



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

240368

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 01 11 83
(21) (PV 8042-83)

(40) Zveřejněno 16 07 85

(45) Vydáno 15 08 87

(51) Int. Cl.⁴
G 03 C 1/08

(75)

Autor vynálezu

VÁVROVÁ JAROSLAVA ing. CSc.; DOSTÁL JOSEF ing.; VÁVRA MILOŠ ing.,
HRADEC KRÁLOVÉ; VÍT VÁCLAV ing., SENDRAŽICE

**[54] Způsob supersensibilizace halogenstříbrných negativních černobílých
a chromogenně vyvolávaných fotografických materiálů**

1

2

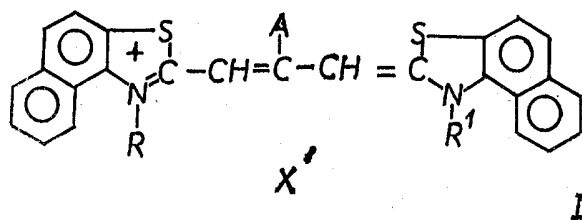
Vynález se týká supersensibilizace halogenstříbrných negativních černobílých a chromogenně vyvolávaných fotografických materiálů bez přídavku i s přídavkem barvotvorných komponent jednovrstvých i vícevrstevných, prováděné klasickými metodami či metodou oddělování pevné fáze pomocí kombinace dvou panchromatických a jednoho ortochromatického sensibilizátoru. Jako panchromatické sensibilizátory se používají různě substituované thiakarbocyaniny obsahující v molekule barviva vždy nafthiazolová jádra a symetrické nebo nesymetrické thia- nebo selenakarbocyaniny různě substituované na atomech dusíku nebo v poloze 5 benzthiazolového nebo benzselazolového jádra. Jako ortochromatický sensibilizátor je uváděn monomethincyanin, který může být rovněž různě substituován na atomech dusíku či na heterocyklických jádrech. Použitím těchto kombinací se dosahuje nárůstu citlivosti vlivem supersensibilizačního efektu o 30 až 50 % a pokles tvorby závoje halogenstříbrné emulze o 30 až 50 %.

Vynález se týká supersensibilizace halogenstříbrných negativních černobílých a chromogenně vyvolávaných fotografických materiálů bez přídavku i s přídavkem barvotvorných komponent i vícevrstevných, prováděné klasickými metodami či metodou oddělování pevné fáze pomocí kombinace dvou panchromatických a jednoho ortochromatického sensibilizátoru.

Dosud používané jiné kombinace sensibilizačních barviv v panchromatické i ortochromatické oblasti spektra nedávají takový sensibilizační účinek se supersensibilizačním efektem jako kombinace námi uváděných dvou panchromatických a jednoho ortochromatického sensibilizačního barviva. Zároveň dosud používané kombinace sensibilizačních barviv zvyšují dosti značně závoj halogenstříbrné emulze. V patentu DE číslo 2 014 896, v patentech US 3 717 467 a pat. 4 018 610 a v patentu JP 8 150 325 se používá pouze kombinace dvou barviv sensibilizačních, jedno pro panchromatickou oblast a jedno pro ortochromatickou oblast. Pro

spektrální sensibilizaci panchromatickou i ortochromatickou oblast jsou v patentu DE 2 163 676 a patentu US 3 745 014 uvedeny kombinace tří sensibilizačních barviv, která nejsou totožná s kombinacemi dále uvedenými. Nejsou zde zahrnuta thiakarbocyaninová barviva obsahující nafthiazolová jádra, která jsou vysoce účinnými panchromatickými sensibilizátory.

