

Diazofarbstoffe in der Kinotechnik

Von R. SUTER* und Th. HAEFELI

Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Cinétechnik AG, Zürich

1. Allgemeines

Trotzdem die Lichtempfindlichkeit der aromatischen Diazoverbindungen schon seit über sechzig Jahren bekannt ist¹, haben sich nur wenige Unternehmen der chemischen Industrie dieser organischen Verbindungen angenommen und sie auf ihre Verwertbarkeit für Photographie und Reproduktionstechnik erforscht und weiterentwickelt. Dies lag einmal an der schlechten Stabilität der meisten Diazoverbindungen in festem Zustand, an ihrer sehr geringen Lichtempfindlichkeit und am Fehlen geeigneter Lichtquellen. Die Quantenausbeute beträgt etwa 0,5. Der aus der Bromsilberphotographie bekannte Verstärkungseffekt durch die Reduktion des gesamten vom Licht getroffenen Kalium-Bromid-Kristalles bei der Entwicklung fehlt. Das Maximum der Empfindlichkeit liegt im nahen Ultraviolett bei 3500 Å. Im Jahre 1923 gelang es Kalle (Deutschland) als erstem, eine beständige Diazoverbindung auf Papier aufzutragen, diese

nach der Trocknung durch Belichtung partiell zu zersetzen (an den vom Licht betroffenen Stellen wird die N=N-Gruppe abgespaltet), so daß in alkalischer Lösung mit Phenolen keine Kupplung mehr stattfindet. Nach Kupplung der nicht belichteten Stellen mit einem Phenol (z. B. Resorcin, Phloroglucin usw.) entsteht so ein positives photographisches Bild². Diesem ersten in den Handel gebrachten Diazotypiepapier folgten in rascher Folge verschiedene Typen der bekannten «Ozalidpapiere», die den mannigfaltigen Anwendungsgebieten Rechnung tragen³. Diese und ähnliche Papiere enthalten neben der stabilen Diazoverbindung eine geeignete Kupplungskomponente, wobei ein Säurezusatz eine vorzeitige Kupplung verhindert. Nach der Belichtung wird durch Ammoniakgas die Säure neutralisiert, worauf die Kupplung an den vom Licht nicht zersetzten Stellen vor sich gehen kann.

* Anschrift des Verfassers: ROBERT SUTER, Dr. ing. chem., Regensbergstraße 243, Zürich 11/50.

¹ GREEN, GROSS und BEVAN; *Chem. News* 62 (1890) 280. FEER, DRP 53 455. RUFF und STEIN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 34 (1902) 1668.

² DRP 302 786; DRP 857 733; DRP 876 951; DRP 642 223; Belg. Pat. 513 965; Belg. Pat. 509 880; Belg. Pat. 509 881.

³ Ozalid TS (für technische Gebrauchszeichnungen). Ozalid M, Blau F, Blau U (zum Kopieren von Briefen). Negativfolie R (für technische Photographie).

Beispiel eines Zweikomponentengemisches für Papier: 1 g Diazo-(*p*-aminophenyl)-*N*-morpholin, 1 g Naphtol, 1 cm³ Salzsäure, 1 g Borsäure, 2 g Weinsäure, 0,1 g Thioharnstoff, 50 cm³ Äthanol, 50 cm³ Wasser.

Der Kopierprozeß erfolgt im sogenannten Kontaktverfahren, von einem Positiv erhält man wieder ein Positiv bzw. von einem Negativ wieder ein Negativ.

Auf diesen grundlegenden Arbeiten von Kalle bauten auch andere Chemieunternehmen⁴, zum Teil in Lizenz von Kalle, die Diazotypie weiter aus, und es wurden im Verlaufe der letzten Jahre eine große Zahl von Patenten zum Schutz der einzelnen Verfahrensvorgänge erteilt. Es kann jedoch im Rahmen dieser Abhandlung selbst auf die wichtigsten Veröffentlichungen⁵ und Patente in bezug auf die neu verwendeten Diazoverbindungen, die Kupplungskomponenten (Phenole) und die verschiedensten Zusätze nicht eingegangen werden, da sie ausnahmslos dem von Kalle entwickelten Grundgedanken folgen und nichts dazu beitragen, die Anwendung der aromatischen Diazoniumsalze in der Kinotechnik zu fördern.

