTOWY



G 036 7/16

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 22380.

Richard Gschöpf
(Wiedeń, Austria).

~~Kl. 57 b, 14/02.~~

57 b, 7/16

Sposób wytwarzania obrazów o barwach naturalnych.

Zgłoszono 20 czerwca 1934 r.

Udzielono 9 listopada 1935 r.

Znane są liczne sposoby wytwarzania kopii o barwach naturalnych.

Pomijając obrazy autochromowe, otrzymywane przy pomocy rastru drukarskiego, przy wytwarzaniu kopii kolorowych wchodzi w rachubę tylko sposoby subtraktywne. Na trzech negatywach wytwarza się według znanych sposobów rysunek wypukły albo przez pęcznienie, albo przez wypłókiwanie żelatyny, którą zabarwia się barwami dopełniającymi z wodnych rozтворów barwników ze smoły pogazowej (klisza drukarska). Wspomniany rysunek wypukły przyciska się do papieru żelatynowego, przyczem barwnik z kliszy dru-

karskiej przenika do papieru żelatynowego.

Przy użyciu kwaśnych barwników azowych duża ilość barwników zostaje w kliszy drukarskiej, część tylko przechodzi na papier, przyczem wsiąkanie jest najgorsze w tych miejscach, które były najsilniej naświetlone, czyli odpowiadają wgłębieniom. Otrzymuje się zatem według tego sposobu kolorowy obraz negatywowo o prawdziwych jasnych odcieniach, o półcieniach słabszych i ciemnych odcieniach głębokich (cienie występują jaśniej, niż odcienie średnie — półcienie), jeśli zabarwioną kliszę drukarską nie przyciska się bardzo

długo do papieru żelatynowego (nieraz do 1 godziny), co pociąga za sobą niedokładność konturu. W celu usunięcia tej niedokładności stosuje się obecnie papier żelatynowy, zawierający zaprawy, które wytrącają przenikający barwnik w postaci nierozpuszczalnej, np. według Ives'a stosuje się związki chromu do kwaśnych barwników azowych, zwłaszcza alizarynowych i antracenowych.

Przy użyciu papieru z zaprawami klisza drukarska puszcza, to znaczy, że po zabarwieniu oddaje ona jeszcze barwnik, który przy naciskaniu na papier żelatynowy osadza się jako laka w warstwie papieru. Wskutek tego delikatne farby zostają zmieszane i białe miejsca zabrudzone.

Powyższa wada występuje zwłaszcza przy użyciu barwników zasadowych, które wchodzi w rachubę tylko przy sposobie szybko działającym.

Ponieważ wolno pracujące sposoby nie wchodzi, praktycznie biorąc, prawie w rachubę, próbowano także osiągnąć przy pomocy elektrycznej orientacji żelatyny silniejsze przyczepianie się barwników zasadowych, a mianowicie stosowano w tym celu zamiast emulsji, wytworzonej na zasadzie kwaśnej, amonjakalną emulsję srebrną. Ale również i ta emulsja puszcza barwnik.

Z podobnem niepowodzeniem stosuje się emulsje srebrne, do których dodano zaprawy, jak taniny, ponieważ tanina łączy się z emulsją chlorowco-srebrną na związek taninowo-żelatynowy, który co prawda wiąże barwniki zasadowe i usuwa puszczenie, lecz emulsja taka nie puszcza pobranego barwnika nawet wtedy, gdy żelatynowy papier zadaje się również środkami zaprawowymi. Uwzględniając fakt, że przy wytwarzaniu klisz drukarskich osadzają się pewne środki zaprawowe w wypukłej warstwie żelatynowej, wywoływano emulsję chlorowcosrebrną po na-

świetleniu za negatywem przy pomocy wywoływacza garbującego (pyrokatechiny, niezawierającej siarczynu), kapano następnie w roztworze dwusiarczynu lub w wodzie, zakwaszonej słabo kwasem octowym, i wymywano ciepłą wodą. (Sposób Jos-Pe według patentu Koppmann'a).

