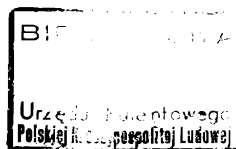


4 lutego 1928 r.

URZĄD PATENTOWY



603c 5/02



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 8113.

Edwin Ernest Jelley
(Malvern, Natal, Związek Południowo-Afrykański).

~~Kl. 57 b 9.~~
57b, 5/02

Sposób otrzymywania odbitek fotograficznych na papierze, pergaminie i podobnych materiałach.

Zgłoszono 4 maja 1926 r.

Udzielono 6 grudnia 1927 r.

Pierwszeństwo: 24 lipca 1925 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania z negatywów odbitek fotograficznych na papierze, pergaminie i tym podobnych materiałach. Sposób polega na tem, iż dowolny, czysty papier czyni się światłoczułym, pokrywając bezpośrednio jego powierzchnię roztworem, zawierającym sól srebra, w której srebro jest połączone chemicznie z jednym lub kilkoma z trzech chlorowców, t. j. *Cl*, *Br* i *J*, oraz rozpuszczalnym w wodzie słabym kwasem organicznym nietłotnym i krystalizującym. Do powyższego traktowania papieru nadaje się w szczególności chloran srebra i kwas cytrynowy.

Papier tak przygotowany naświetla się za pośrednictwem negatywu fotograficzne-

go aż do chwili słabego zarysowania się obrazu, poczem utrwała się go zapomocą organicznego czynnika redukującego, który rozkładając czynniki chemiczne osadza srebro metaliczne, na papierze naświetlonym. Zapoczątkowanie tej reakcji działa katalitycznie, zwiększając ogromnie szybkość redukcji soli srebra znajdujących się w bezpośrednim sąsiedztwie. Jeżeli papier po naczuleniu go zawiera rozpuszczalną sól srebra w ilości, niewystarczającej do tego, aby dać obraz o potrzebnej wyrazistości, wówczas papier ten utrwała się po naświetleniu w roztworze, posiadającym koncentrację jonów wodorowych od 0,0001 do 0,01 i zawierającym rozpuszczalną sól srebra w takiej ilości, aby mogła ona

nadać obrazowi pożądaną wyrazistość, w połączeniu z dowolnym organicznym czynnikiem redukującym, który może wywołać obraz całkowity w ciągu jednej do dwudziestu minut.

Stosownie do wynalazku papier, podlegający naczuleniu, pokrywa się roztworem, zawierającym pewien chlorowiec, połączony chemicznie z solą srebra o rozpuszczalności powyżej 5 g w 100 cm³ wody. Roztwór ten nakłada się bezpośrednio na powierzchnię papieru, który otrzymuje wówczas sól srebra w ilości dostatecznej do nadania wywołanemu obrazowi pożądaney wyrazistości. Jeżeli jednak użyta sól srebra posiada rozpuszczalność od 0,01 do 5 części wagowych w 100 częściach wagowych wody, wówczas sól srebra tworzy się na samej powierzchni drogą podwójnego rozkładu. Jeżeli np. papier ma być naczulony zapomocą bromianu srebra, to wówczas papier pokrywa się dziesięcioprocentowym roztworem azotanu srebra, poczem suszy go się i pokrywa jego powierzchnię nadmiarem roztworu bromianu rozpuszczalnego, np. bromianu sodu. W celu zabezpieczenia papieru dodaje się do roztworu naczulającego słaby kwas organiczny rozpuszczalny w wodzie, nietlotny i krystaliczny, który nawet w stężonym roztworze wodnym nie może dać koncentracji jonów węglowodorowych większej od 0,2. Do celu powyższego nadają się najlepiej kwasy cytrynowy i winowy, które są przytem stosunkowo tanie. Ilość kwasu, użytego do papieru, można zmieniać w szerokich granicach, przyczem przekonano się, że w wypadku użycia soli srebra o małej rozpuszczalności, do zabezpieczenia papieru trzeba użyć kwasu mniejszą ilość, aniżeli w wypadku użycia soli srebra o rozpuszczalności dużej. Ilość użytego kwasu zależy zazwyczaj od ilości soli srebra. Przytoczone poniżej stosunki dają zadowalniające wyniki:

Rozpuszczalność soli srebra w gramach na 100 cm ³	Ilość kwasu w gramach na 1 g soli srebra
0,01	od 0,1 do 5
0,1	10
1	20
10	40

Dobre wyniki osiąga się, gdy potraktowany papier zawiera 0,0005 g chloranu srebra i 0,02 g kwasu cytrynowego na każdy cm² powierzchni światłoczułej. W pewnych razach sól srebra i słaby kwas można nałożyć na papier jednocześnie. Można, np. naczulić powierzchnię papieru zapomocą roztworu, zawierającego 10 części wagowych chloranu srebra i 40 części wagowych kwasu winowego, rozpuszczonych w 100 częściach wagowych wody. Przekonano się jednak, że najlepsze wyniki osiąga się, jeżeli powierzchnię papieru naczulić najpierw zapomocą roztworu wodnego rozpuszczalnej soli srebra, a następnie, po wysuszeniu, potraktować ten papier roztworem rozpuszczalnego w wodzie nietlotnego i krystalicznego słabego kwasu. Kwas taki np. kwas cytrynowy, kwas winowy, kwas 2, 3, 6-tróchlorobenzoesowy lub tym podobny rozpuszcza się zazwyczaj w alkoholu etylowym lub metylowym, dzięki czemu nakładanie roztworu kwasowego nie wywiera zupełnie szkodliwego działania na powierzchnię papieru, naczulonego poprzednio.

Jeden ze sposobów naczulania papieru według wynalazku polega na tem, iż papier pokrywa się roztworem 10 części wagowych chloranu srebra, rozpuszczonego w 100 częściach wagowych wody przy temperaturze 20°C. Nakładanie roztworu na powierzchnię papieru można wykonać zapomocą pędzla lub natryskiwania albo też zapomocą wałków szklanych. Otrzymany papier naczulony traktuje się następnie roztworem kwasu cytrynowego w alkoholu, przyczem moc tego roztworu wyraża

się 50 częściami wagowymi czystego kwasu cytrynowego, rozpuszczonego w 100 częściach wagowych alkoholu, którego moc powinna wynosić 95% objętościowych. Roztwór alkoholowy kwasu cytrynowego można nałożyć na papier zapomocą napręskiwania lub zapomocą pędzli, wałków lub tym podobnych. Ponieważ chloran srebra, praktycznie biorąc, nie rozpuszcza się w alkoholu, więc roztwór kwasu nie szkodzi zupełnie naczulonej powierzchni papieru. Roztwór alkoholowy wsiąka przytem w papier tak, iż po wyparowaniu alkoholu papier ten jest całkowicie nasycony kwasem cytrynowym, który po wykryształowaniu pomiędzy włóknami papieru służy do dwóch celów, a mianowicie, zabezpiecza papier i dostarcza kwas, potrzebny do wywoływania obrazu na papierze, dzięki czemu wywoływanie można wykonywać zapomocą roztworu, zawierającego jedynie odpowiedni czynnik redukujący. Papier naczulony w powyższy sposób zapomocą chloranu srebra i kwasu cytrynowego można przechowywać w ciemności, w opakowaniu hermetycznym i nieprzepuszczającym wilgoci w przeciągu nieograniczonego czasu.