Die bis jetzt bekannten Diazotypiepapiere eignen sich zur Wiedergabe von Strichvorlagen, nicht aber zum Kopieren von Halbtonbildern, weil sie deren Kontraste um ein Vielfaches übersteigern. Die Kinematographie verlangt aber ein Kopiermaterial, das die Kontraste weder wesentlich steigert noch abschwächt, eine Auflösung von mehr als 100 Linien pro Millimeter und als Unterlage eine durchsichtige Folie von etwa 0,15 mm Dicke hat. Zum besseren Verständnis soll im folgenden auf den Begriff der Kontrastwiedergabe näher eingegangen werden.

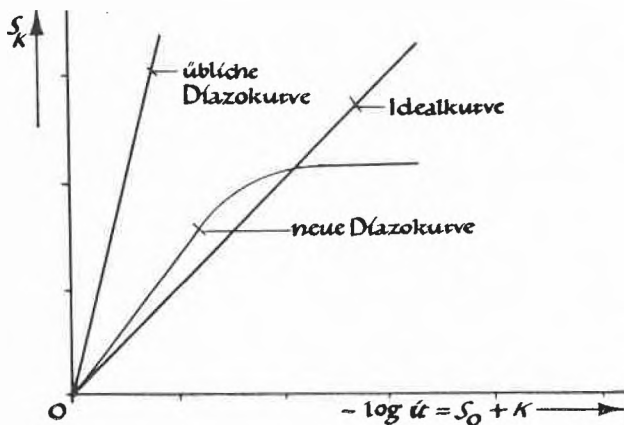


Abb. 1. S_O = Schwärzung des Originals bzw. der Kopiervorlage, S_K = Schwärzung der Kopie, i = Belichtungsintensität, t = Belichtungszeit, K = Konstante

Unter Schwärzung versteht man $\log \frac{i_A}{i_D}$, d. h. den Logarithmus des Verhältnisses des auf einen Körper auffallenden Lichtes (i_A) zu dem von ihm durchgelassenen

⁴ General Aniline/Kodak, Philips/Renker-Belipa, Imperial Chemical.

⁵ Angew. Chem./Sei. Ind. Photogr./Murray & Spencer, Techn. Rdsch. Philips.

Licht (i_D). Beispielsweise bedeutet die Schwärzung $S = 1$, daß $1/10$ des auffallenden Lichtes durchgelassen wird. Denkt man sich entlang der Abszisse ein Objekt mit von 0 an gleichmäßig zunehmender Schwärzung S_O , auf das in der ganzen Länge Licht von der Intensität i_A auffällt, so ergibt sich, unter der Annahme einer ebenfalls konstanten Belichtungszeit t , die Gleichwertigkeit der beiden Ausdrücke:

$$-\log it \text{ und } S_O + K.$$

i bedeutet hier die Intensität des durch die Vorlage durchgelassenen Lichtes i_D .

$$-\log it = -\log i_D + K$$

bei konstanter Belichtungszeit t ,

$$S_O + K = \log \frac{i_A}{i_D} + K = -\log i_D + K$$

bei konstanter Intensität des auffallenden Lichtes i_A .

Mit andern Worten darf man, im logarithmischen Maßstab gemessen, auf der Abszisse die Belichtung entgegengesetzt gleich der Schwärzung der Kopiervorlage setzen.

Soll, wie bei idealer Wiedergabe verlangt wird, $S_K = S_O$ sein, so muß die Kurve $S_K = f(S_O)$ eine Gerade mit einer Neigung von 45° sein. Der tg des Neigungswinkels wird in der Photographie üblicherweise mit dem Buchstaben γ bezeichnet. Sein Idealwert für die in Frage stehende photographische Schicht beträgt also $\gamma = 1^6$.

In der Praxis hat sich gezeigt, daß photographische Schichten, die für Halbtonwiedergabe brauchbar sein sollen, eine $S_K = f(S_O)$ -Kurve mit einem γ -Wert von höchstens 1,4 haben müssen, die von $S_K = 0$ bis etwa 2,0 geradlinig ist.

Die bis jetzt bekannten Diazotypiepapiere oder -filme erfüllen diese Bedingungen nicht. Sie haben entweder einen zu großen γ -Wert oder eine zu geringe Maximaldichte im geradlinigen Teil der Schwärzungskurve.

