



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 024 901** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁵ **G 03 C 1/04**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 5049784/04, 02.06.1992

(46) Дата публикации: 15.12.1994

(56) Ссылки: Патент США N 4445221, кл. G 03C 1/72, опублик. 1979.

(71) Заявитель:

Акционерное общество "Позитив"

(72) Изобретатель: Романова О.С.,
Варламов А.В., Мнацаканов С.С., Красовский
А.Н., Шамшева Т.И., Демидов
К.Б., Красный-Адмони Л.В., Кругляк
А.А., Афанасьева В.П., Запорожец
В.Д., Агафонов Г.И.

(73) Патентообладатель:

Акционерное общество "Позитив"

(54) ФОТОГРАФИЧЕСКИЙ ГАЛОГЕНСЕРЕБРЯНЫЙ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ

(57) Реферат:

Использование: в
химико-фотографической промышленности.
Сущность изобретения: галогеносеребряный
фотоматериал с регулируемым уровнем
лоска поверхности и хорошей плоскостью
получают без использования матирующих
добавок путем введения в эмульсионный и
защитный желатиновый слой заменителя
желатина, представляющего собой водную

дисперсию сополимера винилацетата с
дибутилмалеинатом, содержащую
N-поливинилпирролидон мол.м. 8 - 120
тыс.у.е., при этом количество заменителя
желатина в пересчете на сухое вещество
составляет в эмульсионном слое 20 - 50
мас.%, а в защитном желатиновом слое - 5 -
30 мас.% по отношению к массе сухого
желатина. 2 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 024 901** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁵ **G 03 C 1/04**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 5049784/04, 02.06.1992

(46) Date of publication: 15.12.1994

(71) Applicant:
Aktionernoe obshchestvo "Pozitiv"

(72) Inventor: Romanova O.S.,
Varlamov A.V., Mnatsakanov S.S., Krasovskij
A.N., Shamsheva T.I., Demidov
K.B., Krasnyj-Admoni L.V., Krugljak
A.A., Afanas'eva V.P., Zaporozhets
V.D., Agafonov G.I.

(73) Proprietor:
Aktionernoe obshchestvo "Pozitiv"

(54) **PHOTOGRAPHIC HALOGEN-SILVER LIGHT-SENSITIVE MATERIAL**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry, photography.
SUBSTANCE: halogen-silver photomaterial with controlled level of gloss of surface and good planeness is produced without use of blushing additions by injection of gelatine substitute into emulsion and protective gelatine layers. Gelatine substitute presents aqueous dispersion of copolymer of

vinylacetate with dibuthylmaleinate containing N-polyvinylpyrrolidone. In this case quantity of gelatine substitute in terms of dry substance amounts to 20-50 per cent by mass in emulsion layer and to 5-30 per cent by mass in protective layer with reference to mass of dry gelatine. EFFECT: improved quality of photographic material. 2 tbl

RU 2 024 901 C1

RU 2 024 901 C1

Изобретение относится к галогенсеребряным фотоматериалам, содержащим синтетические полимеры в качестве заменителя желатина, и может быть использовано в химико-фотографической промышленности.

Известно, что при оценке качества фотоматериалов, наряду с целым рядом других показателей, существенным является критерий скручиваемости.

Высокая склонность к скручиваемости, как правило, возрастающая со временем при хранении, нежелательна и отрицательно сказывается на потребительских свойствах фотоматериалов, затрудняя их эксплуатацию как до химико-фотографической обработки, так и после нее.

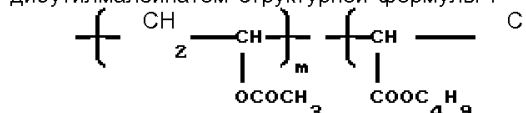
Поэтому борьба с таким нежелательным явлением в производстве фотоматериалов является насущной и актуальной проблемой, особенно в отечественной промышленности.

Особенно остро стоит проблема скручиваемости при изготовлении матовых и полуматовых сортов фотоматериалов, что связано с возникновением дополнительных внутренних напряжений в эмульсионном слое и защитном желатиновом слое при введении в состав слоев фотоматериала матирующей композиции.