Zaprawa, utworzona w miejscach wywołanych, w których osadzają się brązowe produkty utlenienia pyrokatechiny, wiąże barwniki zasadowe w pewnym stopniu, ale nie w taki sposób, aby zapobiedz puszczeniu. Dla całości wspomnieć należy jeszcze o Uvatypji według Dr. Traube'go, z zastosowaniem kwaśnych barwników, polegającej na tem, że emulsję chlorowco-srebrną, wywołaną w wywoływaczu, nie działającym zaprawowo, wypłukuje się wodą, zakwaszoną kwasem octowym, i następnie wprowadza do kąpeli zaprawowej, jak przy druku bromoolejowym, (zawierającej bromek potasu, siarczan miedzi, kwas chromowy). Wydzielający się przytem związek chromu działa jako zaprawa w stosunku do pewnych barwników kwaśnych.

Przy licznych spośród dotychczas stosowanych sposobów występuje puszczenie kliszy drukarskiej, przy innych po kilku kopjach barwnik przestaje przechodzić na papier żelatynowy, a przy pozostałych sposobach następuje wsiąkanie barwnika do papieru żelatynowego tak wolno, iż praktyczne ich użycie nie wchodzi prawie w rachubę.

Przy wszystkich sposobach udanie się obrazka zależy od tego, czy uda się wsiąkanie barwnika do żelatynowego papieru przerwać w odpowiednim momencie, ponieważ przy żadnym sposobie nie pobiera klisza tylko określonej ilości barwnika i nie oddaje określonej ilości barwnika papierowi.

Niniejszy wynalazek, usuwający powyższe wady, polega na tem, że zamiast normalnych roztworów barwników zasa-

dowych, a zatem soli kwasu siarkowego, solnego i octowego z zasadą barwnika, stosuje się roztwory koloidalne zasad barwników. Ostatnio wymienione roztwory mają tę właściwość, iż dzięki jednokierunkowej orientacji elektrycznej przylegają stosunkowo bardzo silnie do płaskorzeźby żelatynowej, a pomimo to przechodzą w kilku sekundach ilościowo do papieru żelatynowanego, zaopatrzonego w zaprawy.

Wytwarzanie koloidalnych roztworów zasad barwników jest nadzwyczaj proste; przygotowuje się odpowiednio stężony roztwór odpowiedniego barwnika zasadowego, np. błękitu tioninowego, i dodaje np. tyle amonjaku, aż roztwór wykaże reakcję silnie alkaliczną, to znaczy, że zasada barwnika znajduje się już w stanie wolnym.

Nie wszystkie jednak barwniki zasadowe dają koloidalne roztwory zasad; niektóre tworzą zawiesiny przy wydzielaniu wolnej zasady barwnika. W takich przypadkach dodaje się pewnych koloïdów ochronnych, jak dekstryny i t. d. i usuwa sole, wytworzone przez wodorotlenek, jak azotan amonu, siarczan amonu i t. d., przy pomocy dializy.

Nie wszystkie barwniki zasadowe można z łatwością otrzymywać jako trwałe roztwory koloidalne. Liczne barwniki koagulują już po krótkim czasie albo wytwarzają mętne roztwory, które zatykają pory wypukłej warstwy żelatynowej. Powyższą wadę można usunąć bardzo łatwo, jeśli do koloidalnych roztworów zasad barwników dodać pirydyny, jej pochodnych i homologów.

Dodatek pirydyny daje całkowicie klarowne, niekoagulujące roztwory zasad barwnikowych.

Roztwór 0,6% zieleni Neusolidgrün tworzy osad nawet w stanie niekoloidalnym w ciągu kilku godzin. Jeśli do powyższego roztworu dodać np. tyle pirydyny, że kwas barwnika zostanie związany jako

chlorowodorek pirydyny, zasada barwnika zostaje w roztworze w stanie koloidalnym w zupełności klarownym i nie koaguluje, podczas gdy roztwór koloidalny, wytworzony przez dodanie amonjaku lub wodorotlenku potasowca, zaczyna koagulować już po kilku godzinach.

Dalsze ulepszenie sposobu według wynalazku polega na przygotowaniu papieru żelatynowanego, zadanego środkami strącającymi.

