



Opublikowano dnia 17 lipca 1963 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

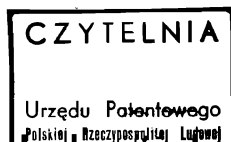
OPIS PATENTOWY

Nr 43791

516,7/30
Kl. 57 b, 18/08

Lew Polakow

Warszawa, Polska



Sposób wywoływania fotograficznych wielowarstwowych obrazów barwnych

Patent trwa od dnia 7 marca 1960 r.

Wynalazek stawia sobie za zadanie umożliwienie otrzymywania pełnowartościowych kopii czarno-białych na wielowarstwowych emulsjach barwnych oraz poprawienie rozdzielczości i gradacji negatywów kolorowych przy prostym i pewnym sposobie wywoływania.

Dotychczas znane były liczne sposoby wywoływania barwnego wielowarstwowych emulsji fotograficznych w zastosowaniu do fotografii i kinematografii. Między innymi stosowano wielowarstwowe emulsje, których kolejne warstwy nauczulone były na różne barwy. Emulsje te nie zawierały komponentów barwnych, zaś po naświetleniu wywoływano je w wywoływaczach czarno-białych, następnie po utrwaleniu i wypłukaniu zamieniano w procesie tak zwanej dyfuzji kontrolowanej kolejno poszczególne warstwy na związek srebrowy i wywoływano ponownie każdą warstwę wywoływaczami, zawierającymi odpowiednie komponenty barwne (patent niemiec-

ki 616941, angielskie 376838, 447092). Proces wymieniony jest bardzo skomplikowany, wymaga bowiem tylokrotnego wybielania znaną metodą dyfuzji kontrolowanej, z ilu warstw naczulonych na poszczególne zakresy widma składa się emulsja oraz tylokrotnego płukania i wywoływania barwnego.

W normalnych obrazach kolorowych występują trzy warstwy, czułe na światło niebieskie, zielone i czerwone. Proces wywoływania barwnego sprowadzał się w takich emulsjach do trzykrotnego, kolejnego wybielania następujących po sobie warstw emulsji i trzykrotnego kolejnego wywoływania wybielonych warstw trzema wywoływaczami, z których każdy zawierał komponent, tworzący w wywoływanej emulsji barwnik o barwie dopełniającej do tej, na którą warstwa była uprzednio czuła.

Z emulsji opisanych wyżej można było otrzymywać pełnowartościowe kopie czarno-białe po wstępnym wywołaniu, utrwaleniu i wypłukaniu takiej emulsji. Czułość na wszystkie

barwy widma, możność stosowania drobnoziarnistych i wyrównawczych wywoływaczy dawała gwarancję otrzymywania poprawnych tonalnie i o właściwej gradacji, drobnoziarnistych negatywów. Stosowanie jednak takich emulsji dla celów fotografii i kinematografii kolorowej nie mogło znaleźć szerszego zastosowania z powodu bardzo skomplikowanego procesu wywoływania barwnego. Wielokrotne wybielanie i ponowne wywoływanie było procesem długim i skomplikowanym, wymagało niezwykle dokładnego stosowania szeregu czynników, jak temperatury, składu poszczególnych kąpeli, czasu ich działania itp., które w decydujący sposób wpływały na wynik końcowy. Emulsja w wyniku stosowania licznych kąpeli o znacznym stopniu alkaliczności źle trzymała się podłoża i nieraz spływała, zaś zapobiegawcze, międzyoperacyjne garbowanie jej powodowało całkowity zanik równowagi barw.

W wyniku rozwoju tego zagadnienia opracowano wielowarstwowe emulsje do fotografii kolorowej, które udało się uwolnić od szeregu wyliczonych uprzednio wad.

W odróżnieniu od wyżej opisanych, zawierają one komponenty w samych warstwach światłoczułych, które przez związanie ich z łańcuchami alifatycznymi wyższych homologów zatraciły zdolność przedyfundowania z jednej warstwy do innych. W emulsjach takich w trakcie redukcji naświetlonej soli srebrowej przez wywoływacz zawierający aromatyczny związek aminowy, powstają w wyniku sprzęgania między produkcjami oksydacji wywoływacza z odpowiednimi komponentami określone barwniki, np. niebiesko-zielony — w warstwie czulej na światło czerwone, purpurowy — w warstwie czulej na światło zielone oraz żółty — w warstwie czulej na światło niebieskie.

