

(19) HU
MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11)
182602

A bejelentés napja: (22) 1979. 09. 18. (21) WO—108

A bejelentés elsőbbsége (32) 1978. 09. 19. DD (33)
(WP G 03 C/207 913) (31)

A közzététel napja: (41) (42) 1983. III. 28.

Megjelent: (45) 1986. május 14.

Nemzetközi
osztályozás:

(51) NSzO₃

G 03 C 1/32



Feltaláló(k):

(72) Dr. Roth Cristoph, okl. vegyész, Schirge Harald, okl. vegyész, Halle-Neustadt, Plaschnik Dieter, Hesse Brigitte, okl. vegyészek, Wolfen, Dr. Nosske, Lutz okl. vegyész, Schkopau, Jeschnek Heinz, okl. vegyész, Dessau, DD

Szabadalmas:

(73) VEB Filmfabrik Wolfen, Fotochemisches Kombinat, Wolfen, DD

(54) Eljárás fényképezési anyagok fénytelenítésére

I

(57) Kivonat

A találmány fényképezési anyagok fénytelenítésére alkalmas eljárásra vonatkozik.

A találmány tárgya különösen fényképezési anyagok ezüst-halogenid-rétegeinek, védőrétegeinek vagy NC-rétegeinek polimerdiszperziókkal történő fénytelenítése. Az eljárásra az jellemző, hogy fénytelenítő szerként polivinilklorid- vagy vinilklorid-keverékpolymerizátum alapú, mikroszuszpenziós vagy gyökös polimerizáció útján kapott polidiszperziót használnak 5–50 súly%, előnyösen 7,5–20 súly%, mennyiségben a fénytelenítendő réteg kötőanyagának száraz súlyára számítva.

Az eljárás fekete-fehér és színes fényképezési anyagok előállítására egyaránt használható.

A találmány fényképezési anyagok fénytelenítésére alkalmas eljárásra vonatkozik.

Ismeretes, hogy fényképezési rétegek felületeit szervesen vagy szerves pigmentek vagy szintetikus polimerrel hozzáadásával lehet fényteleníteni. Ily módon olyan felületi érdességet lehet létesíteni, amely jó retusálhatóságot biztosít és megakadályozza Newton-féle gyűrűk kialakulását másolásnál. Olyan fénytelenítő anyagot kell választani, amely fényképezésileg inaktív és törési indexe hasonlít a szárazzselatin törési indexéhez avégett, hogy zavarosodási jelenségek és szórt fény okozta élességbeli veszteségek elkerülhetők legyenek. A fénytelenített felületeknek továbbá kevésbé ledörzsölhetőnek és ujjlenyomatokkal szemben ellenállóknak kell lenniük.

Az 1,547.639 számú NSZK-beli közzétételi iratban amorf kovasav fénytelenítő szer adagolását javasolják.

Ennek a szernek azonban az a hátránya, hogy magasabb hőmérsékleten hajlamos az agglomerálódásra és emiatt nehezen szűrhető. Ugyancsak nem kielégítő hatást mutatnak az alkáliföldfémek, így a 2,823.136 számú amerikai szabadalmi leírásban megadott sók. Ezeknek a sóknak nagy a sűrűsége és a fedőképessége, ami nagy mértékben befolyásolja a fényképezési tulajdonságokat. További fénytelenítési lehetőségek is vannak az említettek kivételével. Így viaszt (35.234 számú NDK-beli szabadalmi leírás), keményített zselatint (2,522.692 számú NSZK-beli nyilvánossághozatali irat), cellulóz-származékokat (725.698 számú német szabadalmi leírás) vagy szintetikus polimer alapú diszperziókat javasolnak adalékként. Ezeknek az ismert eljárásoknak egy sor hátránya van. Így a viaszal fénytelenített rétegeknek nem kielégítő az érdessége, mivel ez a szárításnál részben veszendőbe megy.

Keményítő, cellulóz-származékok és keményített zselatin nehezen hozzáférhetőek a kívánt szemcsenagyságtartományban és nagy nedvességeknél részben elvesztik fénytelenítő hatásukat. Szintetikus polimerdiszperzióknak az az előnye, hogy fénytelenítő hatásuk az öntésnél a gyors leülepedés következtében nem csökken. Ismert polimerdiszperziók a polisztirol-diszperziók (645.954 számú angol szabadalmi leírás), polimetilmetakrilát és sztirol kopolimerizátum alapú diszperziók (634.174 számú belga szabadalmi és 2,628.643 számú NSZK-beli nyilvánossághozatali irat).

Polisztirolgyantákkal azonban csak nagyon nehéz egységes részecskeeloszlású stabilis diszperziókat előállítani.

Mivel a polisztirol, úgyszintén a polimetilmetakrilát törési indexe jelentős mértékben eltér a zselatin törési indexétől, az ezekkel a diszperziókkal készített fénytelenített fényképezési anyagoknál nagy mérvű zavarosodás és élességvesztés jelentkezik. Ezenkívül előállításuk nagyon költséges, továbbá nehezen reprodukálhatók.