W celu otrzymania wyraźnego obrazu sposobem imbibicyjnym, próbowano już od dłuższego czasu dodawać do papieru żelatynowanego pewnych zapraw, które strącały przenikający barwnik w postaci nierozpuszczalnej laki. Już Hess-Ives w myśl austriackiego patentu Nr 74223/1918 stosował do tego celu związki chromu przy użyciu kwaśnych barwników, zwłaszcza alizarynowych; według patentu szwajcarskiego Nr 123 352 stosuje Arx rodanek miedziawy. Znacznie wcześniej stosowano już, zwłaszcza przy użyciu barwników zasadowych, zaprawy, znane w farbiarstwie, jak taninę, winian potasowo - antymonylowy i t. d. Tanina była stosowana jako środek strącający już przez Dr. Traube'go w sposobie uvachromowym, jednakże powyższe połączenia lakowe nie są w zupełności nierozpuszczalne. Już nieznaczna rozpuszczalność powoduje otrzymywanie zamazanych obrazów. Ponadto wspomniane laki taninowe nie są światłotrwałe.

Znaleziono niedawno substancje, które dają nie tylko absolutnie nierozpuszczalne, ale również światłotrwałe laki barwników. Są to stosowane również w farbiarniach sole kompleksowe, np. kwasu fosforowolframowego, antymonowolframowego, krzemowolframowego i t. d. Opisane one są w patentach niemieckich Nr Nr 286 467, 269 878, 403 002, ponadto w Encyklopedji techn. chemji Ullmann'a (tom 5).

Trudność wprowadzenia powyższych substancji do roztworu żelatyny polega

na tem, że wszystkie powyższe substancje wytrącają również żelatynę, białko, gumę i t. d.

Przez zadanie roztworu żelatyny roztworem jednego z wymienionych kwasów kompleksowych wytrąca się natychmiast ciastowatą, nierozpuszczalną masę. Octan amonu zapobiega koagulacji żelatyny.

Do roztworu żelatyny, zawierającego amonjak, dodaje się roztworu soli jednego z wymienionych kwasów kompleksowych, np. kwasu krzemowolframowego. W takim przypadku nie wytrąca się żelatyny. Następnie do powyższego roztworu dodaje się kwasu octowego w ilości, wystarczającej do związania amonjaku na octan amonu.

Powyższy sposób posiada ponadto tę wielką zaletę, że wytworzony roztwór żelatyny jest natychmiast zdalny do odlewu bez długotrwałych procesów zestalania i przemycania i zdolny do szybkiego pobierania dużych ilości barwnika.

Lecz wymienione poprzednio kwasy sprzężone (kwas krzemo-antymono-fosforowolframowy i tak dalej) posiadają również w pewnej mierze tę niekorzystną właściwość, iż łatwo ulegają rozpadowi hydrolitycznemu, przyczem tworzą się produkty rozkładu o barwie ciemnej, przeważnie niebieskawej. Ponadto ciemnieją kopje, wytworzone na nośnikach, które w warstwie żelatynowej zawierają wspomniane substancje. Tak np. warstwa żelatynowa, preparowana kwasem fosforowolframowym, niebieszczeje już po krótkim czasie na powietrzu, a wskutek tego nadrukowany na nią obraz posiada nieodpowiednie barwy, a tło niezadrukowane jest brudne.

Nośnik, którego warstwa jest zadana zaprawami, np. jodkiem miedziawym, posiada tę wadę, że barwnik zasadowy nie zostaje przy drukowaniu wytrącony jako laka. Wpływa to ujemnie na ostrość obrazu, a barwnik wsiąka bardzo łatwo w głąb przy następnej naciśnięciu. Ponadto powyższe zaprawy metalowe brązowieją już

przy najmniejszych śladach siarkowodoru z wytworzeniem czarnego siarczku miedzi. Obecnie stwierdzono, że pewne kwasy organiczne również posiadają w znacznym stopniu zdolność wytrącania barwników zasadowych, nie wykazując jednakże przy zastosowaniu ich do odbitek kolorowych wyżej wspomnianych wad. Tak np. kwas β -oksy-naftoesowy, wprowadzony znany sposóbem do warstwy żelatynowej nośnika, wytrąca zasadę barwnika tak samo, jak wyżej wymienione środki, w postaci laki bez wytwarzania barwnych produktów rozkładu, dzięki czemu obraz nie ciemnieje. Podobnie zachowują się homologi tego kwasu i pochodne naftyloaminy i naftolu.