Die in der Literatur und in Patentschriften niedergelegten Vorschläge zur Verbesserung von Schwärzungskurve und γ in der Diazotypie haben sich in der Praxis nicht bewährt. Die empfohlenen Vorkehrungen⁷ bewirken nur eine Verschiebung der Kurven nach links oder rechts, ohne den γ -Wert wesentlich zu beeinflussen. Die nach anderen Vorschlägen der Diazolösung oder dem Entwicklungsbad beizugebenden Chemikalien (Hydrochinon, Aminobenzoesäure, Ascorbinsäure) wirken alle als Reduktionsmittel, das wohl eine Herabsetzung des γ -wertes bewirkt, gleichzeitig aber auch die Gesamtschwärzung heruntersetzt und damit die erreichte Verbesserung als Scheinerfolg erkennen läßt.

Eine wesentliche Behinderung in der Anwendung der Diazotypiesalze für ein photographisches oder kinematographisches Material bilden die zur Stabilisierung der

⁶ GOLDBERG, *Der Aufbau des photographischen Bildes*, W. Knapp, Halle 1925.

⁷ Deutsche Patentanmeldung R 148171 Va/57b, Renker-Belipa.

in festem Zustande nicht haltbaren Diazoverbindungen verwendeten Schwermetallsalze. Diese beeinträchtigen die Löslichkeit der Diazoverbindungen und vermindern deren Substantivität zum Schichtträger. In der Diazotypie (Lichtpausverfahren, Strichreproduktionstechnik usw.) wirkt sich diese Verminderung nicht nachteilig aus. Dagegen darf, wegen des in der Kinematographie geforderten hohen Auflösungsvermögens, die auf dem Schichtträger sich befindliche Farbstoffschicht nicht dicker als etwa 0,01 mm sein, was bei verminderter Substantivität der Diazoverbindung nicht genügt, um nach der Kuppelung eine genügende Farbstoffdichte zu erhalten. Außerdem ist die Lichtempfindlichkeit der mit Metallsalzen stabilisierten Diazoverbindungen noch geringer als die der unstabilisierten, und es entsteht unter Lichteinfluß eine unerwünschte und unlösliche chemische Verbindung, die die Weißen gelblich anfärbt.

Auf Grund von Arbeiten der Pathé-Frères zusammen mit der Gesellschaft «La Cellophane» wurde 1925 ein Kinofilmmaterial auf Diazobasis herausgebracht, das aber nur beschränkt Boden fassen konnte, da ihm noch zu viele Mängel anhaften. Wegen seines hohen γ -Wertes müssen die Vorlagen außerordentlich kontrastarm sein, um die durch den Kopierprozeß bedingte Kontraststeigerung auszugleichen. Die maximale Farbstoffdichte muß sehr gering gehalten werden, da erfahrungsgemäß mit abnehmender Maximaldichte auch der γ -Wert sinkt und annehmbare Werte nur auf diese Weise erzielt werden könnten. Als Unterlagematerial müssen Folien aus Cellophan (Hydrocellulose) verwendet werden. Dieses wäre grundsätzlich das geeignete Unterlagenmaterial für einen Kinofilm auf Diazobasis. Es ist glasklar in der Durchsicht, praktisch unbrennbar und dank seiner Aufnahme-fähigkeit leicht mit dem lichtempfindlichen Diazosalz in wässriger Lösung zu durchtränken. Einwandfreie Cellophanfolien können aber nur in der Stärke von maximal 0,06 mm hergestellt werden und sind damit für normale Beanspruchung durch den Schaltmechanismus im Projektionsapparat zu wenig widerstandsfähig. Versuche von Pathé, das dünne Häutchen auf ein Unterlagematerial mit höherer Festigkeit (z. B. Celluloid) aufzukleben, sind nicht nur aus technischen Gründen gescheitert; die auf die Cellophanschicht aufgetragene Farbstofflösung drang auch in den Klebstoff ein, wo sie durch Lichteinfluß unzerstörbar haften blieb und sich im Entwicklungsbad Flecken bildeten.

2. Die Verseifung

Nach dem letzten Krieg hat sich die Acetylcellulose als Trägermaterial für den Kinofilm allgemein durchgesetzt, sie wäre für den Diazofilm ebenfalls gut geeignet, muß aber, da sie wasserabstoßend ist, zur Aufnahme der Diazolösung oberflächlich deacetyliert, d. h. durch Verseifung in Hydrocellulose umgewandelt werden.

Die Schwierigkeit der Verseifung liegt darin, daß die Folie klar durchsichtig bleiben muß und daß der Abbau des Essigsäureesters über die ganze Fläche der Folie voll-

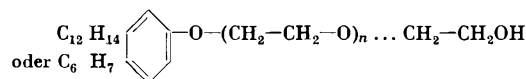
kommen gleichmäßig erfolgen soll. Es muß eine scharfe Trennungslinie zwischen Hydrocelluloseschicht und der nicht verseiften Acetylcellulosefolie bestehen, und innerhalb der Hydrocelluloseschicht dürfen keinerlei Essigsäurerückstände zurückbleiben. Nur in eine diesen Ansprüchen gemäß verseifte Folie kann die Diazolösung so eingebettet werden, daß ein schwankungsfreies Filmbild in der Projektion entsteht.

