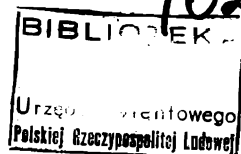


2



Opublikowano dnia 10 czerwca 1962 r.
~~Opublikowano dnia 12 listopada 1960 r.~~

G03C 4/02



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 43696

Lew Polakow

Warszawa, Polska

576, 7/02
 Kl. 57-b, 18/13

Sposób stabilizacji fotograficznych obrazów barwnych

Patent trwa od dnia 25 marca 1960 r.

Wynalazek stawia sobie za zadanie zmniejszenie stopnia płowienia fotograficznych obrazów barwnych, otrzymywanych drogą sprzęgania w emulsji, powstających produktów oksydacji aromatycznego wywoływacza aminowego z komponentami barwnymi, w czasie redukcji naświetlonej soli srebrowej przez wywoływacz.

Powszechnie znane jest, że tak otrzymywane obrazy barwne posiadają tendencję do płowienia pod wpływem światła słonecznego, promieni ultrafioletowych, wilgoci i podwyższonej temperatury. Doświadczenie wykazuje, że pod wpływem światła najszybciej płowieją warstwy purpurowa i żółta, zaś pod wpływem wilgoci — warstwa niebiesko-zielona. W każdym z wymienionych przypadków zmienia się zarówno równowaga barw obrazów kolorowych, jak i następuje ogólne wyjaśnienie obrazu.

Od dawna usiłowano zmniejszyć tę wadę negatywów, diapozytywów oraz kopii na papierze i innych materiałach mało przezroczystych, przez silne zgarbowanie żelatyny, zawierającej

składowe warstwy barwne, np. formaliną lub alunami, przez co osiągnięto zmniejszenie się stopnia wilgotności warstwy zawierającej obrazy barwne, utrudniając tym samym hydrolizę zawartych w niej barwników. Celem zmniejszenia szkodliwego działania światła, przesycano, ewentualnie powlekano warstwy barwne substancjami pochłaniającymi promienie ultrafioletowe, przez co zmniejszono aktywność działającego na barwniki światła. Sposoby te w nieznacznym stopniu zwiększają stabilizację obrazu barwnego, zwłaszcza na działanie światła dziennego.

Oprócz wymienionych metod znany jest sposób traktowania rozpuszczalnymi solami cynku, kadmu, magnezu lub wapnia wywołanych obrazów barwnych, przez co usiłowano poprawić ich stabilizację, jednakże dzięki tym zabiegom osiągnęto jedynie poprawę trwałości warstwy niebiesko-zielonej na działanie wilgoci, nie osiągnięto zaś wzrostu trwałości na działanie światła, ani poprawy trwałości pozostałych warstw na działanie czynników klimatycznych.

Wynalazek opiera się na znanym zjawisku wiązania się chemicznego, ewentualnie absorpcji wielu barwników przez związki niektórych metali. Własności te wykorzystywane są w technice farbiarskiej, przez zaprawianie tkanin związkami metali, ulegającymi łatwo hydrolizie, np. solami glinu, chromu lub antymonu i po wydzieleniu w tkaninie nierozpuszczalnego, koloidalnego, związku metalu, traktowano ją wodnym roztworem barwnika, np. alizarynowego, który wiązał się ze związkiem metalicznym, tworząc trwałe i odporne na działanie czynników klimatycznych zabarwienie.

Stwierdzono również, że rozpuszczalne sole niektórych metali dodane do niektórych barwników zawartych w foliach żelatynowych, zwiększają znacznie ich światłotrwałość. Dotyczy to wielu barwników, zarówno kwaśnych jak i zasadowych, wywodzących się z różnych grup barwnikowych.

Wyżej wymienione własności stały się punktem wyjścia dla niniejszego wynalazku.

Powszechnie stosowane emulsje w fotografii barwnej składają się zazwyczaj z trzech kolejnych warstw światłoczułych, z których każda naczulona jest na jedną z trzech barw zasadniczych, mianowicie na barwy niebieską, zieloną i czerwoną. Zwykle górna warstwa czuła jest na światło niebieskie, środkowa na zielone, zaś najgłębiej położona na czerwone. W każdej z wymienionych trzech warstw, w czasie wywoływania obrazu srebrowego wywoływaczem zawierającym aromatyczny związek aminowy, powstają w wyniku sprzęgania między produktami oksydacji wywoływacza a odpowiednimi komponentami barwniki, niebiesko-zielony w warstwie czulej na światło czerwone w wyniku sprzęgania się np. z komponentem fenolowym, purpurowy w warstwie czulej na światło zielone w wyniku sprzęgania się np. z komponentem pyrazolonowym oraz żółty w warstwie czulej na światło niebieskie w wyniku sprzęgania się np. z komponentem ketometylenowym. Zasada wynalazku słuszna jest również dla przypadków, gdy skład chemiczny komponentów i powstających z nich barwników różni się od podanego wyżej.

Komponenty mogą być wprowadzone do odpowiednich warstw razem z wywoływaczem w czasie procesu wywoływania barwnego w sposób znany, ewentualnie mogą być zawarte w każdej warstwie w postaci zapobiegającej przedyfundowaniu z jednej warstwy do innych, to jest po związaniu odpowiednich, wymienionych uprzednio grup, będących podstawą do

wytworzenia barwników z każdej z trzech warstw, z alifatycznymi łańcuchami wyższych hemologów.