Mimo stosowania sposobów, poprzednio przytoczonych, nie udało się wprowadzić zapomocą imbibicji barwnika, zwłaszcza o zasadowym charakterze, do kliszy drukarskiej w sposób, zabezpieczający przed puszczaniem. Jeśli kliszę przyciska się do nośnika, część niecałkowicie przytrzymanej farby dochodzi do takich miejsc, gdzie jest niepożądana, co w konsekwencji powoduje zabrudzenie całego obrazu, a zwłaszcza ujemnie wpływa na części niezadrukowane obrazu. Również nie udało się dotychczas kleić matryc drukarskich, wytworzonych z celulozy, w taki sposób, aby one nie zabarwiły się przy stosowaniu barwników zasadowych i nie oddawały większej części pobranego barwnika warstwie żelatynowej nośnika, zaopatrzonej w środki strącające. Ta ilość barwnika dostaje się przy drukowaniu również do nieochronionej warstwy nośnika i potęguje działanie brudzące wyciekającego barwnika.

Jeśli natomiast hartowaną warstwę żelatynową nośnika, w której znajdują się środki ścinające, np. kwas β -oksy-naftoesowy, powleka się warstwą miękkiej, niehartowanej żelatyny, do której ewentualnie dodaje się również bardzo małą ilość powyższego środka wytrącającego, wówczas zostanie pochłonięty przez tę warstwę

barwnik, uwolniony przy puszczeniu i przy farbowaniu podczas klejenia kliszy. Jeśli po wykończeniu obrazu usunie się tę dodatkową warstwę, wówczas, oczywiście, u nieszkodliwia się barwnik pobrany.

Ponieważ ta warstewka dodatkowa musi się zdejmować nadzwyczaj łatwo, np. przez kąpanie obrazka w ciepłej wodzie lub słabe pocieranie mokrą watą, należy do wytwarzania powyższej warstewki stosować materiały, które z warstwą żelatynową nośnika nie łączą się jednolicie, albo dodaje się do nich środków, zapobiegających takiemu połączeniu (np. dodatek żółci wołowej do miękkiej żelatyny dodatkowej warstwy) i powodujących łatwe zdejmowanie takich warstw (np. dodatek gumy arabskiej, dekstryny i t. d.).

Do wytwarzania barwnych fotografii opisanym sposobem konieczne jest również urządzenie do nastawiania klisz.

Płyta, dotychczas stosowana, zaopatrzona w okrągłe czopy do ustawiania, posiada dużo wad. Tak np. zawieszanie nośnika (papieru żelatynowego i t. d.) oraz matryc, wykonanych przeważnie z celuloidu, które, oczywiście, muszą posiadać otwory, ściśle odpowiadające czopom ustawnym, na czopach jest, jak wiadomo, kłopotliwe i trudne i połączone zwykle z uszkodzeniem dziurkowania matryc tak, iż już po kilku kopjach przystawanie jest niedokładne i matryce stają się nieużytecznymi jeszcze przed zużyciem wypukłej warstwy żelatyny.

Odpowiednie urządzenie musi zatem wyglądać, jak na fig. 1 — 4. Na fig. 1 uwidoczniono płytę w rzucie pionowym, na fig. 2 — w przekroju, fig. 3 uwidoczniła dziurkowanie matryc w rzucie bez górnego wodzidła tłoka i urządzenia prasującego, fig. 4 — to samo w przekroju.

Płyta przystawna, uwidoczniona na fig. 1 i 2, posiada w odpowiednio ukształtowanej prostokątnej ramie 1 płytę 2, wykonaną z materiału (szkła i t. d.), nieulegające-

go działaniu chemikaliów, zawartych w roztworach barwników i nośniku, przyczem powierzchnia płyty posiada powierzchnię na tyle chropowatą, aby zapewnić mocne przyleganie nośnika 3 do podkładu (płyty) 2.

W ramie 1 znajdują się w równym odstępach od jednej krawędzi ramy kołki 4 o przekroju równoramiennych lub równobocznych trójkątów albo wycinków koła, w odróżnieniu od dotychczas stosowanych okrągłych kołków, umieszczone w taki sposób, że dwusieczna kąta przypada na linie napięć, występujących na kołkach 4 przy naciskaniu matrycy 5 na nośnik 3.