Podstata vynálezu spočívá ve zvýšení spektrální účinnosti se supersensibilizačním efektem jak v panchromatické, tak i ortochromatické oblasti spektra a zároveň s prudkým poklesem závoje halogenstříbrné černobílé i chromogenně vyvolávané emulze bez přídavku i s přídavkem barvotvorných komponent, jednovrstevných i vícevrstevných fotografických materiálů, prováděných klasickými metodami či metodou pevné fáze pomocí kombinace dvou panchromatických sensibilizátorů obecných vzorců I a II a jednoho ortochromatického sensibilizátoru obecného vzorce III:

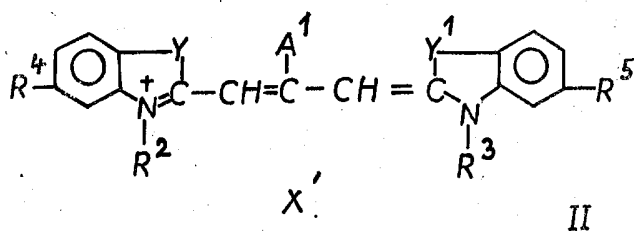


kde

R, R¹ znamenají alkylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2, nebo sulfoalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 3 nebo 4,

A znamená vodíkový atom, alkylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 nebo fenylovou skupinu, a

X znamená anion,



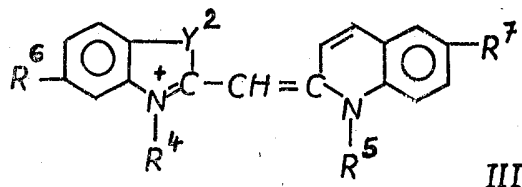
kde

Y, Y¹ znamenají atom síry nebo selenu, R², R³ znamenají alkylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 2 nebo sulfoalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 3 nebo 4,

R, R⁵ znamenají vodíkový atom, alkylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 alkoxylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 nebo halogen,

A¹ znamená alkylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 a

X' znamená anion,



kde

Y² znamená atom kyslíku, síry nebo selenu

R⁴, R⁵ znamenají alkylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 nebo sulfoalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 3 nebo 4,

R⁶ znamená vodíkový atom, alkylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2, alkoxylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2, fenylovou skupinu nebo halogen,

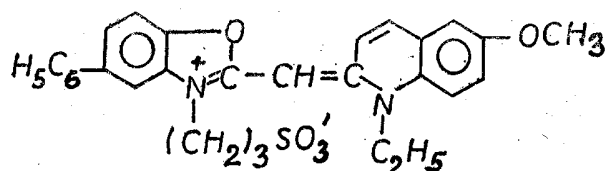
R⁷ znamená vodíkový atom, alkylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2, nebo alkoxylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 a

X' znamená anion

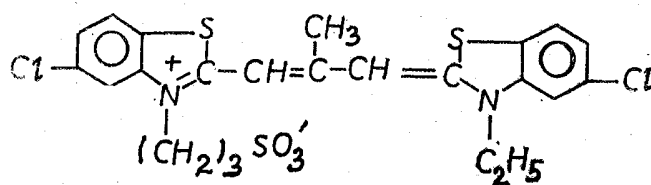
Příklad 1

Fotografická halogenstříbrná disperze připravená klasickou technologií o střední ve-

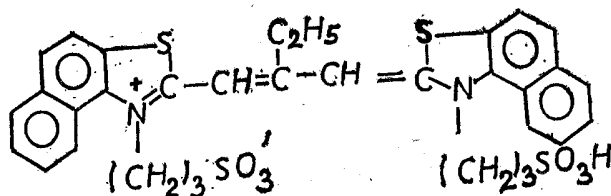
likosti částice 0,85 μm , koeficientu variace 26 %, obsahující 96 % mol Br a 4 mol % J s obsahem stříbra 45 g/kg, obsahem pojiva 7,5 % byla chemicky sensibilizována pomocí thiosulfátu sodného pentahydrátu, sulfo- kyanidu amonného, chloridu zlatitého a toluensulfinanu sodného po dobu 150 minut, při 52 °C. Po chemické sensibilizaci byla emulze stabilizována 5-methyl-7-hydroxytetra- zaindenem a 2-amino-5-merkaptotiadiazole- m. Před polevem disperze byla dávkována obvyklá smáčedla a 5% roztok sodné soli 2-hydroxy-4,6-dichlor-1,3,5-thiazinu jako tvrdidla a genamin 250. Disperze byla roz- dělena na 4 ekvivalentní části. Polevy byly realizovány na triacetátové podložce s ob- sahlem Ag/m² 3,2 g s obvyklou želatinovou ochrannou vrstvou. Ke spektrální sensibili- zaci byla použita barviva vzorců I, II, III:



I



II



III

Následující tabulka uvádí naměřené sen- sitometrické hodnoty získané po expozici polevu na sensitometru FSR — 41 a černo- bílé zpracování v lázních o složení:

vývojka

fenidon	0,2 g
hydrochinon	5 g
siřičitan sodný	100 g

uhlíčitan sodný
borax
bromid draselný
doplněno vodou do
při 20 °C během

5 g
5 g
2 g
1 000 ml
7 minut

ustalovač

thiosulfát amonný
siřičitan sodný
dvojsiřičitan sodný
doplněno vodou do

100 g
20 g
5 g
1 000 ml

Tabulka 1

a) expozice při barevné teplotě 5600 °K

pokus č.	mg	sensibilizátoru/ml		Ag	D ₀	D _{maxΔD}	(°ČSN)
	I	II	III				
1.	—	—	—	0,11	1,7	0,9	22,5
2.	—	—	100	0,10	1,73	0,92	23,8
3.	—	65	55	0,12	1,75	0,90	26,7
4.	60	65	55	0,06	1,71	0,89	27,5

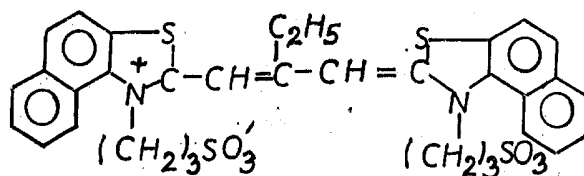
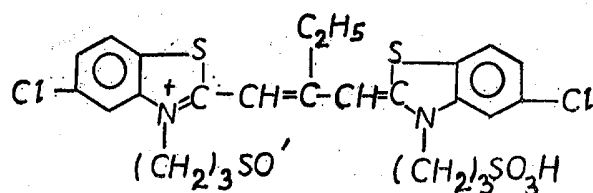
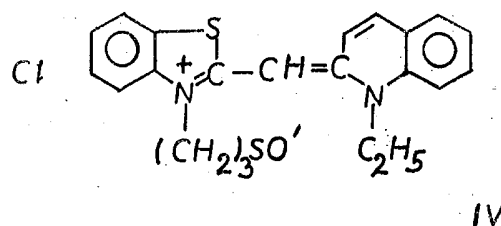
b) expozice při barevné teplotě 2850 °K

pokus č.	mg	sensibilizátoru/ml		Ag	D ₀	D _{maxΔD}	(°ČSN)
	I	II	III				
1.	—	—	—	—	—	—	—
2.	—	—	100	0,1	1,4	0,80	24,9
3.	—	65	55	0,12	1,68	0,89	27,6
4.	60	65	55	0,06	1,72	0,92	28,0

Příklad 2

Fotografická halogenstříbrná disperze připravená klasickou technologií o střední velikosti částice 0,85 μm, koeficientu variace 26 % obsahující 96 % mol Br a 4 mol % J s obsahem stříbra 45 g/kg obsahem pojiva 7,5 % byla chemicky sensibilizována pomocí thiosulfátu sodného pentahydrátu, sulfo- kyanidu amonného, chloridu zlatitého a toluensulfonanu sodného po dobu 150 minut, při 52 °C. Po chemické sensibilizaci byla emulze stabilizována 5-methyl-7-hydroxytetrazaindenem a 2-amino-5-merkaptothiadiazolem. Před polevem disperze byla dávkována obvyklá smáčedla a 5% roztok sodné soli 2-hydroxy-4,6-dichlor-1,3,5-thiazinu jako

tvrdidla a genamin 250. Disperze byla rozdělena na 4 ekvivalentní části. Polevy byly realizovány na triacetátové podložce s obsahem Ag/m² 3,2 s obvyklou želatinovou ochrannou vrstvou. Ke spektrální sensibilizaci byla použita barviva vzorců IV, V, VI:



Tabulka 2

a) expozice při barevné teplotě 5 600 °K

pokus č.	mg IV	sensibilizátoru/mol V VI	Ag	D ₀	D _{max}	ΔD	(°ČSN)
1.	—	—	—	0,12	1,73	0,96	23,0
2.	—	—	100	0,13	1,70	0,92	23,9
3.	—	65	55	0,11	1,76	0,98	27,2
4.	60	65	55	0,09	1,73	0,96	27,8

b) expozice při barevné teplotě 2 850 °K

pokus č.	IV	V	VI	D ₀	D _{max}	D	(°ČSN)
1.	—	—	—	—	—	—	—
2.	—	—	100	0,13	1,46	0,83	25,0
3.	—	65	55	0,12	1,73	0,92	27,6
4.	60	65	55	0,10	1,75	0,96	28,4

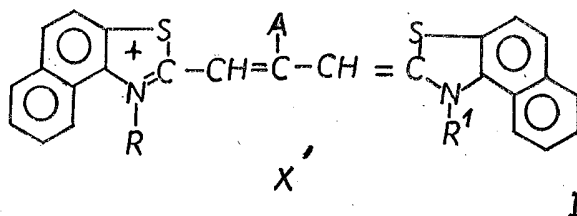
Průběh sensibilizace je patrný z příloženého výkresu, kde na obrázku 1 je zobrazen průběh spektrální citlivosti při použití sensibilizátoru VI, na obrázku 2 je použito kom-

binace sensibilizátorů V + VI a na obrázku 3 je použito kombinace sensibilizátorů IV + V + VI.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob supersensibilizace halogenstříbrných negativních černobílých a chromogenně vyvolávaných fotografických materiálů bez přídavku i s přídavkem barvotvorných komponent jednovrstvých i vícevrstvých fotografických materiálů prováděné klasický-

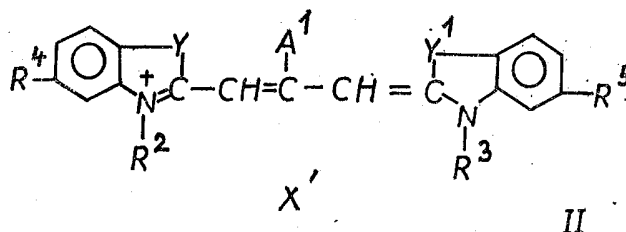
mi metodami či metodou oddělování pevné fáze v ortochromatické i panchromatické oblasti spektra, vyznačující se tím, že se použije kombinace dvou panchromatických sensibilizátorů I, II a jednoho ortochromatického sensibilizátoru III



kde

R, R¹ znamenají alkylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 nebo sulfoalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 3 nebo 4,

A znamená vodíkový atom, alkylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 nebo fenylovou skupinu, a X znamená anion,



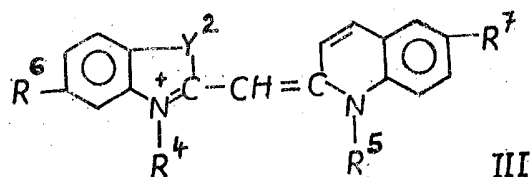
kde

Y, Y¹ znamenají atom síry nebo selenu,
R², R³ znamenají alkylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 2 nebo sulfoalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 3 nebo 4,

R⁴, R⁵ znamenají vodíkový atom, alkylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 nebo alkoxylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 nebo halogen,

A¹ znamená alkylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 a

X' znamená anion,



III

kde

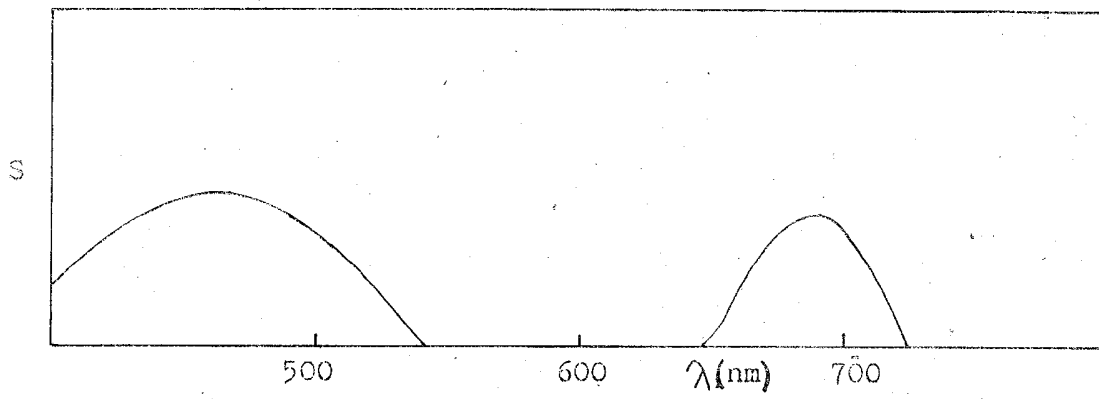
Y² znamená atom kyslíku, síry nebo selenu,