W wyniku redukcji soli srebrowych w każdej z sąsiadujących ze sobą emulsji, powstające w sposób opisany uprzednio odpowiednie barwniki, osadzają się w formie nierozpuszczalnej, w pobliżu wydzielającego się metalicznego srebra. Po procesie wywoływania barwnego należy usunąć równoległe powstały obraz srebrowy, co uskutecznia się np. przez oksydację ziaren srebrowych alkalicznym żelaziejankiem w obecności bromku alkalicznego i rozpuszczenie powstałego związku srebrowego w tiosiarczanie sodowym. Można tego dokonać również w inny dowolny sposób. Pozostały obraz barwnikowy, będący wypadkową trzech składowych obrazów barwnych, wykazuje różnorodne odcienie barwne, odpowiadające barwom fotografowanego wzoru.

Kolejność poszczególnych warstw barwnych może być również inna niż podano wyżej. Obraz barwny może powstawać w emulsji dostosowanej do otrzymywania obrazów pozytywowych metodą wywoływania odwracalnego i umieszczonej na podłożu przezroczystym lub nieprzezroczystym. Obraz może również powstawać w emulsji negatywowej na podłożu przezroczystym oraz na pozytywowym materiale barwnym na papierze.

Zazwyczaj, osadzone w każdej z trzech warstw nierozpuszczalne barwniki wykazują strukturę ziarnistą, gdyż siłą rzeczy sprzęganie komponentów z produktami oksydacji wywoływacza odbywa się w pobliżu ziaren rozmieszczonego w emulsji związku srebrowego. Można jednakże przez zmianę struktury emulsji i zmodyfikowanie sposobu wywoływania spowodować równomierne rozłożenie barwników bez widocznej struktury ziarnistej i dla takich przypadków zasada wynalazku jest również słuszna.

W odróżnieniu od przyjętych w technologii farbiarskiej metod, gdzie rozpuszczalny barwnik dyfunduje do barwionej substancji, w której zawarta jest nierozpuszczalna zawieszina związku metalicznego, w przypadku dotyczącym niniejszego wynalazku proces jest odwrrotny. Do emulsji wprowadza się drogą dyfuzji roztwór wodny soli metalu, która przedostawszy się do tworzących obraz barwników, prawdopodobnie tworzy z nimi kompleksy chemiczne, ewentualnie reaguje w inny, bliżej nie zba-

dany sposób. Wyjaśnienie samego mechanizmu działania tego procesu wykracza poza zakres samego wynalazku.

Jak wykazały doświadczenia, opisane uprzednio fotograficzne obrazy barwne ulegają stabilizacji pod wpływem działania rozpuszczalnych w wodzie związków miedzi, manganu, uranu, niklu, kobaltu i ołowiu. Zgodnie z wynalazkiem należy fotograficzne obrazy barwne, po ostatecznym wypłukaniu nasycić wodnym roztworem soli miedzi, manganu, uranu, niklu, kobaltu lub ołowiu i bez ponownego płukania wysuszyć. W przypadku użycia związku miedzi można również zastosować końcowe płukanie po preparacji solą metalu. Kąpiel w związku metalu można stosować zarówno łącznie ze środkiem garbującym żelatynę obrazu barwnego, jak i oddzielnie. Wymienione sole mogą być chlorkami, bromkami, jodkami, siarczanami, azotanami, octanami itp. Kąpiel może zawierać związek jednego, ewentualnie mieszaninę związków dwóch lub więcej wymienionych metali.

Poniższe przykłady ilustrują sposób stosowania wynalazku.

Przykład I. Woda 1 000,0 ml
Siarczan miedzi
krystalicznej 20,0 g

Diapozytywy lub kopie barwne należy płukać 3 minuty w powyższej kąpeli, następnie płukać w wodzie przez 5 minut. Po wysuszeniu wykazują wyraźną poprawę stabilizacji obrazu na bezpośrednie działanie promieni słonecznych i wilgoci.

Przykład II. Woda 1000,0 ml
Siarczan miedzi
(krystaliczny) 10,0 g
Alun glinowo-
potasowy 10,0 g
Octan sodu 30,0 g

Diapozytywy lub kopie barwne należy płukać w powyższej kąpeli 5 minut, następnie wysuszyć bez dalszego płukania.

Przykład III. Woda 1 000,0 ml
Chlorek manganu
(krystaliczny) 25,0 g

Zastosowanie jak w przykładzie 2.

Przykład IV. Woda 1000,0 ml
Azotan uranylu 10,0 g
Siarczan miedzi
(krystaliczny) 10,0 g

Zastosowanie jak w przykładzie 2.

Przykład V. Woda 1 000,0 ml
Siarczan kobaltu
(krystaliczny) 20,0 g

Zastosowanie jak w przykładzie 2.

Przykład VI. Woda 1,000,0 ml
Siarczan niklu
(krystaliczny) 20,0 g

Zastosowanie jak w przykładzie 2.

Przykład VII. Woda 1,000,0 ml
Octan ołowiu 25,0 g

Zastosowanie jak w przykładzie 2.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób stabilizacji fotograficznych obrazów barwnych, powstałych ze sprzęgania w trakcie procesu wywoływania obrazu barwnego z produktów utleniania aromatycznego związku aminowego z zawartymi w emulsji, lub w wywoływaczu komponentami barwnymi, znanymi tym, że wywołany, wybielony, utrwalony i wypłukany obraz barwny traktuje się roztworem wodnym rozpuszczalnej soli miedzi, manganu, uranu, niklu, kobaltu lub ołowiu, po czym obraz taki bez dalszego płukania zostaje wysuszony.
2. Sposób według zastrz. 1, znanymi tym, że obraz barwny wypłukany w roztworze rozpuszczalnego związku miedzi zostaje ponownie wypłukany i wysuszony.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znanymi tym, że stosuje się kąpiel stabilizującą zawierającą roztwór jednego, dwóch lub więcej wymienionych metali.

Lew Polakow