Ist die Tiefe der Verseifung an verschiedenen Stellen der Filmoberfläche ungleich, so entstehen unegale Farbdichten, flächenmäßig gesehen hellere und dunklere Stellen; das Bild «flackert». Esterrückstände in der verseiften Schicht, die keinen oder wenig Farbstoff zu binden vermögen, bilden Flecken und bewirken Unruhe im Bild auf der Leinwand.

Die Verseifung von Celluloseacetat ist seit langem bekannt, und in zahlreichen Patentschriften werden die verschiedensten Verfahren beschrieben. Eine umfangreiche Literatur gibt genauen Aufschluß über die Technik und den chemischen Vorgang bei der Verseifung von Acetatmaterial, die mit stark alkalischen Laugen unter Verwendung von Netzmitteln vor sich geht. Unterschiedlich in einzelnen Patenten⁸ sind lediglich die angegebenen Temperaturen und die Zusätze zum Laugenbad. So werden als besonders wirksame Substanzen empfohlen: Alkohole, Dextrine, Marseiller Seife, Türkischrotöl, Mineralsalze, Silikate und vieles mehr⁹.

Jedes dieser älteren Verfahren hat seine besonderen Vorteile; allen gemeinsam ist aber der Nachteil, daß sie die oben beschriebene Egalität der Verseifung, die für einen Kinofilm sowohl in der Flächen- als auch in der Tiefenwirkung verlangt werden muß, nicht gewährleisten.

Die Schwierigkeiten der Verseifung werden überwunden durch das Verfahren der Cinétechnik¹⁰, in welchem das in der allgemeinen Praxis als Netzmittel bekannte und verwendete Hostapal (Igepal)¹¹, ein Anlagerungsprodukt von Äthylenoxyd an die Alkylphenole, die bei der CO-Hydrierung entstehen, nach der Formel



durch stark erhöhte Konzentration zum Egalisierungsmittel gemacht wird.

⁸ Z. B. Franz. Pat. 781418; DRP 691868; DRP 860240; DRP 134549.

⁹ STEINDORFF, U.S. Pat. 2213477. ANDERSON, U.S. Pat. 2280055. DRP 684620. DRP 860240. Usines de Rhône, Franz. Pat. 512649. Brit. Dyes Ltd., Brit. Pat. 69741. Brit. Celanese Co., Brit. Pat. 175486. Brit. Pat. 337868.

L. DISERENS, *Neueste Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe*, 2. Band, I. Teil, S. 291–300. *Techn. Rdsch. Philips*. – Murray & Spencer, London. – BLÜCHER-WINCKELMANN, *Auskunftsbuch für die chemische Industrie*, 1948, S. 934–5.

¹⁰ Belg. Pat. 526355; Ägypt. Pat. 1401; U.S. Pat. 2805175; Argent. Pat. 93357; Austral. Pat. 166981; Bras. Pat. 49991; Dän. Pat. 81530; D. Pat. 921890; Franz. Pat. 1095950; Engl. Pat. 761791; Ind. Pat. 51203; Ital. Pat. 510885; Kanad. Pat. 530467; Norw. Pat. 86120; Öst. Pat. 184287; Schwed. Pat. 157586; Schweiz. Pat. 312973.

¹¹ L. DISERENS, *Neue Verfahren in der Technik der chemischen Veredelung der Textilfasern*, I. Band, 2. Teil, S. 190.

Es wurde nämlich gefunden, daß es nur bis zu einer Konzentration von 5 cm³ im Liter Lauge als reines Netzmittel wirksam ist, dagegen bei erheblich höherer Konzentration die Eigenschaften eines Egalisierungsmittels annimmt. Verfahrensgemäß wurde eine ganz gleichmäßige Tiefenwirkung und Desacetylierung über die ganze Fläche der Folie erreicht. Die angegebene Temperatur von 65 bis 68 °C reicht wohl an die obere Grenze des Zulässigen, ermöglicht aber eine nur kurze Verseifungspassage von 8 Minuten, die für einen Abbau des Esters ohne jegliche Rückstände nötig ist.