Przekonano się dalej, że papier, zawierający przynajmniej 0,0005 g rozpuszczalnej soli srebra w cm^2 powierzchni światłoczułej, pozwala osiągnąć potrzebne cieniowania wywołanego obrazu bez dodawania do wywoływacza rozpuszczalnej soli srebra. Jeżeli jednak papier naczulony posiada mniej, niż 0,0005 g rozpuszczalnej soli srebra, to wówczas do wywoływacza należy dodać rozpuszczalnej soli srebra w ilości półtora lub dwa razy większej od ilości rozpuszczalnej soli srebra, której brak w papierze. Jeżeli, np. kawałek papieru o wymiarach 9×12 cm zawiera 0,0001 g chloranu srebra w cm^2 , to wówczas trzeba dodać do wywoływacza od 0,049 g do 0,065 g chloranu srebra lub równoważną ilość innej soli srebra rozpuszczalnej w

wodzie, np. azotanu srebra. Ilość ta waha się w powyższych granicach w zależności od wielkości obrazu wyświetlonego na rzeczonym kawałku papieru. Rozpuszczalną sól srebra można dodać do wywoływacza w ilości do 10 razy większej od przytoczonej powyżej, a pomimo to nadmiar ten nie zepsuje papieru, lecz będzie jedynie niepotrzebną stratą materiału. Jeżeli zasadnicza ilość rozpuszczającej soli srebra, zawartej w papierze światłoczułym, nie jest znana, to wówczas do wywoływacza dodaje się 0,0009 g azotanu srebra na każdy cm^2 powierzchni światłoczułej.

Papier naczulony według wynalazku można przechowywać przez czas nieograniczony w suchym i ciemnym miejscu, ponieważ lekki rozkład, odbywający się na powierzchni papieru w obecności kwasu, użytego do traktowania tego papieru, wytwarza, praktycznie biorąc, nierozpuszczalną sól srebra, która nie wywiera żadnego wpływu na wywoływacz stosowany następnie względem papieru. Papier naczulony zapomocą rozpuszczalnych soli srebra, nie zawierających w związku chemicznym jednego z trzech chlorowców wyższych, nie może być przechowywany przez czas nieograniczony i daje złe wyniki, ponieważ tworzą się na nim drobnitkie cząsteczki srebra metalicznego tak, iż przy wywoływaniu takiego papieru zepsutego srebro osadza się na całej jego powierzchni, wytwarzając zamglenie.

Fluor, pomimo, że jest chlorowcem, nie może być użyty, jak wymienione powyżej chlorowce, ponieważ fluorek srebra nie jest produktem końcowym rozkładu rozpuszczalnych soli srebra, zawierających związany fluor, a to wskutek wielkiej rozpuszczalności fluorku srebra. Z pośród trzech chlorowców, które można użyć w wynalazku niniejszym, jod jest nieco gorszym od bromu i chloru, a rozpuszczalne sole srebrze, zawierające związany chlor, są najskuteczniejsze. Główne rozpuszczalne

sole srebrne, które można użyć, są następujące: chloran srebra, nadchloran srebra, bromian srebra i sole srebrne kwasów organicznych, zawierających podstawiony chlor, brom lub jod, które mogą rozpuszczać się w wodzie w stopniu większym, aniżeli 0,01 części wagowych w 100 częściach wagowych wody przy ciśnieniu atmosferycznym, jak np. 2, 3 dwuchlorobenzoan srebra, 2, 5 dwuchlorobenzoan srebra, 2, 3, 4 tróchlorobenzoan srebra, 2, 3, 6 tróchlorobenzoan srebra, chlorosalicylan srebra, dwuchlorosalicylan srebra, ortochlorobenzoan srebra, ortobromobenzoan srebra 2, 3, 4, 5 czterochlorobenzoan srebra, 3, 4, 5, 6 czterochlorobenzoan srebra, dwuchlorobenzosiarczan srebra lub tym podobne związki.

Papier, użyty do naczulania, może być dowolny, ale czysty i o takim zabarwieniu, grubości i powierzchni, aby gotowe fotografie miały dobry wygląd. Najlepiej nadaje się w większości wypadków mocny papier biały, drobno-włóknisty. Papier, naczulony w sposób powyższy i zawierający przynajmniej 0,0005 g soli srebra i 0,02 g rozpuszczalnego, nietłoczego i krystalicznego słabego kwasu w 1 cm², daje szeroką skalę cieniów, odpowiednio do długości naświetlania i odpowiednio do użytego wywoływacza.