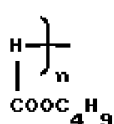
Наиболее близким к предлагаемому является фотографический галогенсеребряный материал [1], состоящий из основы, галогенсеребряного эмульсионного и желатинового защитного слоев. В эмульсионном слое фотографического материала для повышения физико-механических свойств используется полимерная композиция, состоящая из полиакрилатного каучука с функциональными эпоксиаминоальдегидными группами, солей многовалентных материалов и поверхностно-активных веществ. Но данный фотографический материал относится к фотоматериалам с триацетатцеллюлозной основой и полимерная композиция, осуществляя роль сшивающего агента, не приводит к улучшению фотосвойств.

Целью изобретения является создание практически нескручиваемого фотографического материала с регулируемым уровнем лоска поверхности без использования матирующих добавок.

Поставленная цель достигается тем, что фотоматериал в галогенсеребряном эмульсионном и защитном желатиновом слоях содержит заменитель желатина, представляющий собой водную дисперсию сополимера винилацетата с дибутилмалеинатом структурной формулы I



, где $m=85-50$;



$n=15-50$,

содержащую N-поливинилпирролидон мол.м. 8-120 тыс. у.е., при следующем соотношении компонентов в заменителе желатина:

Сополимер винилацетата с дибутилмалеинатом 40-50 мас.%

N-Поливинилпирроли- дон 2-10 мас.% Вода остальное,

при этом, количество заменителя желатина в пересчете на сухое вещество составляет в эмульсионном слое 20-50 мас.%, а в защитном желатиновом слое - 5-30 мас.% по отношению к весу сухого желатина.

Пример 1. На бумагу-основу массой 135 г/м² с полиэтиленовым покрытием с двух сторон (25 г/м²) наносят эмульсионный и защитный желатиновый слои.

Бромидосеребряную аммиачную эмульсию с содержанием в твердой фазе AgBr 98 мол.% и 2 мол.% AgI получают путем одноструйной эмульсификации при введении азотнокислого серебра в раствор галогенидов при 40°C таким образом, чтобы размер микрокристаллов составил 0,25 мкм.

Эмульсию оптически сенсibilизируют веществами класса мерроцианинов.

Для увеличения разрешающей способности в эмульсию вводят противоореольный краситель дикалиевую соль 2(2,4 дисульфобензолиден дигидротииона).

Готовая эмульсия имеет следующие показатели pH=6,98 ± 0,2, pBr=3,0 ± 0,2, содержание металлического серебра - 19,2 г/л.

Отдельно готовят композицию для защитного желатинового слоя, представляющую собой 5%-ный водный раствор желатина.

После полива и сушки при 45-50°C фотоматериал подвергают испытаниям на скручиваемость и лоск.

Скручиваемость фотоматериала определяют в приборе, представляющем собой герметическую замкнутую камеру с регулируемыми параметрами воздушной среды:

температурой (t°C) и относительной влажностью воздуха (φ).

В камере устанавливается требуемая температура и относительная влажность воздуха, после чего закладываются образцы исследуемого фотоматериала размером 100 x 100 мм. По истечении 20 мин производится измерение высоты подъема кромок образцов с помощью установленной в камере шкалы с ценой деления 0,5 мм. За показатель скручиваемости принимается среднее арифметическое значение высоты подъема кромок трех образцов фотоматериала.

Аналогично определяют скручиваемость фотоматериала после химико-фотографической обработки.

Проявление осуществляют в течение 2 мин при pH=10,4 ± 0,1 и 20 ± 0,5°C в проявителе следующего состава: метол(4-метиламинофено- леульфат) по ГОСТ 25564, г - 1,0 Натрий сернистокислый (сульфит натрия безвод- ный по ГОСТ 195, г 26,0 Гидрохинон (парадиокси- бензол) по ГОСТ 19627, г 5,0 Натрий углекислый по ГОСТ 83, г 20,0 Калий бромистый по ГОСТ 4160, г 1,0 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709, см³ До 1000

Останавливающий раствор

Кислота уксусная по ГОСТ 61, 28%-ый раствор, см³ 50,0 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709, см³ до 1000

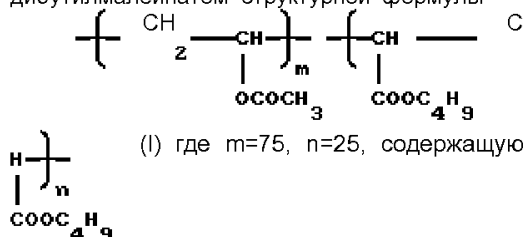
Фиксирование осуществляют в растворе с pH=4,8 ± 0,2 при 20°C в течение 15 мин.