Proces wywoływania odbywa się dla wszystkich warstw równocześnie, gdyż wywoływacz, dyfundując w głąb emulsji redukuje naświetlony związek srebrowy we wszystkich warstwach, z których się ona składa. Skład wywoływacza i warunki wywoływania są zwykle tak dobrane, by w powstałym obrazie barwnym współczynniki wywoływania (wartości kontrastu, tak zwana gamma) dla wszystkich składowych warstw barwnych posiadały tę samą wartość, gdyż jedynie w takim przypadku otrzymuje się poprawną równowagę barw obrazu.

Wywoływacze chromogenowe składają się zazwyczaj z substancji wywołującej, którą jest

aromatyczny związek aminowy, substancji konserwującej, przeważnie chlorowodorku lub siarczanu hydroksylaminy łącznie z siarczynem sodowym, substancji przyspieszającej, którą zwykle są węglany sodu lub potasu oraz z substancji regulującej wywoływanie, którą jest zwykle bromek potasu.

Jak wskazuje wymienione zestawienie, stosuje się w omawianych przypadkach wywoływacze analogiczne do znanych od dawna i stosowanych w fotograficznych technikach czarno-białych, tzw. wywoływacze średnio alkaliczne. Stosowane są one zwykle do wywoływania obrazów pozytywowych na podłożu papierowym lub przezroczystym i otrzymuje się dzięki nim obrazy o dużym kontraście. Do wywoływania obrazów negatywowych, wywoływacze tego typu nie są stosowane, gdyż skutkiem znacznej alkaliczności w czasie redukcji naświetlonego związku srebrowego powodują powstawanie osadu srebrowego, składającego się z ziaren o większej średnicy, niż w przypadkach stosowania wywoływaczy słabo alkalicznych. Ponadto ziarna w omawianym przypadku mają tendencję do tworzenia skupień. Drugą poważną wadą takich wywoływaczy jest otrzymywanie przy ich użyciu negatywów o gorszej gradacji, niż powstałych w wyniku działania wywoływaczy słabo alkalicznych.

W czasie wywoływania barwnego barwniki tworzą się w bezpośrednim sąsiedztwie każdego powstającego kryształka srebrowego. Ziarenko srebra jest otoczone warstwą barwnika, tworzącego czaszą kulistą, której wnętrze wypełnione jest srebrem metalicznym. Potwierdza to obserwacja makroskopowa wywołanej, utrwalonej, lecz nie wybielonej emulsji barwnej. Po usunięciu srebra z wywołanej emulsji przez traktowanie np. osłabiaczem Farmera, w miejscu każdego usuniętego ziarenka srebrowego pozostaje skupienie barwnika o wymiarach większych niż usunięte ziarno.

Jasne jest jednak, że im mniejsze były wymiary kryształka srebra, tym mniejszą przestrzeń zajmować będzie skupienie barwnika.

Dalszym logicznym wnioskiem powyższego rozumowania będzie zależność gradacji, ziarnistości oraz rozdzielczości obrazu barwnego od tych samych elementów powstałego w czasie wywoływania obrazu srebrowego.

Stosowanie jednakże bezpośredniego, słabo alkalicznego wywoływania chromogenowego, przez użycie wywoływaczy wyrównawczych nastęrcza znaczne trudności. Proces sprzęgania barwników przebiega jedynie prawidłowo

w środowisku o stosunkowo dużej alkaliczności i dlatego w jednym procesie wywoływania nie udało się usunąć opisanych wyżej wad barwnych obrazów negatywowych.