Kołki 4 znajdują się w takiej liczbie i w takich odstępach od siebie na ramie 1, iż rama może być stosowana do matryc 5 i nośników 3 o różnych wymiarach. Jest zrozumiałe, że przy takim wykonaniu kołków przystawnych 4 matryce 5 przy naciskaniu na nośnik 3 nawet wtedy nie mogą zmienić położenia wobec nośnika, jeśli otwory 6 posiadają znacznie większy przekrój, niż przekroje kołków przystawnych 4, można bez trudu zawiesić matryce 5 na kołkach 4, dzięki czemu można przy pewnej ostrożności chronić otwory przystawne 6 przed rozdarcie.

Na fig. 3 i 4 uwidoczniono odpowiednie dziurkowanie.

Przez otwory 8, nieco większe od odpowiadających im kołków przystawnych 4, znajdujące się w płycie podstawowej 7, oraz przez dokładnie do nich dopasowane wybijaki 9, osadzone przesuwnie w kierunku osi podłużnej, można w matrycach 5 osiągać dziurkowanie całkowicie zgodne z kołkami 4 płyty przystawnej 1. Na płycie podstawowej 7 zbudowana jest podstawa 10, na której umieszczone jest górne wodzidło tłoczków 9 i urządzenie, przy pomocy którego są one poruszane. Matryce 5 przykładają się znanym sposobem i przy pomocy klamer przytrzymuje w określonym

położeniu. Następnie wprowadza się je razem do szczeliny 11 urządzenia, zaopatrzonego w otwory, i przebija. Tak przygotowane matryce 5 odbija się kolejno po zafarbowaniu na nośniku 3 (papier żelatynowany), ułożonym na szorstkiej powierzchni płyty 2, zwykle przy pomocy miękkiego walca 14. W celu ułatwienia pracy umieszcza się przylgę 12 na płycie przystawnej 1, której odstęp od kołków 4 musi być zgodny z odstępem przyłgi 13 od tłoczków 9 urządzenia z otworami.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania obrazów o barwach naturalnych na papierze, błonach i t. d. według znanych sposobów imbibicyjnych, znamieny tem, że do farbowania wypukłej kliszy żelatynowej stosuje się roztwory koloidalne zasad barwników.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że do koloidalnych roztworów zasad barwników dodaje się małe ilości koloidów ochronnych, jak dekstryny i t. d.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że do koloidalnych roztworów zasad barwników dodaje się małe ilości alkalicznie reagującej substancji.

4. Sposób według zastrz. 1 ÷ 3, znamieny tem, że do koloidalnych zasadowych roztworów barwników dodaje się pirydyny, jej pochodnych lub homologów w celu uniknięcia koagulacji barwnika.

5. Sposób według zastrz. 1 ÷ 4, z zastosowaniem nośników, zaopatrzonych w znany sposób w środki, strącające barwniki, znamieny tem, że w celu uniknięcia koagulacji żelatyny rozpuszcza się środki strącające, np. kwas krzemowolframowy, w alkalicznym, np. amonjakalnym, roztworze żelatyny, do którego dodaje się potem kwasu, np. kwasu octowego, aż do utworzenia się soli obojętnej, np. octanu amonu.

6. Sposób według zastrz. 1 ÷ 5, znamieny tem, że jako środek, wytrącający

barwniki wsiąkający do nośnika (papieru żelatynowanego, żelatynowanej błony i t. d.), stosuje się w warstwie nośnika trudno rozpuszczalne lub nierozpuszczalne kwasy organiczne w rodzaju kwasu β -oksynaftoesowego lub jego homologów, zwłaszcza grupy naftyloamin i naftolów.

7. Sposób według zastrz. 1 ÷ 6, znamieny tem, że stosuje się nośnik, którego warstwa obrazowa, zaopatrzona w środki, strącające barwnik, jest powleczone warstwą dodatkową, pochłaniającą barwnik, wyciekający z kliszy drukarskiej, i barwnik, przeniesiony przy przygotowywaniu, usuwaną z obrazu po wytworzeniu go.

8. Urządzenie do ustawiania klisz i nośników przy wytwarzaniu obrazów sposobem według zastrz. 1 ÷ 7, znamienne tem, że strona płyty (2), na której układa się nośnik, posiada szorstką powierzchnię, aby nośnik nie przesunął się przy naciskaniu klisz drukarskich, w ramie zaś przystawnej (1) umieszczone są kołki przystawne (4) o przekroju, posiadającym kąt tak ustawiony, że przy przyciskaniu klisz drukarskich (5) do nośnika (3) kierunki napięć kołków (4) przypadają wzdłuż dwusiecznych tych kątów.