Состав фиксирующего раствора: Натрия тиосульфат кристаллический марки "фотографический" по ГОСТ 244, г 250,0
Калия дисульфат по ТУ 6-09-5312, г 25,0
Вода дистиллированная по ГОСТ 6709, см³ до 1000

Лоск (G) фотоматериала определяют на отфиксированных, промытых и высушенных образцах фотобумаги размером 40 x 60 мм на фотометре модели УХЛ-42. За окончательный результат принимают среднее арифметическое трех измерений.

Результаты испытаний приведены в табл. 1.

Пример 1.1 Пример 1.1 отличается от примера 1 тем, что в готовую бромидосеребряную эмульсию вводят заменитель желатина в количестве 30% к массе сухого желатина в виде водной дисперсии винилацетата с дибутилмалеинатом структурной формулы



N-Поливинилпирролидон молекулярной массой 40 тыс.у.е., при следующем соотношении компонентов в заменителе желатина, мас. %: Сополимер винилацетата с дибутилмалеинатом 45
N-Поливинилпирролидон 7
Вода Остальное

Пример 1.2. Пример 1.2 отличается от примера 1.1 тем, что заменитель желатина вводится только в состав защитного желатинового слоя в количестве 10 мас. % к массе сухого желатина. Состав заменителя желатина аналогичен примеру 1.1.

Пример 1.3. Пример 1.3 отличается от примера 1.2 тем, что эмульсионный слой фотоматериала содержит заменитель желатина в количестве 10 мас. % к массе сухого желатина.

Пример 1.4. Пример 1.4 отличается от примера 1.3 тем, что эмульсионный слой содержит заменитель желатина в количестве 20 мас. % к массе сухого желатина.

Пример 1.5. Пример 1.5 отличается от примера 1.3 тем, что эмульсионный слой фотоматериала содержит заменитель желатина в количестве 30 мас. % к массе сухого желатина.

Пример 1.6. Пример 1.6 отличается от примера 1.3 тем, что эмульсионный слой фотоматериала содержит заменитель желатина в количестве 50 мас. % к массе сухого желатина. При замене желатина в эмульсионном слое более чем на 50 мас. % возникает плохая совместимость желатина с заменителем желатина.

Пример 1.7. Пример 1.7 отличается от примера 1.1 тем, что защитный желатиновый слой фотоматериала содержит заменитель желатина в количестве 5 мас. % к массе сухого желатина.

Пример 1.8. Пример 1.8 отличается от примера 1.7 тем, что защитный желатиновый слой фотоматериала содержит заменитель в количестве 30 мас. % к массе сухого желатина.

Увеличение количества заменяемого

желатина в защитном желатиновом слое более чем на 30 мас. % приводит к снижению защитных функций защитного желатинового слоя.

Результаты испытаний на скручиваемость и лоск фотоматериалов по примерам 1-1.8 приведены в табл. 1.

Пример 1.9. Пример 1.9 отличается от примера 1.5 тем, что соотношение мономерных звеньев сополимера m:n=50:50.

Пример 1.10. Пример 1.10 отличается от примера 1.5 тем, что соотношение мономерных звеньев сополимера - 63:35.

Пример 1.11. Пример 1.11 отличается от примера 1.5 тем, что соотношение мономерных звеньев сополимера - 85:15.

Пример 1.12. Пример 1.12 отличается от примера 1.5 тем, что соотношение мономерных звеньев сополимера - 90:10.

Результаты испытаний фотоматериалов на скручиваемость и лоск по примерам 1.9-1.12 приведены в табл. 2.