Bezpośrednie wywoływanie barwne w zastosowaniu do kinematografii posiada jeszcze inne wady. Bardzo często istnieje konieczność wykonywania czarno-białych kopii z negatywu kinematograficznego. Służyć one mogą zarówno do transmisji telewizyjnych, jak i do projekcji kinowych. Kopiowanie negatywów barwnych na standardowym, czarno-białym światłoczułym materiale pozytywowym nie może dać poprawnych kopii. Wymieniona taśma pozytywowa jest nie barwoczuła, wrażliwa jedynie na działanie promieni niebiesko-fioletowych. Z tego powodu poszczególne elementy obrazu barwnego, w czasie kopiowania ich na taką taśmę, wywierają działanie odpowiadające nie tylko wartości tonalnej fotografowanego obiektu, lecz przepuszczalności barwnika negatywowego, znajdującego się w danym miejscu emulsji negatywowej dla promieni niebiesko-fioletowych. Przykładowo, fotografowany przedmiot jaskrawo czerwony wywrze działanie na panchromatyczną warstwę negatywu, co po wywołaniu barwnym powoduje powstanie jedynie barwnika niebiesko-zielonego o dużej przepuszczalności dla promieni niebiesko-fioletowych. Po skopiowaniu na pozytywowej emulsji nie barwoczułej otrzyma się przedmiot czarny, a więc odbiegający tonalnie od fotografowanego. Podobnie można wykazać, że przedmiot zielony, a więc purpurowy na negatywie, przepuszczający również promienie niebiesko-fioletowe dałby w wyniku w obrazie pozytywowym barwę czarną lub ciemno szarą, zaś przedmiot niebieski żółty w negatywie, a więc nie przepuszczający promieni niebiesko-fioletowych dają barwę białą. Charakter takich obrazów przypominałby fotografie z okresu, kiedy nie znane były w fotochemii sensybilizatory chemiczne i optyczne.

Możnaby było usunąć opisane braki przez zastosowanie orto-panchromatycznej taśmy pozytywowej do kopiowania negatywów barwnych. Stworzyłoby to konieczność stosowania w kopiarniach i przy maszynach wywołujących pozytywy ciemno zielonego oświetlenia ciemniowego, co pogorszyłoby warunki bezpieczeństwa i wydajności pracy personelu obsługującego odpowiednie urządzenia techniczne.

Logiczną konsekwencją poprzedniego rozumowania jest zgodnie z celem wynalazku stosowanie wielowarstwowych emulsji barwnych,

zawierających komponenty w postaci nie dyfundującej, wywoływanie wstępne takiej emulsji wywoływaczem drobnociarnistym i wyrównawczym, celem poprawy ogólnych walorów negatywów i dla wykonania poprawnych kopii czarno-białych oraz wywoływanie powtórne otrzymanego negatywu czarno-białego, po jego uprzednim wybieleniu i naświetleniu, dzięki czemu zostanie zachowana gradacja otrzymana w wywołaniu czarno-białym, układ ziaren oraz zwiększona rozdzielczość i drobnociarnistość obrazu.

Próby doświadczalne z emulsjami opisanego wyżej typu potwierdzają wszystkie wymienione dane.

Dla przykładu podaje się poniższe materiały cyfrowe, które są wynikami doświadczeń z kolorową taśmą kinematograficzną Agfacolor typ B.

1. Taśmę wywołano w temperaturze 20°C w wywoływaczu barwnym, zawierającym 50 g bezwodnego węglanu sodowego na 1000 ml wywoływacza, do wartości współczynnika kontrastowości $\gamma = 0,6$.

Otrzymano rozdzielczość 44 linie na milimetr.

Długość odcinka prostoliniowego krzywej gradacji odpowiadała różnicy naświetlenia ok. 1:8, co w wartości logarytmicznej naświetlenia = 0,9.

2. Taśmę wywołano w temperaturze 22°C w wywoływaczu pozbawionym węglanu alkalicznego, zawierającym 100 g bezwodnego siarczynu sodowego na 1000 ml wywoływacza do otrzymania wartości $\gamma = 0,6$.

Otrzymano negatyw czarno-biały o rozdzielczości 59 linii na milimetr.

Długość odcinka prostoliniowego krzywej gradacji odpowiadała różnicy naświetlenia wynoszącej około 1:13,3, co w wartości logarytmicznej naświetlenia = 1,1.

3. Taśmę otrzymaną zgodnie z pkt. 2 wywołano po wybieleniu w wywoływaczu barwnym o składzie zgodnie z pkt. 1.

Otrzymano rozdzielczość około 55 linii na milimetr.

