

FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 875

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
G 03 C 1/14

(21) PV 4498-87.K
(22) Přihlášeno 18 06 87

(40) Zveřejněno 13 10 89
(45) Vydáno 12 02 91

(75) Autor vynálezu

VÁVRA MILOŠ ing., HRADEC KRÁLOVÉ
VYKOUKAL ZDENEK ing., LIBČANY
SVOBODA IVAN,
FOLLER JAN ing., BRNO

(54)

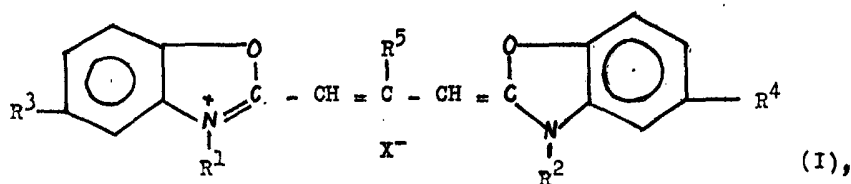
Způsob přípravy halogenidestříbrného záznamového
materiálu na papírových a polyethylenem lamino-
vaných podlečkách pro účely fotesazby

(57) Připravený materiál obsahuje bromideje-
didestříbrnou fotografickou emulzi s 3 až
7 mol % AgJ v mikrokrystalech střední ve-
likosti 0,3 až 0,6 µm spektrálně sensibi-
lizovanou kombinací dvou benzoxakarbocya-
ninevých barviv bez substituce nebo se
substitucí alkylem v polymethinevém řetěz-
ci, s různou substitucí na heteroatomech
dusíku heterocyklických jader a různou
substitucí v 5,5-polohách benzoxazolových
jader, přičemž v jednom z barviv jsou v
uvedených polohách fenylskupiny a jednoho
dimethinmerocyaninevého barviva s různou
substitucí, které vzájemně vykazují super-
sensibilizační efekt.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy halogenidestříbrného záznamového materiálu na papírových a též laminovaných polyethylenem podložkách pro účely fotesazby, kde jako zdroj je světla slouží katodové trubice nebo xenonové výbojky. Tento materiál je založen na bázi halogenidestříbrné fotografické emulze orteochromaticky spektrálně sensibilizované s desahem spektrální citlivosti do cca 580 nm. Použité emulze mohou být bromidjedid- nebo chloredebromidestříbrné s různým tvarem a velikostí emulzních mikrokrystallů, připravené některým z užívaných způsobů emulzifikace jako single-jet nebo double-jet ve spojení s technologií praní emulzních nudií nebo technologií separace tuhé fáze při přechodu mezi fyzikálním a chemickým zráním, chemicky sensibilizované sloučeninami zlata, síry a redukčnými, stabilizovanými, tvrzenými a spektrálně sensibilizovanými kombinací dvou spektrálních sensibilizátorů obecného vzorce I, z nichž jeden obsahuje substituenty $R_3 = R_4 = \text{fenyl}$, a jednoho spektrálního sensibilizátoru vzorce II.

Desud používaný halogenidestříbrný materiál na papírové, případně laminované podložce pro fotesazbu, spektrálně sensibilizovaný jinými orteochromatickými sensibilizátory má sklen po delším skladování, zvláště při vyšší teplotě, vytvářet zvýšený závej. Další nevýhodou desud používaného materiálu je méně vhodné rozložení spektrální citlivosti pro požadované optimální zcitlivění pro používané různé zdroje světla a v některých případech i zbytekové probarvení pojiva mikrokrystallů halogenidu stříbrného nebo nosiče emulzní vrstvy.

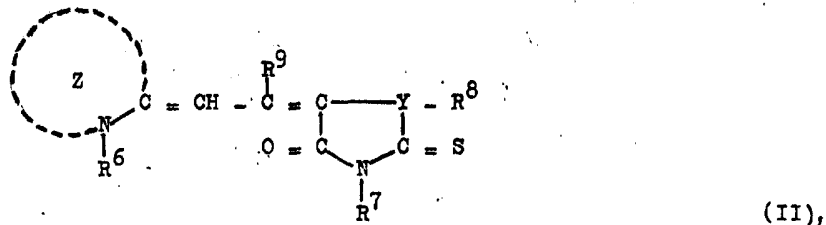
Podstata vynálezu spočívá v přípravě nového záznamového halogenidestříbrného materiálu na papírové též polyethylenem laminované podložce se zlepšenou orteochromatickou sensibilizací pro jeho použití při expozici katodovými trubicemi a xenonovými výbojkami tak, aby maximální zcitlivění bylo získáno od oblasti vlastní citlivosti halogenidu stříbrného do maxima cca 550 nm a desahu cca 580 nm. Tehle průběhu spektrální sensibilizace se dosáhne přidáním dvou sensibilizačních barviv vzorce I, přičemž jedno barvivo obsahuje substituenty $R_3 = R_4 = \text{fenyl}$, a jednoho barviva obecného vzorce II



kde R^1, R^2 znamenají alkylskupinu nasycenou nebo nenasyčenou s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 3, karboxyalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 a sulfoalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 3 nebo 4 /stejně i různé/,