Пример 1.13. Пример 1.13 отличается от примера 1.1 тем, что заменитель желатина содержит N-поливинилпирролидон молекулярной массой 8 тыс. у. е. при следующем соотношении компонентов в заменителе желатина, мас. %: Сополимер винилацетата с дибутилмалеинатом 40
N-Поливинилпирролидон 2

Пример 1.14. Пример 1.14 отличается от примера 1.1 тем, что заменитель желатина содержит N-поливинилпирролидон мол.м. 120 тыс.у.е. при следующем соотношении компонентов в заменителе желатина, мас. %: Сополимер винилацетата с дибутилмалеинатом 50
N-Поливинилпирролидон 10

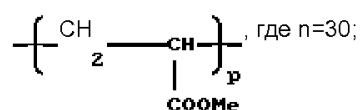
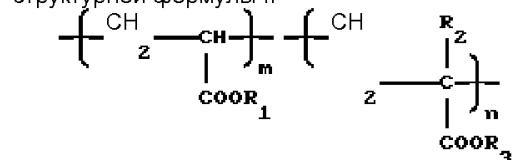
Пример 1.15. Пример 1.15 отличается от примера 1.5 тем, что в качестве подложки используется баритованная бумага-основа массой 135 г/м².

Пример 1.16. Пример 1.16 отличается от примера 1.5 тем, что в качестве подложки используется полиэтилентерефталатная основа массой 135 г/м².

Результаты испытаний на скручиваемость и лоск фотоматериалов по примерам 1.13-1.16 приведены в табл. 1.

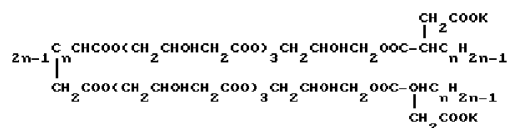
Пример 2 (прототип). На бумагу-основу с полиэтиленовым покрытием в условиях двухслойного экструзионного или кюветного полива наносят бромидосеребряный эмульсионный слой и защитный желатиновый слой.

Эмульсионный слой содержит заменитель желатина в виде композиции, включающей водорастворимый сополимер этилакрилата, акриловой кислоты и ее натриевой соли структурной формулы II



m=150;
p=40, и поверхностно-активное вещество (ПАВ) структурной формулы (III)

H



где n=8-10.

Композицию заменителя желатина вводят в эмульсию в количестве 75 мас.% к массе сухого желатина. Соотношение компонентов в композиции заменителя желатина, подготовленной к введению, следующие, мас. %: Водорастворимый сополимер структурной формулы III 10,0 Поверхностно-активное вещество 0,4 Вода Остальное

Бромидоидосеребряную эмульсию с содержанием в твердой фазе AgBr 97 мол.% и 3 мол. % AgI получают путем одноструйной эмульсификации при введении азотнокислого серебра в раствор галогенидов при 40°C таким образом, чтобы размер микрокристаллов составил 0,3 мкм.

Эмульсию оптически сенсibilизируют веществами класса цианинов.

На стадии химического созревания в эмульсию вводят заменитель желатина.

Готовая эмульсия имеет следующие показатели pH=6,8 ± 0,2, pBr=2,9 ± 0,1. Содержание металлического серебра в эмульсионном слое - (0,8 ± 0,1) г/м².

Затем на эмульсионный слой наносят защитный желатиновый слой, композиция которого представляет собой 8% водный раствор желатина.

Дальнейшие операции проводят, как в примере 1.

Пример 3 (прототип). На баритованную бумагу-основу массой 135 г/м² наносят эмульсионный и защитный желатиновый слои. Эмульсию готовят, как в примере 2. Эмульсионный слой фотобумаги содержит заменитель желатина в виде композиции, включающей водорастворимый сополимер этилакрилата, метилметакрилата и натриевой соли акриловой кислоты структурной формулы (II), в которой m=200, n=50, p=90, и ПАВ структурной формулы III. Композицию заменителя желатина вводят в эмульсию в количестве 25 мас.% к массе сухого желатина.

Соотношение компонентов в композиции заменителя желатина, подготовленной к введению, следующее, мас. %: Водорастворимый сополимер структурной формулы II 20,0 ПАВ формулы III 0,3 Вода Остальное

Дальнейшие операции проводят, как в примере 2.