Na papierze naczulonym zapomocą chloranu srebra łącznie z kwasem cytrynowym można otrzymywać drogą użycia wywoływacza w postaci roztworu 1 g metolu (siarczan metylo-para-amido-meta-krezolowy) w 500 cm³ wody odcienie następujące: przy wystawieniu na światło słoneczne w ciągu 2 sek—niebieskawo-czarny, w ciągu 4 sek—czarny, w ciągu 10 sek—mocno-czarny, w ciągu 40 sek—sepiowy, a w ciągu 2 min—mocno-brunatny.

Stosując wywoływacz w postaci 0,3 g metolu i dwóch hydrochinonu, rozpuszczonych w 500 cm³ wody, można otrzy-

mać odcienie następujące: przy wystawieniu na światło słoneczne w ciągu 4 sek—sepiowy, a w ciągu 10 sek—mocno brunatny.

Wywoływacz, zawierający 2 g pyrogallolu, rozpuszczonego w 500 cm³ wody, daje przy wystawieniu na światło w ciągu 2 sek do 5 min—odcienie mocno brunatne.

Czas naświetlania, przytoczony powyżej, dotyczy negatywów o przeświatłości normalnej. Naświetlanie papieru można wykonywać zapomocą rozproszonego światła dziennego, światła łukowego, światła, otrzymywanego przy spalaniu taśmy magnetycznej lub innego odpowiedniego światła sztucznego. Jeżeli papier naświetlany był zapomocą światła słonecznego bardzo krótko, np. przez 2 sek, to wówczas na papierze uwidaczniają się jedynie cienie najgłębsze, a pozostałość obrazu jest niewidoczną, ale naświetlenie to można potem przedłużyć tak, aby zdjęcie osiągnęło niezbędną wyrazistość, poczem traktuje się je krótko zapomocą wywoływacza. Jak widać z powyższego, papier niniejszy można naświetlać przez okres czasu, wahający się w ogromnych granicach, co jest jego wielką zaletą praktyczną.

Wywoływanie papieru niniejszego można wykonywać w rozproszonym świetle dziennym lub przy jasnym świetle sztucznym, wobec czego ciemnia jest zupełnie niepotrzebna. Po ukończeniu wywoływania naświetlonego papieru, należy go płukać w wodzie bieżącej, w ciągu, np. jednej minuty celem usunięcia pozostałej soli srebra, kwasu i wywoływacza, poczem odbitkę utrwała się zapomocą roztworu, składającego się z 10 g tiosiarczanu sodu i 5 g dwuwęglanu sodowego, rozcieńczonych wodą do objętości 100 cm³.

W razie potrzeby można użyć również innego utrwalacza, ale należy przytem zaznaczyć, że roztwór przytoczony powyżej jest bardziej odpowiedni, gdyż jest tani i zapobiega wyblaknięciu otrzymanych odbi-

tek. Utrwalanie powinno trwać od jednej do dwóch minut, poczem odbitkę można wypłókać i wysuszyć w sposób zwykły.

Jeżeli jednak papier naczulony w sposób niniejszy zawiera mniej, aniżeli 0,0005 g rozpuszczalnej soli srebra na 1 cm² powierzchni naczulonej, to wówczas do wywoływacza należy dodać rozpuszczalnej soli srebra i zmienić czas trwania naświetlania celem otrzymania obrazu o dostatecznej wyrazistości i cieniowaniu. Najważniejsza różnica postępowania w danym wypadku polega na tem, iż papier naświetla się bardzo krótko, a żądane odcienie odbitki osiąga się zapomocą rozmaitych czynników redukujących. Jeżeli, np. chcemy otrzymać odcienie czarne, to papier naświetla się przez kliszę jedynie do chwili słabego uwidocznienia się najgłębszych cieniów zdjęcia, poczem wywołuje go się zapomocą roztworu, składającego się z 0,1 g metolu, 1 g kwasu cytrynowego, 0,05 do 0,1 g azotanu srebra i 30 cm³ wody.