R^3, R^4 znamenají vodíkový atom, alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2, fenylskupinu, a alkoxyalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 a halogen /stejně i různé/,

R^5 znamená vodíkový atom a alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 a X^- znamená anion.



kde R^6 znamená alkylskupinu nasycenou nebo nenasyčenou s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 3, karboxyalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 2 a sulfoalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 3 nebo 4, R^7 znamená alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 3 nasycenou nebo nenasyčenou, fenylskupinu a karboxyalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2, $\text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ a N , přičemž v případě že $\text{Y} = \text{N}$, R^8 znamená alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2, hydroxyethyl, karboxymethyl a karboxyethyl, R^9 znamená vodíkový atom, alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo

2, fenylskupinu nebo karboxyfenylskupinu, Z znamená např. 4-methylthiazel, thiazel, thiazelin, pyrrolin, oxazol, 4,5-difenylthiazel, benzoxazol, 5-chlorbenzoxazol, 5-methylbenzoxazol, 5-methoxybenzoxazol, 5-fenylbenzoxazol, benzthiazel, 5-methylbenzthiazel, 5-methoxybenzthiazel eventuálně další 5ti-nebo 6ti-členná heterocyklická jádra.

Tabulka 1

Č.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	X ⁻
1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	Br
2	/CH ₂ / ₃ SO ₃ H	/CH ₂ / ₃ SO ₃ ⁻	H	H	H	betain
3	/CH ₂ / ₄ SO ₃ H	/CH ₂ / ₄ SO ₃ ⁻	H	H	H	betain
4	C ₂ H ₅	/CH ₂ / ₄ SO ₃ ⁻	H	CH ₃	H	betain
5	/CH ₂ / ₄ SO ₃ H	/CH ₂ / ₄ SO ₃ ⁻	CH ₃	CH ₃	H	betain
6	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	C ₂ H ₅	Br
7	/CH ₂ / ₃ SO ₃ H	/CH ₂ / ₃ SO ₃ ⁻	H	H	C ₂ H ₅	betain
8	C ₂ H ₅	/CH ₂ / ₄ SO ₃ ⁻	H	H	C ₂ H ₅	betain
9	C ₂ H ₅	/CH ₂ / ₄ SO ₃ ⁻	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	betain
10	/CH ₂ / ₄ SO ₃ H	/CH ₂ / ₄ SO ₃ ⁻	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	betain

Tabulka 2

Č.	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	Y	Z
11	/CH ₂ / ₃ SO ₃ H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	N	benzoxazol
12	/CH ₂ / ₄ SO ₃ H	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	H	N	5-chlorbenzoxazol
13	/CH ₂ / ₄ SO ₃ H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	N	5-fenylbenzthiazel
14	/CH ₂ / ₃ SO ₃ H	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	H	N	5-chlorbenzthiazel
15	/CH ₂ / ₄ SO ₃ H	C ₂ H ₅	-	C ₂ H ₅	S	thiazel
16	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-	-C ₆ H ₅ COOH	S	thiazel

Příklad 1

Fotografická halogenidestříbrná emulze připravená jednotryskevním srážením a separací tuhé fáze pomocí derivátu želatiny má střední velikost částic 0,45 μm a koeficient variace 25 % a obsahuje 97,3 mol % AgBr a 2,7 mol % AgJ. Tato emulze byla podrobena chemické sensibilizaci thiosulfátem sodným, sulfokyanidem amonným, sulfokyanidem zlatným a benzen-sulfinanem sodným při 55 °C po dobu 120 min. Chemické zrání bylo ukončeno stabilizací 4-exo-6-methyl-1,2,4-triazole-/2,3a/-pyrimidinem a 1-fenyl-5-merkptotetrazolem.

Ke spektrální sensibilizaci bylo použito:

12 mg/kg barviva 2, 12 mg/kg barviva 9; emulze byla tvrzena směsí kamence chromite-draselného a formalinu, před pelevem bylo použito běžných smáčedel. Emulze připravená k pelevu obsahovala 28 g Ag/kg a 65 g želatiny/kg. Takto připravená emulze byla nanášena na polyethylenem laminovanou papírovou podložku spolu s želatínovou ochrannou vrstvou. Nános stříbra na podložce činil 2,8 ± 0,2 g/m².

Příklad 2

Fotografická emulze připravená podle příkladu 1 s tím rozdílem, že k její spektrální sensibilizaci bylo použito:

12 mg/kg barviva 2, 12 mg/kg barviva 9, 12 mg/kg barviva 15.

Příklad 3

Fotografická emulze připravená podle příkladu 1 s tím rozdílem, že k její spektrální

sensibilizaci byly použity:

20 mg/kg barviva 10, 20 mg/kg barviva 1, 20 mg/kg barviva 16.