R⁴, R⁵ znamenají alkylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 nebo sulfoalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 3 nebo 4,

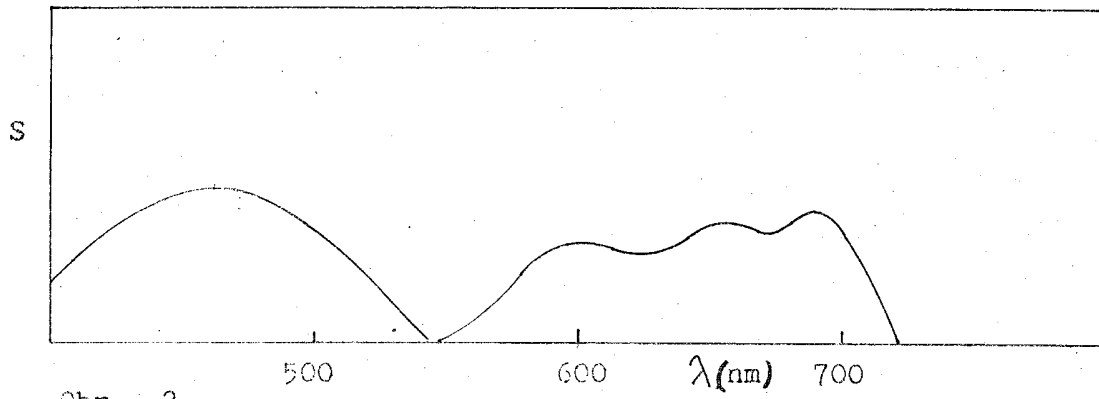
R⁶ znamená vodíkový atom, alkylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2, alkoxylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2, fenylovou skupinu nebo halogen,

R⁷ znamená vodíkový atom, alkylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 nebo alkoxylovou skupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 a X' znamená anion.

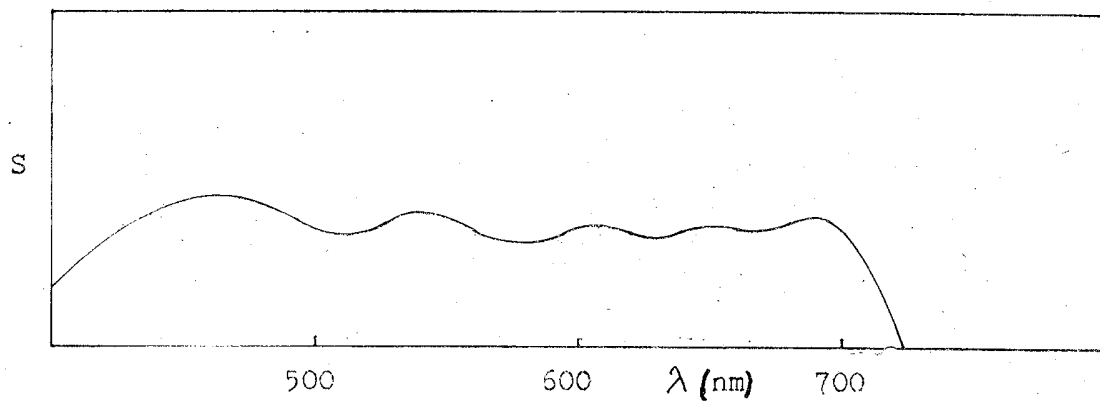
1 list výkresů



Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3