Im Einspruchverfahren (U.S. Pat. 2805175) wies die Anmelderin anhand von Belegen nach, daß bei Verwendung von Hostapal, in seiner Eigenschaft als Egalisierungsmittel, die negativ polare Ladung der Hydrocellulose und damit deren Farbstoffaufnahmefähigkeit geregelt werden kann. Gleichzeitig gelang ihr auch der Nachweis, daß Verseifungen, bei denen als Zusatz zur Natronlauge nur ein Netzmittel oder eines der bisher beschriebenen Egalisierungsmittel diente, bei gleicher Schichtdicke weniger Farbstoffe binden und sehr unregelmäßige Einfärbungen zeigen, was auf nicht gleichmäßigen Abbau des Esters hinweist. Folgende Experimente wurden durchgeführt und haben zu den schematisch dargestellten Resultaten geführt:

Experiment I

Eine Cellulosediacetatfolie aus normaler Produktion (Lonza) wurde während 8 min, bei einer Temperatur von 67½ °C in folgender Laugenzusammensetzung behandelt:

Wasser	1000 cm ³
Hostapal	4 g
Natronlauge 40°Bé	35 cm ³

Anschließend wurde gewässert und getrocknet.

Experiment II

Eine Cellulosediacetatfolie (wie im Experiment I) wurde während 8 min bei einer Temperatur von 67½ °C in folgender Laugenzusammensetzung behandelt:

Wasser	1000 cm ³
Hostapal	45 g
Natronlauge 40°Bé	35 cm ³

Anschließend wurde gewässert und getrocknet.

Experiment III

Der verseifte Celluloseacetatfilm, wie unter Experiment I beschrieben, wurde auf einer Seite oberflächlich mittels Gummrollen mit dem Diazosalz des 4'-Methoxy-4-aminodiphenylamins in wässriger Lösung (70 g im Liter) versehen und anschließend mit Naphtol AS-BV gekuppelt (entwickelt), um den Verseifungsprozeß sichtbar zu machen.

Experiment IV

Der verseifte Celluloseacetatfilm, wie unter Experiment II beschrieben, wurde auf einer Seite oberflächlich mittels Gummrollen mit dem Diazosalz des 4'-Methoxy-4-aminodiphenylamins in wässriger Lösung (70 g im Liter) versehen und anschließend mit Naphtol AS-BV gekuppelt (entwickelt).

- a) Der Celluloseacetatfilm gemäß der Behandlung in den Experimenten 1 und 3 zeigt unregelmäßige Färbung, was auf unregelmäßigen Abbau des Esters (Desacetylierung) während des Verseifungsprozesses hinweist.
- b) Der Celluloseacetatfilm, der nach den Experimenten 2 und 4 behandelt worden ist, zeigt eine ganz gleichmäßige Einfärbung.
- c) Die Farbtiefe beim Film gemäß den Experimenten 1 und 3 ist wesentlich niedriger als die beim Film gemäß den Experimenten 2 und 4.
- d) Die Einfärbung der Celluloseacetatfilme wurde im Durchlauf in Längen von 25 m vorgenommen. Es wurden an verschiedenen Stellen Musterstücke herausgeschnitten. Alle Ausschnitte von Experiment 1 und 3 zeigten sämtliche unter a) genannten Unregelmäßigkeiten, während die Ausschnitte aus dem Experiment 2 und 4 unter b) genannte gleichmäßige Einfärbung aufweisen.
- e) Die unter c) genannten Unterschiede in der Farbtiefe wurden in allen Musterausschnitten festgestellt.

Die Haftbarkeit der gebildeten Hydrocellulose auf der nicht veränderten (Acetat-)Unterlage ist sehr gut. Die gebildete Hydrocelluloseschicht beeinträchtigt die glasklare Durchsichtigkeit der Folie nicht, und es kann auch kein «Matt-Effekt» festgestellt werden.

Tab. I

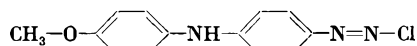
1 Verseifung	NaOH 40°Bé 35 ml Hostapal 4 g Wasser 1000 ml	Temperatur 67½ °C Verseifungsdauer 8 min	Waschen Trocknen	unregelmäßige Verseifung der Oberfläche
2 Verseifung	NaOH 40°Bé 35 ml Hostapal 45 g Wasser 1000 ml	Temperatur 67½ °C Verseifungsdauer 8 min	Waschen Trocknen	regelmäßige Verseifung des Films, sowohl oberflächlich als auch in die Tiefe
3 Einfärben Experiment I	70 g Diazosalz des 4'-Methoxy-4-aminodiphenylamins	Raumtemperatur Kupplung mit Naphtol AS-BV 30 g im Liter während 25 s	einseitige Einfärbung Raumtemperatur	unregelmäßige Einfärbung, Farbe heller als in Experiment 4
4 Einfärben Experiment II	70 g Diazosalz des 4'-Methoxy-4-aminodiphenylamins	Raumtemperatur Kupplung mit Naphtol AS-BV 30 g im Liter während 25 s	einseitige Einfärbung Raumtemperatur	ganz gleichmäßige Einfärbung; Farbe tiefer als in Experiment 3