Пример 4 (прототип). На полиэтилентерефталатную основу наносят эмульсионный и защитный желатиновый слои.

Эмульсию готовят, как в примере 2. В начале химического созревания эмульсии в нее вводят заменитель желатина в виде композиции, включающей растворимый сополимер бутилакрилата, акриловой кислоты и натриевой соли акриловой кислоты структурной формулы II, в которой m=260, n=60, p=110, и ПАВ структурной формулы III.

Композицию заменителя желатина вводят в эмульсию в количестве 50 мас.% к массе сухого желатина.

Соотношение компонентов в композиции

заменителя желатина, подготовленной к введению, следующее, мас. %: Водорастворимый сополимер структурной формулы II 10,0 ПАВ формулы III 0,6 Вода Остальное

Дальнейшие операции проводят, как в примере 2.

Пример 5 (по прототипу). Пример 5 отличается от примера 2 тем, что в эмульсию дополнительно вводят матирующую смесь в количестве 30 мл на 1 л эмульсии.

Состав матирующей смеси следующий, л: BaSO₄ 135 кг Полифосфат калия - натрия (12,5%-ный раствор) 16 Глицерин 80 Вода 100 Результаты испытаний фотоматериалов по примерам 2-5 приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что введение предлагаемого заменителя желатина в состав эмульсионного и защитного желатинового слоев фотоматериала, основой которого является бумага-основа массой 135 г/м² с полиэтиленовым покрытием с двух сторон (25 г/м²), приводит к уменьшению лоска поверхности фотоматериала в 2,7-6,2 раза по сравнению с прототипом (пример 2) при одновременном уменьшении показателя скручиваемости фотоматериала после химико-фотографической обработки в 2 раза по сравнению с прототипом. Значение показателя скручиваемости фотоматериала до химико-фотографической обработки то же, что и у прототипа.

По сравнению с фотоматериалом по прототипу (пример 5), эмульсионный слой которого содержит специальную матирующую смесь, заявляемый фотоматериал обладает более низким лоском поверхности и скручиваемость его после химико-фотографической обработки меньше, чем у прототипа в 4-6 раз. До химико-фотографической обработки заявляемый материал обладает нулевой скручиваемостью, а у прототипа (по примеру 5) показатель скручиваемости при этом составляет 3 мм.

Для фотоматериала, основой которого является баритованная бумага-основа, введение в состав эмульсионного и защитного желатинового слоев предлагаемого заменителя желатина приводит к уменьшению лоска поверхности в 1,8 раза при одновременном снижении показателя скручиваемости фотоматериала после химико-фотографической обработки в 3 раза по сравнению с прототипом (пример 3). Значение показателя скручиваемости фотоматериала до химико-фотографической обработки то же, что и у прототипа.

Для фотоматериала, основой которого является полиэтилентерефталатная основа массой 135 г/м², введение в состав эмульсионного и защитного желатинового слоев предлагаемого заменителя желатина приводит к уменьшению лоска поверхности по сравнению с прототипом (пример 4) более чем в 3,5 раза при нулевой скручиваемости фотоматериала до и после химико-фотографической обработки. У прототипа при этом значение показателя скручиваемости до и после химико-фотографической обработки соответственно - 7 мм и 12 мм.

Из табл. 1 и 2 (примеры 1.11-1.16) видно, что изменение в указанном диапазоне

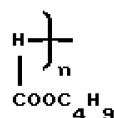
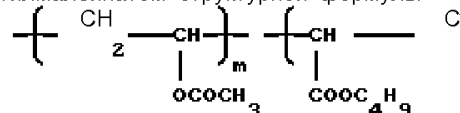
содержания компонентов, входящих в состав заменителя желатина, а также изменение в указанном диапазоне соотношения мономерных звеньев сополимера не оказывает влияния на заявляемый эффект от использования заменителя желатина, то есть на уменьшение лоска поверхности фотоматериала при его минимальной скручиваемости до и после химико-фотографической обработки.

Заявляемый эффект от применения заменителя желатина нивелируется вне указанных диапазонов содержания компонентов в заменителе желатина и соотношения мономерных звеньев сополимера.