A találmány célja javított eljárás kidolgozása fényképezési anyagok fénytelenítésére, amellyel egyenletes fénytelenítést érünk el, emellett a zavarosodási jelenségeket és a szórt fényt teljesen kizárjuk a hasz-

nált fénytelenítő szerrel, továbbá a fénytelenítő szer nagy ráfordítás nélkül és reprodukálhatóan előállíthatjuk.

A találmány alapját az a feladat-alkotja, hogy szükségessé vált az ismert eljárások hátrányainak, így például a fénytelenítő szer kedvezőtlen törési indexe által okozott megnövekedett zavarosságnak és élességbeli veszteségeknek, továbbá az öntési folyamatnál jelentkező hiányos stabilitásnak, valamint a kedvezőtlen részecskeeloszlás által előidézett hiányos fénytelenítésnek vagy öntési zavaroknak a kiküszöbölése új polimerdiszperzióknak a fényképezési anyagok fénytelenítéséhez való alkalmazása útján.

A feladatot a találmány szerint azzal oldjuk meg, hogy fénytelenítő szerként polivinilklorid- vagy vinilklorid-keverék—polimerizátum alapú, mikroszuszpenziós polimerizáció vagy gyökös polimerizáció útján kapott polimerdiszperziót használunk 5—50 súly^o., előnyösen 7,5—20 súly^o., mennyiségben a fénytelenítendő réteg kötőanyagának száraz súlyára számítva. Ezek a polimerdiszperziók szűk részecskenagyságeloszlással rendelkeznek és előállíthatók 0,1—5 μm nagyságban, ahogy az az 1,301.529 számú NSZK-beli közzétételi iratban és a 978.875 számú angol szabadalmi leírásban (mikroszuszpenziós polimerizáció) vagy a 2,054.108 számú NSZK-beli nyilvánossághozatali iratban (gyökös polimerizáció) le van írva.

Ezek a diszperziók vizes fázisban pótlólagos védőkolloidok hozzáadása nélkül hajlamosak ülepedésre agglomerálás nélkül. A polimer súlyára számítva 20—500 súly^o., védőkolloid, előnyösen 100—200 súly^o., zselatin, hozzáadásával nagyon stabilis diszperziókat kaphatunk. A találmány szerint ezeket időelőtti megdermedés nélkül folyékony formában alkalmazhatjuk fénytelenítő diszperziókként. Lehetőség van azonban arra is, hogy zselatinoldat hozzáadásával a diszperziót megdermesszük és a zselét raktározzuk. Néhány hónapig 278 K^o-on való tárolás után sem jelentkeznek változások a részecskenagyságban és a részecskenagyságeloszlásban. Lehetőség nyílik azonban arra is, hogy a zselét szárítsuk. A találmány-szerinti új fénytelenítő eljárással eziisthalogénid-rétegeket, védőrétegeket, szűrőrétegeket és NC-rétegeket egyaránt fényteleníthetünk.

Az új fénytelenítő eljárás azzal tűnik ki, hogy az alkalmazott fénytelenítő diszperziók egyszerű módon, nagy fordulatszámú diszpergáló készülékek nélkül a kívánt részecskenagyságban és szűk részecskenagyságeloszlásban előállíthatók. Ezáltal 0,1—5 μm-os részecskenagyságnál már kis fénytelenítőszer-koncentráció esetén is hatásos érdesítéshez jutunk.

Mivel a vinilkloridpolimerizátum 1,538-as törési indexe majdnem a zselatin törési indexének felel meg, elkerüljük a zavarosodási jelenségeket és az élességbeli veszteségeket.

A részecskék diszperziók formájában nagyon stabilis agglomerálódással szemben, valamint dimenzióálló nagy nedvességek esetén is. Zselatinnal stabilizálva és dermedés utáni szárítással pótlólagos hűtés nélkül is hosszú ideig tárolhatók és szükség szerint víz-

ben vagy vizes védőkolloidoldatban újra diszpergálhatók. A találmány szerinti eljárás lehetővé teszi különösen finomszemésés fénytelenített zselatinrétegek előállítását.

A találmány szerinti eljárást a következőkben ívitei példákön is bemutatjuk.

1. példa

Fénytelenítő diszperziók előállítása

A jelű fénytelenítő diszperzió

14 liter vízben 1 kg zselatint duzzasztunk és megolvasztunk. Ehhez 318 K°-on hozzáadunk 2 kg polimetilmetakrilátot 11,4 liter metilénkloridban oldva és nagy fordulatszámú keverő segítségével diszpergáljuk. A diszpergálás befejezése után a metilénkloridot eltávolítjuk és a diszperziót 283 K°-on megszilárdulni hagyjuk. A polimer-részecskék átlagos részecskeátmérője 0,478 μm. A polimer-részecskék törési indexe pedig 1,492.

B jelű fénytelenítő diszperzió

9,5 liter vízben 1 kg zselatint duzzasztunk és megolvasztunk. Ehhez hozzáadunk 328 K°-on hagyományos kis fordulatszámú keverés közben 6,45 kg 31 súly%-os polivinilklorid-diszperziót, amelyet mikroszuszpenziós polimerizáció útján állítunk elő, és ahol az átlagos részecskeátmérő 0,481 μm. A hozzáadás befejezése után az elegyet 283 K°-on hagyjuk megdermedni. A kapott polimer részecskéknél a törési indexe 1,538.