Roztwór w tej ilości wystarczy do wywołania odbitki rozmiarów 9x12 cm i powinien być użyty tylko raz jeden. Zamiast azotanu srebra można użyć innej rozpuszczalnej soli srebra, z wyjątkiem nadmanganianu i azotku srebra, które niszczą wywoływacz.

Ciepłe odcienie sepiowe otrzymuje się zapomocą wywoływacza, w którym kwas cytrynowy jest zastąpiony kwasem winowym albo też zapomocą roztworu, składającego się z: 0,15 g hydrochinonu, 0,05 metolu, 0,005 do 0,1 g azotanu srebra, 2 g kwasu cytrynowego i 30 cm³ wody.

Mocne tony brunatne otrzymuje się zapomocą wywoływacza, zawierającego 0,4 g pyrogallolu, 1 g kwasu cytrynowego, 0,05 do 0,1 g azotanu srebra i 30 cm³ wody. Przy wywoływaniu papieru naczulonego w sposób niniejszy, należy, celem otrzymania dobrych wyników, utrzymać koncentrację jonów wodorowych wywoływacza w granicach od 0,0001 do 0,01, a

wobec tego kwasy o dużej jonizacji jak, np. kwas siarkowy nie nadają się do celów powyższych, gdyż kwasy, jonizujące się umiarkowanie, można łatwiej miarkować. Ilość kwasu cytrynowego w wywoływaczu można więc zmieniać od jednego do 25% bez złego wpływu na rodzaj wywołanego obrazu. Wywoływanie papieru może trwać 1—20 min, a to w zależności od ilości dodanego organicznego czynnika redukującego. W praktyce najdogodniej jest miarkować wywoływanie tak, aby trwało 3 min. Po naświetleniu papieru, zawierającego powyżej 0,0005 g rozpuszczalnej soli srebra na cm², łącznie z odpowiednią ilością rozpuszczalnego w wodzie nietłotnego i krystalicznego kwasu, naświetlony papier umieszcza się w waniencie z wodą tak, aby woda pokryła papier warstwą o grubości od 0,2 do 0,5 cm, poczem do waniencji tej wlewa się stopniowo stężony roztwór czynnika redukującego, mieszając ciągle aż do ciemności, gdy wywoływanie osiągnie żadaną szybkość. Jedynym wywoływaczem fotograficznym, który nie daje dobrych wyników, będąc stosowanym w sposób powyższy, jest dwuamidofenol (amidol), ponieważ wytwarza mgłę na papierze, a to prawdopodobnie z tej przyczyny, iż w wypadku użycia roztworów, wywołujących koncentrację jonów wodorowych od 0,0001 do 0,01, amidol sprawia, że wywoływanie trwa mniej niż jedną minutę. Kwas, użyty w celu nadania wywoływaczowi potrzebnej koncentracji jonów wodorowych, nie powinien tworzyć związków nierozpuszczalnych z rozpuszczalnymi solami srebra, ponieważ przy wykonywaniu sposobu według wynalazku należy unikać tworzenia się nierozpuszczalnych soli srebrnych. Obecność kwasu solnego w wywoływaczu zapobiega tworzeniu się na początkowym nikłym obrazie odbitki srebra metalicznego.

Ponieważ sól srebra, usunięta drogą rozpuszczenia, przechodzi z papieru do wywoływacza, z którego następnie osadza

się ponownie w postaci srebra metalicznego na słabym początkowo lub niewidocznym obrazie, otrzymanym przez wystawienie papieru na światło, więc wanienska, służąca do wywoływania, musi być zupełnie czysta i wolna od cząsteczek lub śladów srebra metalicznego, które działa jako zawiązek i sprawia, że srebro z wywoływacza osadza się na waniencie zamiast na papierze. Wobec powyższego najlepiej jest używać wanienski szklanej, którą można myć zapomocą stężonego kwasu azotowego. Wanienski, zrobione z masy cementowej, emaljowane, porcelanowe lub z masy papierowej można używać również do wywoływania, po uprzednim pokryciu ich warstwą twardego wosku parafinowego. Po zabrudzeniu się warstwy wosku parafinowego można ją usunąć zapomocą wody gorącej, a następnie pokryć wanienską świeżą warstwą tego wosku.