Формула изобретения:

ФОТОГРАФИЧЕСКИЙ
ГАЛОГЕНСЕРЕБРЯНЫЙ
СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ,
состоящий из основы, галогенсеребряного эмульсионного слоя, содержащего заменитель желатина, и защитного желатинового слоя, отличающийся тем, что как галогенсеребряный эмульсионный слой, так и защитный желатиновый слой содержат в качестве заменителя желатина водную

дисперсию сополимера винилацетата с дибутилмалеинатом структурной формулы



где m = 85-50;

n = 16-50,

содержащую N-поливинилпирролидон мол.м. 8-120 тыс.у.е., при следующем соотношении компонентов в заменителе желатина, мас. %:

Сополимер винилацетата с дибутилмалеинатом указанной формулы 40 - 50

N-поливинилпирролидон 2 - 10

Вода Остальное

при этом количество заменителя желатина в пересчете на сухое вещество составляет в эмульсионном слое 20-50 мас.%, а в защитном желатиновом слое - 5 - 30 мас.% по отношению к массе сухого желатина.

Таблица 1

Пример	Вид подложки	Количество замесителя в эмульсионном слое, мас. %	Количество замесителя желатина в защитном слое, мас. %	Содержание сополимера в заменителе желатина, мас. %	Содержание N-поливинилпирролидона в заменителе желатина, мас. %	Молекулярная масса N-поливинилпирролидона, (тыс. у. е.)	Скручиваемость фотоаппаратного материала, мм	Скручиваемость фотоаппаратного материала после химической обработки, мм	Лоск
1	Бумага-основа массой 135 г/м ² с полиэтиленовым покрытием с двух сторон (25 г/м ²)	0	0	45	—	—	5	8	>1
1.1	—	30	0	45	7	40	1	6	0.9
1.2	—	0	10	—	—	—	4	8	1
1.3	—	10	10	—	—	—	2	6	0.9
1.4	—	20	10	—	—	—	0	4	0.7
1.5	—	30	10	—	—	—	0	3	0.6
1.6	—	50	10	—	—	—	0	2	0.3
1.7	—	30	5	—	—	—	0	4	0.8
1.8	—	30	30	—	—	—	0	4	0.4
1.13	—	30	10	40	2	8	0	3	0.6

Продолжение табл. 1

Пример	Вид подложки	Количество замещения в эмульсионном слое, мас. %	Количество замещения желатина в защитном желатиновом слое, мас. %	Содержание сополимера в заменителе желатина, мас. %	Содержание N-поливинилпирролидона в заменителе желатина, мас. %	Молекулярная масса N-поливинилпирролидона, (тыс. у. е.)	Скручиваемость материала до химико-фотографической обработки, мм	Скручиваемость фотоматериала после химико-фотографической обработки, мм	Лоск
1.14	Бумага-основа массой 135 г/м ² с полиэтиленовым покрытием с двух сторон (25 г/м ²)	30	10	50	10	120	0	3	0,6
1.15	Баритованная бумага-основа массой 135 г/м ²	"	"	45	7	40	2	5	0,5
1.16	Полиэтилентерефталатная основа массой 135 г/м ²	"	"	"	"	"	0	0	0,5
2 (прототип)	Бумага-основа массой 135 г/м ² с полиэтиленовым покрытием с двух сторон (25 г/м ²)	75	0	-	-	-	0	8	1,88
3 (прототип)	Баритованная бумага-основа (135 г/м ²)	25	0	-	-	-	2	15	0,88
4 (прототип)	Полиэтилентерефталатная основа	50	0	-	-	-	7	12	1,88
5 (по прототипу)	Бумага-основа массой 135 г/м ² с полиэтиленовым покрытием с двух сторон (25 г/м ²)	75	0	-	-	-	3	17	1,0

Т а б л и ц а 2

Пример	Соотношение мономерных звеньев в сополимере, m:n	Скручиваемость фотоматериала до химико-фотографической обработки, мм	Скручиваемость фотоматериала после химико-фотографической обработки, мм	Лоск фотоматериала
1.9	50:50	0	2	0,6
1.10	65:35	0	3	0,6
1.11	85:15	0	3	0,6
1.12	90:10	1	5	0,6