9. Urządzenie według zastrz. 8, znamienne tem, że kąty przekroju kołków przystawnych (4) są ustawione zgodnie z kątami przekroju tłoczków (9) urządzenia do dziurkowania klisz (5), przyczem tłoczek (9) jest większy, niż kołek przystawny (4).

10. Urządzenie według zastrz. 8, 9, znamienne tem, że rama (1) jest zaopatrzona w przylgę (12), która jest umieszczona w takim samym odstępzie od kołków przystawnych (4), jak przyłga (13) tłoczków (9) w odpowiednim urządzeniu z otworami.

Richard Gschöpf.
Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.

fig. 1.

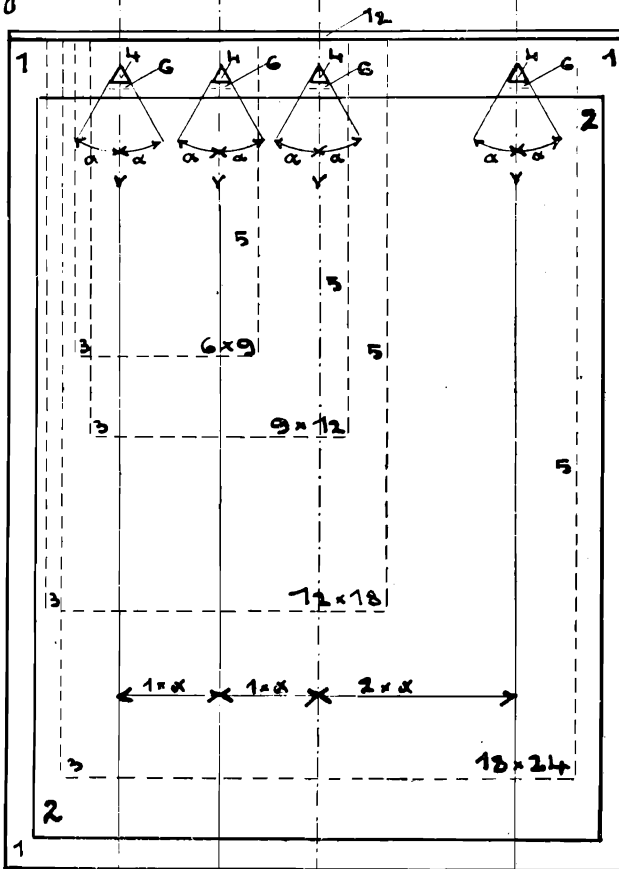


fig. 2.

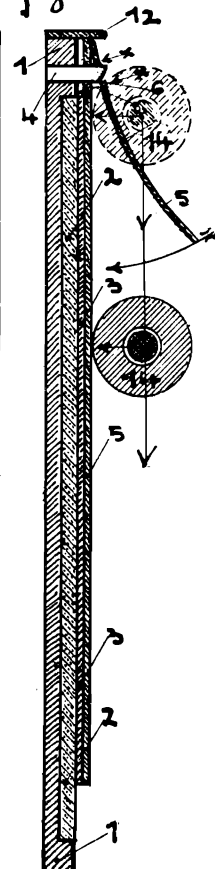


fig. 3.

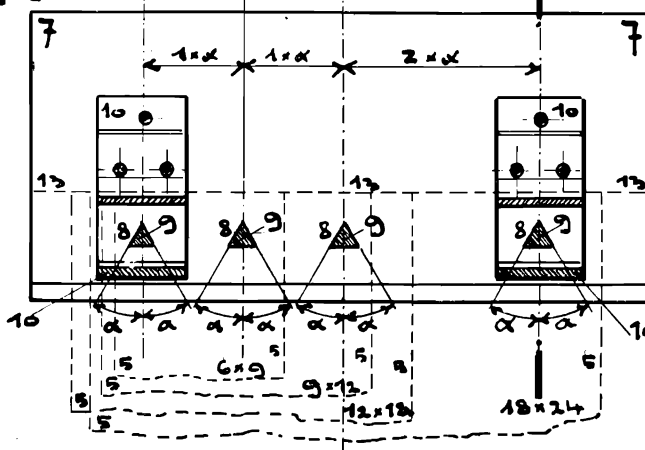


fig. 4.