Příklad 4

Fotografická emulze připravená podle příkladu 1 s tím rozdílem, že k její spektrální sensibilizaci byly použity:

12 mg/kg barviva 10, 12 mg/kg barviva 5, 30 mg/kg barviva 15; pelitý materiál byl nařezán na pásy, navinut do papírových kazet a expozován na fotesázecím zařízení s xenovevou výbojkou. Expozované testy byly vyvolány v metel-hydrarchinonové výbojce složení:

5 g metel, 40 g siřičitan sodný, 6 g hydrecinen, 40 g uhlíčitán draselný, 3 g bromid draselný (doplňně vedou do objemu 1 000 ml), ručně při teplotě 20 °C během 2 min nebo v automatu při 31 °C během 30 s a ustáleny v kyselém ustalevači složení:

250 g thiesíran sodný, 25 g dveysiřičitan sodný (doplňně vedou na 1 000 ml objemu).

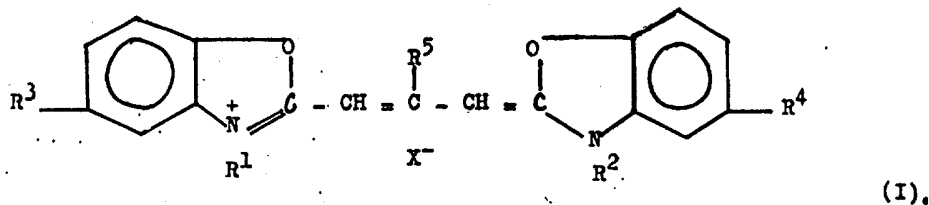
Zkušební testy byly vyhodnoceny vizuálně v porovnání se standardem. V tabulce 3 jsou uvedeny expoziční indexy, které poskytují optimální výsledky pro výše uvedené fotesázecí zařízení.

Tabulka 3

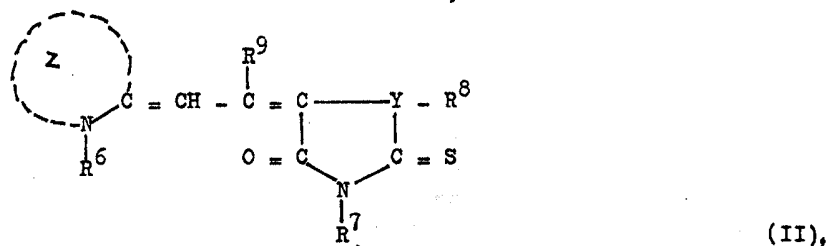
Příklad 8.	Expoziční index
1	5
2	4
3	3
4	4

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy halogenidestříbrného záznamového materiálu na papírových a polyethylenem laminovaných podložkách pro účely fotesazby, jehož základní halogenidestříbrná emulze je připravována jednotryskevním nebo dvoutryskevním srážením v neutrálním nebo amoniakálním prostředí, s přechodem mezi fyzikálním a chemickým srážením buď praním emulzních nudlí, nebo dekantací separevané tuhé fáze s obvyklými sirnými a slatnými chemickými sensibilizátory, který se získá nanosením této základní emulze po eventuální předchozí úpravě koncentrace stříbra v emulzi naředěním restekem želatiny, stabilizací, spektrální sensibilizací a tvrzením tvrdícími látkami a použitím smáčedel, tato emulze se spolu s ochrannou vrstvou nanáší na podložku, vyznačující se tím, že použitá bromidestříbrná emulze, která obsahuje 3 až 7 mol % AgI a 97 až 93 mol % AgBr a má střední velikost mikrokryсталů 0,3 až 0,6 μm, se spektrálně sensibilizuje kombinací dvou exakarbecyaninových barviv obecného vzorce I



kde R^1 , R^2 znamenají alkylskupinu nasycenou nebo nenasyčenou s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 3, karboxyalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 a sulfoalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 3 nebo 4, R^3 , R^4 znamenají vodíkový atom, alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2, fenylskupinu, alkoxyalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 a halogen, R^5 znamená vodíkový atom a alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2 a X^- znamená anion, z nichž jedné barvive obsahuje substituenty $R^3 = R^4 =$ fenyl a jedné dimethinmerycyaninové barviva obecného vzorce II



kde R^6 znamená alkylskupinu nasycenou nebo nenasycenou s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 3 a karboxyalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 3 nebo 4, R^7 znamená alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 až 3 nasycenou nebo nenasycenou, fenylskupinu a karboxyalkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2, $Y = O, S, Se$ a N , přičemž v případě že Y znamená N , R^8 znamená alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2, hydroxyethyl, karboxymethyl a karboxyethyl, R^9 znamená vodíkový atom, alkylskupinu s celkovým počtem uhlíkových atomů 1 nebo 2, fenylskupinu nebo karboxyfenylskupinu, Z znamená 5 nebo 6-členný heterocyklus, například 4-methylthiazel, thiazel, thiazelin, pyrorelin, oxazol, 4,5- difenylthiazel, benzoxazol, 5- chlorbenzoxazol, 5- methylbenzoxazol, 5- methoxybenzoxazol, 5- fenylbenzoxazol, benzthiazel, 5- methylbenzthiazel, 5-methoxybenzthiazel, které spolu vykazují supersensibilizační efekt a takto připravená fotografická emulze se nanese na uvedené podložky.