3. Die Diazoverbindung

Einleitend ist dargelegt worden, aus welchen Gründen die bekannten Diazotypiesalze zur Herstellung eines kinematographischen Rohfilmmaterials wenig geeignet sind.

Das Patent der «Cinétechnik» für ein «Verfahren zur Herstellung lichtempfindlichen kinematographischen und photographischen Materials»¹² vermittelt eine Reihe neuer Erkenntnisse in der Anwendung aromatischer Diazoniumsalze und führt zur unmittelbaren Verwendung solcher Verbindungen als lichtempfindliche Substanz in der Kinotechnik.

Aus der großen Zahl aromatischer Diazoniumsalze wird die Verwendung des den standardisierten Diazotypiesalzen nicht zugehörigen 4'-Methoxy-4-diazodiphenylaminchlorids, Variaminblausalz B, gemäß der Formel:



beschrieben.

Es handelt sich hier um eine sehr haltbare Verbindung, die nicht mit Schwermetallsalzen stabilisiert werden muß. Die Patentschrift weist auch auf die relativ hohe Lichtempfindlichkeit hin und erwähnt Kopiergeschwindigkeiten von 20 bis 30 Bildern pro Sekunde, bei Verwendung einer SP-1000-Watt-Hochdruck-Quecksilberdampfampe. Sensibilisierungsfarbstoffe, wie Anthrachinon-2,7-disulfosäure¹³, oder Acridinfarbstoffe¹⁴ sind nicht notwendig, selbst wenn der Rohfilm genügend Farbstoffmoleküle für eine maximale Farbdichte von $D = 2,3$ nach der Kupplung enthält.

Weitere für den Kinofilm sehr günstige Eigenschaften dieser Diazoverbindung werden beschrieben: die stark positiv polare Ladung des Farbstoffmoleküls und das außerordentlich hohe Lösungsvermögen, das bei hochkonzentriertem Farbstoff 100 g im Liter Wasser beträgt.

Da für eine scharfe Bildwiedergabe die Trägerschicht nicht dicker als 0,01 mm sein darf, ist die für einen guten Kinofilm erforderliche Dichte ($D = 2,3$) nur zu erreichen, wenn sich der Farbstoff in hoher Konzentration echt lösen läßt und die Diazosalze guter Substantivität auf eine Hydrocellulose stark negativ polarer Ladung aufgetragen bzw. eingebettet werden.

Das Variaminblausalz erfüllt aber weitere Bedingungen, die sowohl für den Kinofilm als auch, vielleicht in noch höherem Maße, für den Mikrofilm unbedingte Erfordernisse sind:

Das Auflösungsvermögen der Diazofarbschicht auf dem Film wurde mit 250 Linien pro mm gemessen, was sehr hohen Ansprüchen genügt.

Die Haltbarkeit und die Lichtechtheit der Kombinationen mit einem Schwarz-Naphtol (AS-Marke) liegen zwischen 6 und

7 nach der achtstufigen Skala (I-Etikett für Textil), womit die Variaminblausalze in die Farbstoffklasse mit höchster Lichtechtheit eingereiht sind¹⁵.

Nach der Patentschrift DP 959613 wird das Rohfilmmaterial während zwei Monaten einem Reifungsprozeß unterzogen, der ausschlaggebend für die endgültige Gradation des Filmmaterials ist. Die Anmelderin konnte dem amerikanischen Patentamt anhand von Musterbelegen beweisen, daß ein Film, der den Reifungsprozeß nicht durchgemacht hat, ein γ von 3 aufweist (das bekannte Resultat der Diazotypie), was für einen kinematographischen Film unbrauchbar ist, während das gleiche Material nach dem Reifungsprozeß bei einer Maximaldichte von 2,1 ein γ von 1,3 hat, das als guter Wert für ein Kopiermaterial gilt¹⁶.

Über den Mechanismus des Reifeprozesses lassen sich nur Vermutungen anstellen.