Dzięki użyciu do wytwarzania papieru fotograficznego według wynalazku rozpuszczalnych soli srebrowych, związanych chemicznie z jednym lub kilkoma z trzech chlorowców łącznie z rozpuszczalnym w wodzie, nielotnym i krystalicznym kwasem, osiąga się korzyści następujące: 1. stosowanie emulsji ciał koloidalnych, takich jak żelatyna lub kolodium, w roli czynnika unoszącego sól srebra jest zbędne; 2. naczulanie papieru zapomocą roztworu soli srebrowych i zabezpieczanie tego papieru zapomocą kwasu rozpuszczonego w odpowiednim rozczynniku można wykonywać mechanicznie z wielką szybkością, przy czem nakładanie warstwy naczulającej odbywa się w sposób bardzo prosty; 3. papier naczulony i stosowany według wynalazku można otrzymywać bardzo tanio; 4. papier niniejszy można naświetlać, wywoływać i utrzymywać w rozproszonym świetle dziennym lub jasnym świetle sztucznym bez uciekania się do ciemni fotograficznej; 5. długość czasu naświetlania może się wa-

hać w bardzo szerokich granicach; 6. na papierze niniejszym można otrzymać bardzo dużą skalę odcieni drogą zmieniania długości naświetlania lub wywoływania tego papieru, dzięki czemu stosowanie specjalnych roztworów tonujących staje się zbędne.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania odbitek fotograficznych na papierze, pergaminie lub podobnym materiale, znamienno tem, że na papier nakłada się roztwór, zawierający rozpuszczalną sól srebra, związaną chemicznie z jednym lub kilkoma z trzech chlorowców, t. j. jodem, bromem lub chlorem i słaby kwas, rozpuszczalny w wodzie, nielotny i krystaliczny, poczem papier, naczulony w ten sposób, naświetla się za pośrednictwem negatywu i wywołuje obraz fotograficzny zapomocą roztworu organicznego czynnika redukującego, który usuwa drogą rozpuszczania sól srebra i kwas z papieru i osadza srebro metaliczne na wywołanym obrazie.

2. Sposób według zastrz. 1, w zastosowaniu do papieru, który po naczuleniu nie zawiera rozpuszczalnej soli srebra w ilości dostatecznej do nadania obrazowi potrzebnej wyrazistości, znamienno tem, iż polega na wywoływaniu fotografii zapomocą roztworu o koncentracji jonów wodorowych od 0,0001 do 0,01, zawierającego rozpuszczalną sól srebra w ilości dostatecznej do nadania obrazowi żądanej wyrazistości w połączeniu z organicznym czynnikiem redukującym, mogącym wykonać całkowite wywołanie w przeciągu czasu od 1 do 20 min.

3. Sposób wytwarzania papieru światłoczułego, wolnego od emulsji koloidalnych i zachowującego swe własności przy przechowywaniu w ciemności przez czas nieograniczony według zastrz. 1, znamienno tem, że papier czysty pokrywa się bezpośred-

nio roztworem, zawierającym rozpuszczalną sól srebra, o rozpuszczalności w wodzie większej od 0,01 części wagowych w 100 częściach wagowych wody, która to sól jest związana chemicznie z jednym lub kilkoma z trzech chlorowców wymienionych i traktuje słabym kwasem, rozpuszczalnym w wodzie, nietłotnym i krystalicznym.

4. Sposób według zastrz. 3, znamieny

tem, że papier traktuje się chloranem srebra i kwasem cytrynowym.

5. Sposób według zastrz. 3, znamieny tem, że roztwór zawiera chloran srebra i kwas cytrynowy.

Edwin Ernest Jelley.

Zastępca: M. Brokman,
rzecznik patentowy.