Długość odcinka prostoliniowego krzywej gradacji odpowiadała różnicy naświetlenia wynoszącej około 1:13,3, co w wartości logarytmicznej naświetlenia = 1,1.

Zestawienie danych zawartych w pkt. 1 i 3 potwierdza dostatecznie zalety proponowanego w niniejszym wynalazku sposobu wywołowania.

Wywoływacz czarno-biały powinien zawie-

rać stosunkowo znaczną ilość siarczynu sodowego, w celu pochłonięcia produktów oksydacji aromatycznego związku aminowego i uniemożliwienia tym samym procesu sprzęgania barwników (do 10% wagowej zawartości bezwodnego siarczynu sodowego w stosunku do ilości użytego płynu).

Warunkiem koniecznym jest stosowanie wywoływaczy, utrwalaczy i kąpeli wybielających, nie wywierających szkodliwego działania na zawarte w emulsji komponenty nie dyfundujące.

Wszystkie czynności, związane z wywoływaniem taśmy kolorowej do celów kinematograficznych, mogą być dla omawianych przypadków wykonywane przez stosowanie maszyn i urządzeń przeznaczonych do obróbki taśmy czarno-białej. Dotyczy to zarówno wywoływaczy jak i urządzeń sensitometrycznych i montażowych. Po wstępnym szybkim i prostym wywołaniu czarno-białym można z takich negatywów wykonać dowolną ilość kopii czarno-białych, ocenić wartość artystyczną wywołanego fragmentu filmu oraz dokonać wstępnego montażu. Można również na takich negatywach usunąć pewne partie obrazu np. osłabiaczem Farmera w celu wykonania przejęć między poszczególnymi scenami filmu oraz dla wykonania fotomontaży.

W celu ujawnienia barw należy zawarty w negatywie strąć srebrowy utlenić na bromek srebra przez kąpiel, np. w mieszaninie roztworów żelazicjanku alkalicznego i bromku potasu, następnie po wypłukaniu negatywu i naświetleniu powstałego bromku srebra wywołać ponownie negatyw w wywoływaczu barwnym.

Przed wywołaniem barwnym można w razie potrzeby zgarbować emulsję (zahartować), np. w 2% roztworze alunu glinowo-potasowego lub w 2% formalinie.

Proces zgarbowania emulsji oraz temperatura wywoływania barwnego nie mogą mieć

wpływu na jakość obrazu barwnego, gdy w tym stadium wywoływania może ulec redukcji, nie więcej niż otrzymana w poprzedzającym procesie ilość bromku srebra, tworzącego jak wykazano poprzednio, drobnoziarnisty o korzystnej gradacji obraz negatywow.

Po wywołaniu chromogenowym należy w znany sposób usunąć pozostałe srebro z negatywu, wypłukać go i wysuszyć.

Z tak powstałych negatywów barwnych można z kolei wykonać odpowiednią ilość kopii kolorowych, których jakość będzie lepsza od wykonywanych z negatywów wywoływanych bezpośrednio w wywoływaczach chromogenowych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wywoływania fotograficznych wielowarstwowych obrazów barwnych, posiadających odwrotność tonalną oraz barwy dopełniające w stosunku do fotografowanego lub kopiowanego wozru, to znaczy wykonywanie negatywów z pozytywów i odwrotnie, na wielowarstwowych emulsjach barwnych, zawierających komponenty nie dyfundujące, z których każda warstwa naczulona jest na inny zakres widma świetlnego, znamienny tym, że negatywowi wywołany wstępnie w wywoływaczu nie powodującym sprzęgania barwników dzięki zawartości znacznej ilości substancji redukcyjnych obraz czarno-biały, zawierający komponenty barwne w postaci nie zmienionej, zamienia się po utrwaleniu, wypłukaniu i wysuszeniu, ewentualnie po utrwaleniu, wypłukaniu i przed wysuszeniem, na związek srebrowy i wywołuje wtórnie po naświetleniu w wywoływaczu, zawierającym aromatyczny związek aminowy, którego produkty oksydacji reagują w czasie procesu wywoływania z komponentami zawartymi w wywoływany czarno-białym obrazie negatywowym, tworząc analogiczny do niego obraz barwnikowy.

Lew Polakow