Beispiel einer Diazosalzlösung:

Wasser	1000 cm ³
Variaminblausalz B	100 g
Thioharnstoff	28 g
Essigsäure	10 cm ³
Äthylalkohol	50 cm ³
Diazopon A	2 g
Methylenblau	0,4 g
Tylose (Stammansatz)	40 g

Die Lösung wird mittels Gummiwalzen bei 500 m pro Stunde Durchlaufgeschwindigkeit auf die Folie aufgetragen. Das Diazosalz zieht auf die Hydrocellulose auf und dringt gleichmäßig in diese ein; mikrophotographische Aufnahmen des Querschnittes zeigen eine scharfe, geradlinig verlaufende Trennungslinie zwischen den beiden Schichten (Hydrocellulose und unverseifter Acetylcellulose). Dagegen vollzieht sich die chemische Bindung des Diazokörpers mit der Hydrocellulose erst im Augenblick der Farbstoffbildung durch Kupplung mit Naphtol.

Die so erhaltene Folie ist, in lichtdichten Blechbüchsen bei Zimmertemperatur aufbewahrt, mindestens ein Jahr haltbar.

Kopiert wird auf einer in der Filmindustrie üblichen Durchlaufkontaktkopiermaschine mit einer Hochdruckquecksilberdampfampe, in der die Diazoverbindung an den vom Licht betroffenen Stellen zersetzt wird (kopiert wird von einem Positiv zu einem Positiv).

4. Die Entwicklung

Die Variaminblausalze können mit den meisten Naphtolen der AS-Reihe gekuppelt werden. Die erhaltenen Farbtöne sind: Blau, Grün und Gelb, die je nach der Struktur des Naphtols nuancieren¹⁷. Rot und Schwarz fehlen für die Anwendung in der Textilindustrie. Zur Erzielung eines neutralen «Schwarz» ist es möglich, zwei Naphtole zu mischen, die zu Komplementärfarben kuppeln. Die Schwierigkeit liegt aber darin, zwei solche Komponenten zu finden, die bei gleichem pH-Wert kuppeln und das Entwicklungsbad über eine längere Zeitdauer so konstant zu halten, daß die Farbnuance des Filmes sich nicht verändert.

Gute Erfolge für ein annähernd neutrales Schwarz mit relativ konstanter Entwicklerkonzentration sind mit folgenden zwei Naphtolen in Mischung erreicht worden:

¹⁵ RATH, *Melliand Textilber.* 10 (1929) 535.

¹⁶ Nachrichten der Diazofilm Corporation 1957.

¹⁷ L. DISERENS, *Die neuesten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe*, 1. Band, 3. Auflage, S. 678-9.

¹² Belg. Pat. 536396; Argent. Pat. 102381; Austral. Pat. 209419; Bras. Pat. 52853; D. Pat. 959613; Franz. Pat. 1120765; Engl. Pat. 777281; Ind. Pat. 53998; Ital. Pat. 535267; Kanad. Pat. 536022; Norw. Pat. 91230; Öst. Pat. 194710; Schweiz. Pat. 333208.

¹³ Alien Property Custodian, U.S. Pat. 2322982 vom 4. Januar 1941.

¹⁴ Kalle, Schwed. Pat. 125727 vom 28. Mai 1943.

AS-D (o-Toluidid der 2,3-Oxynaphtosäure) Blau }
 AS-G (Diacetylacetotolidid) Gelb } 18

Ansetzen des Entwicklers (Mischung Blau/Gelb)

AS-D 15 g
 AS-G 10 g
 Äthylendiamin 25 cm³
 NaOH 40 ° Bé 10 cm³
 Triäthanolamin 30 cm³
 Mono-Äthanolamin . . 20 cm³
 Eunaphtol 50 g
 Mono-Äthanolamin . . 20 cm³ } in 500 cm³ Wasser gelöst

Auf 1000 cm³ stellen.

Die Forderungen an den Farbstoff für den Diazofilm sind wesentlich einfacher als die an die Textilfarbstoffe. Bei diesen verlangt man hohe Seifenkoch-, Natronlauge-Koch-, Beuche-, Bügel-, Chlor- und Superoxydechtheit, womit für den Chemiker eine ganze Reihe möglicher Kombinationen (Wahl der Substituenten und deren Stellung im Benzolkern) zum vorneherein ausscheiden müssen. Die unterschiedlichen Kombinationen können aber zu guten und brauchbaren Resultaten führen, wenn nur hohe Lichtechtheit verlangt wird.