C- E jelű fénytelenítő diszperziók

A C—E jelű fénytelenítő diszperziókat a B jelű fénytelenítő diszperzióhoz hasonló módon állítjuk elő, mellelt különböző részecskénagyságú polivinilklorid-diszperziókat alkalmazunk.

Fénytelenítő diszperzió	Átlagos részecskeátmérő
C	0,789 μm
D	0,948 μm
E	1,312 μm

Fénytelenítő zselatin

10 liter B jelű fénytelenítő diszperziót dermesztóformába öntünk és 283 K°-on megdermesztünk. A kapott gélt körülbelül 2 cm³ nagyságú kockákká vágjuk és 48 óra hosszat 308 K°-on levegőn szárítjuk. Ezeket a kockákat granuláló szerkezet segítségével ismét aprítjuk. Ily módon gyengén zavaros granulátumot kapunk, amelyet a következőkben fénytelenítő zselatin néven említünk.

2. példa

100 liter 2%-os vizes zselatinoldatban 313 K°-on feloldunk 1,2 kg A jelű fénytelenítő diszperziót. Ezt a diszperziót védőréteggént egy halogénezüstemulziórétegre öntjük.

A megszáritott védőréteg jól retusálható, érdesítési mélysége 1,1 μm és másolásnál kevés Newton-féle gyűrűt mutat.

3. példa

25

A 2. példában leírt eljárásmodot megismételjük, amelynek során 1,2 kg B jelű fénytelenítő diszperziót alkalmazunk. A szárított védőréteg a következő jellemző adatokkal rendelkezik:

retusálhatóság:	nagyon jó
érdesítési mélység:	1,2 μm
Newton-féle gyűrűk:	nincsenek

4. példa

A 2. példában leírt eljárásmodot megismételjük, amelynek során 4,8 kg A és B jelű fénytelenítő diszperziót alkalmazunk. A megszáritott védőréteg a következő jellemzőkkel rendelkezik:

	A	B
retusálhatóság:	nagyon jó	nagyon jó
érdesítési mélység:	1,6 μm	1,7 μm
Newton-féle gyűrűk:	nincsenek	nincsenek

Az A jelű fénytelenítő diszperzió alapú védőréteggel ellátott anyag nagyon zavaros és nagyon nagymértékű élességvesztést mutat.

5—7. példák

55

A 2. példában leírt eljárásmodot megismételjük, amelynek során 4,8 kg C, D, E jelű fénytelenítő diszperziót alkalmazunk. A megszáritott védőrétegek a következő jellemzőkkel rendelkeznek:

60

Fénytelenítő diszperzió	C	D	E
retusálhatóság éresítési mélység	nagyon jó	nagyon jó	nagyon jó
Newton-féle gyűrűk	nincsenek	nincsenek	nincsenek

8. példa

A 2. példában leírt eljárásmodot megismételjük, amelynek során 100 liter 1,5%-os zselatinoldatban 0,45 kg fénytelenítő zselatint 313 K-on 20 percig duzzasztunk és utána keverés közben újra diszpergálunk.

A szárított védőréteg a következő jellemző adatokkal rendelkezik:

retusálhatóság:	nagyon jó
éresítési mélység:	1,4 μm
Newton-féle gyűrűk:	nincsenek

9. példa

Egy többrétegű szlens anyagra, amelynek a zöld-érzékeny halogénezüst-szinkapcsoló-emulziórétege egy stabilizátort, egy keményítőszert, egy nedvesítőszert, Z 169 bíbor-szinkapcsolót (Bios Final Rep. 721, 21, 1946), valamint szokásos adalékokat tartalmaz, egy 3. példa szerinti védőréteget öntünk. Egy B jelű fénytelenítő diszperzióval való fénytelenítés nem befolyásolja a fényképezési tulajdonságokat. 90%-os légnedvességnél való tárolásnál nem észlelhető a hátsó rétegnek a védőréteggel történő összeragadása.

B jelű fénytelenítő diszperzió nélküli összehasonlító anyagok, tehát amelyek a védőrétegben nem tartalmaznak B jelű fénytelenítő diszperziót, ellenben jelentős mértékben hajlamosak összeragadásra, amely mechanikus igénybevételnél a hátsó réteg és a védőréteg károsodásához vezet.

20

Szabadalmi igénypont:

Eljárás fényképezési anyagok, különösen ezüst-halogenidrétegek, védőrétegek vagy NC-rétegek fénytelenítésére polimerdiszperziókkal, azzal jellemezve, hogy fénytelenítő szerként polivinilklorid- vagy vinilklorid-keverék-polimerizátum alapú, mikroszuszpenziós vagy gyökös polimerizáció útján kapott polimerdiszperziót használunk 5–50 súly%, előnyösen 7,5–20 súly% mennyiségben a fénytelenítendő réteg kötőanyagának száraz súlyára számítva.