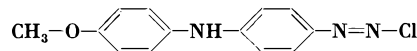
So liefert die Diazofilm Corporation¹⁹ AS-Naphtole, die durch Kupplung mit einem Variaminblausalz unlösliche rote und schwarze Diazofarbstoffe bilden. Besondere Sorgfalt wurde durch geeignete Auswahl der Substituenten auf eine möglichst geringe Substantivität zur Hydrocellulose verwendet. Diese ist auch tatsächlich so gering, daß die durchbelichteten Stellen vollkommen weiß sind und ohne gelbe Ränder in die hellsten Stellen des Filmbildes übergehen. Die Affinität zum Variaminblausalz ist, wie übrigens bei allen anderen Naphtolen auch, schwach; die Kupplungsdauer beträgt 90 s. Dagegen erfolgt die chemische Verbindung des Filmbildes mit der Hydrocellulose im Augenblick des Eintauchens in die Kupplerlösung, so daß weder Unschärfe noch «blutende Linien» entstehen können. Die Auskupplung ist klar und sauber, was bei den sogenannten «Schnellkupplern» nicht immer der Fall ist (Mißfarben).

¹⁸ L. DISERENS, a. a. O., S. 542, 554.

¹⁹ Nachrichten der Diazofilm Corporation 1957.

5. Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren beschrieben, daß sich mit der Herstellung eines praktisch kornfreien Filmmaterials auf Diazobasis befaßt. Die beim Silberfilm übliche Gelatine wird durch eine an der Oberfläche der Acetylcellulosefolie durch Verseifen gebildete Hydrocellulose ersetzt, in die die Diazoverbindung des 4'-Methoxy-4-aminodiphenylaminchlorids, Variaminblausalz B, gemäß der Formel:



eingebettet ist. Die Zielsetzung ist ein in mancher Hinsicht vorteilhafteres Material für den Schwarz/Weiß-Kino- und Mikrofilm.

Der Träger (Unterlagenmaterial) ist eine Acetylcellulosefolie von 0,15 mm Dicke mit rund 54,5 % Essigsäure, deren Oberfläche durch Desacetylierung in eine Hydrocelluloseschicht von 0,01 mm Dicke umgewandelt ist. Bei einer Zugfestigkeit von 950 kg/cm² genügt sie auch den hohen mechanischen Ansprüchen im Normalfilmprojektor. Ein dem Verseifungsbad beigefügter Weichmacher erhöht die normale Biegefestigkeit der Folie und verzögert erheblich die bekannten Alterungserscheinungen (Schrumpfen, Brüchigwerden).

Die Diazoverbindung (Variaminblausalz B) wird mittels Gummiwalzen in bestimmtem Mengenverhältnis zur Hydrocellulose aufgetragen bzw. in die Hydrocelluloseschicht eingebettet. Die im Verseifungsprozeß erzeugte negativ polare Ladung der Folienoberfläche bindet genügend Diazosalz (positiv polarer Ladung), um die nach der Kupplung notwendige Maximalfarbstoffdichte für einen guten Positivfilm (D = 2,3) zu bekommen.

Der Rohfilm (geschnitten und perforiert) wird in luftdicht verschlossenen Blechbüchsen zwecks höherer Lichtempfindlichkeit und guter Gradation einem Reifungsprozeß unterzogen, der nach zwei Monaten abgeschlossen ist.

Es wird vom Positiv zum Positiv bzw. vom Negativ zum Negativ kopiert. Je nach der Dichte der Mutterkopie (die die Qualität eines gut ausgeglichenen Vorführungsfilms haben soll), kann auf einer Durchlaufkontaktkopiermaschine zwischen 20 und 30 Bildern pro s gefahren werden. Die Kopierlampe ist eine SP-1000-Watt-Hochdruck-Quecksilberdampfampe.

Als Kupplungskomponente (Entwickler) ist ein Naphtol der AS-Reihe vorgeschlagen, das in Kombination mit dem Variaminblausalz den schwarzen Azofarbstoff bildet. Das γ kann von 1,3 bis 1,6 variiert werden. Die Substantivität des Naphtols ist so gering, daß die Weißen im Filmbild keine Färbung zeigen und keine Nachgilbung entsteht.

Die Entwicklungsdauer beträgt 90 s.

Das Variaminblausalz ergibt Farbstoffe, die zur Klasse der lichtechtesten Naphtolfarbstoffe gehören (6 bis 7 der achtstufigen Skala). Es sind demnach keine Alters- (Verbleichungs-) Erscheinungen zu befürchten.