

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

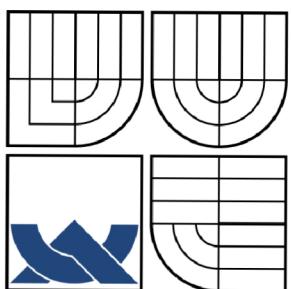
SOUČASNÉ TECHNOLOGIE VÝROBY BAREVNÝCH FOTOGRAFIÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

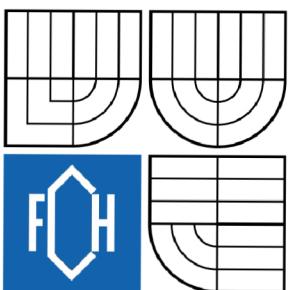
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

EVA ŠTĚPÁNKOVÁ

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

SOUČASNÉ TECHNOLOGIE VÝROBY BAREVNÝCH FOTOGRAFIÍ

CURRENT TECHNOLOGIES FOR PHOTOGRAPHIC COLOR PRINTS PRODUCTION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

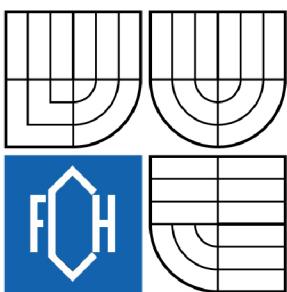
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

EVA ŠTĚPÁNKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. PETR DZIK, Ph.D.

BRNO 2008



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce

FCH-BAK0173/2007

Akademický rok: **2007/2008**

Ústav

Ústav fyzikální a spotřební chemie

Student(ka)

Štěpánková Eva

Studijní program

Chemie a chemické technologie (B2801)

Studijní obor

Spotřební chemie (2806R002)

Vedoucí bakalářské práce

Ing. Petr Dzik, Ph.D.

Konzultanti bakalářské práce

doc. Ing. Michal Veselý, CSc.

Název bakalářské práce:

Současné technologie výroby barevných fotografií

Zadání bakalářské práce:

1. Vypracujte přehled aktuálních způsobů výroby barevných fotografií.
2. Seznamte se se způsobem hodnocení barevnosti výtisků.
3. Na vybraných vzorcích fotografií zhotovených různými technologiemi proveděte porovnání jejich barevnosti.

Termín odevzdání bakalářské práce: **30.5.2008**

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Eva Štěpánková
student(ka)

Ing. Petr Dzik, Ph.D.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Práce podává stručný přehled o současných způsobech velkoobjemové výroby barevných fotografií a hodnotí výhody a nevýhody jednotlivých technologií. Dále je provedeno porovnání jednotlivých technologií z hlediska dosažitelné barevnosti.

Klíčová slova: barevná fotografie, hodnocení kvality, barevný gamut

ABSTRACT

Paper gives a brief overview on current technologies for large-scale production of color photographic prints. Advantages and disadvantages of individual technologies are discussed. A comparison of color gamuts is included as well.

Key words: color prints, quality evaluation, color gamut

ŠTĚPÁNKOVÁ, E. *Současné technologie výroby barevných fotografií*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 52s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Petr Dzik, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje byly správně a úplně citovány. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis bakaláře

Poděkování:

Chtěla bych poděkovat Ing.Petr Dzikovi PhD. a doc. Ing. Michalu Veselému, CSc. za jejich vstřícnost, čas a cenné rady. Dále bych chtěla poděkovat všem, kteří se mnou sdíleli své zkušenosti a bez jejichž účasti by tato práce nemohla vzniknout

Obsah

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	UVEDENÍ DO PROBLEMATIKY.....	8
2.1.1	<i>Historický vývoj.....</i>	8
2.1.2	<i>Principy barevného vidění</i>	10
2.1.3	<i>Barevné spektrum.....</i>	12
2.1.4	<i>Principy barevné reprodukce</i>	12
2.1.5	<i>Aditivní míšení barev.....</i>	13
2.1.6	<i>Subtraktivní míchání barev</i>	13
2.1.7	<i>Nosiče a podložky.....</i>	14
2.2	„MOKRÉ“ HALOGENIDOSTŘÍBRNÉ PROCESY	15
2.2.1	<i>Halogenidy stříbra</i>	15
2.2.2	<i>Želatina</i>	16
2.2.3	<i>Vznik barevného obrazu chromogenním vyvoláváním</i>	18
2.2.3.1	<i>Chemické principy: vyvolávací látky a kuplery</i>	18
2.2.3.2	<i>Uspořádání materiálu.....</i>	23
2.2.3.3	<i>Proces RA-4</i>	23
2.2.3.4	<i>R-3/R-3000.....</i>	25
2.2.4	<i>Vznik barevného obrazu katalytickým vybělováním</i>	26
2.2.4.1	<i>Chemické principy: barviva, bělící činidla a katalyzátory</i>	26
2.2.4.2	<i>Uspořádání materiálu.....</i>	28
2.2.4.3	<i>Ilfochrome/ Cibachrome</i>	28
2.2.5	<i>Instantní fotografie – Polaroid</i>	29
2.3	ELEKTROSTATICKÉ PROCESY	31
2.4	INKJET	33
2.4.1	<i>Inkousty</i>	35
2.5	DYE-SUBLIMATION.....	36
2.5.1.1	<i>Tepelný přenos</i>	37
2.5.1.2	<i>Tepelná sublimace</i>	39
2.6	SPECIÁLNÍ PROCESY ŽELATINA PIGMENT	40
2.6.1	<i>Polaroid permanent color</i>	40
2.6.2	<i>Fresson Quadrichrome</i>	40
2.7	MATEMATICKÝ POPIS BARVY A BARVOVÉ PROSTORY	41
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	44
3.1	POUŽITÁ ZAŘÍZENÍ.....	44
3.1.1	<i>Zařízení a vybavení laboratoře</i>	44
3.1.2	<i>Použitá tisková zařízení</i>	44
3.1.3	<i>Použitý software</i>	44
3.2	POROVNÁVANÉ VZORKY	44
3.2.1	<i>Měření</i>	45
4	VÝSLEDKY A DISKUSE.....	46

4.1	VELIKOST GAMUTŮ.....	46
4.2	DENZITOMETRICKÉ MĚŘENÍ HODNOT BÍLÉ A ČERNÉ.....	46
4.3	VÝHODNOCENÍ MĚŘENÍ	48
5	ZÁVĚR.....	50
6	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	51
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	52

1 ÚVOD

Fotografie je poměrně starou zobrazovací technikou, která funguje na vlastnostech halogenidů stříbrných již více než sto let. Postupným vylepšováním technologických postupů, zpracovatelských materiálů a cenovou dostupností se barevná fotografie rozšířila i mezi širokou veřejnost. K její ještě větší popularizaci přispěla digitalizace audiovizuálních prostředků na konci 20. století. Digitální fotografie přinesla pro spotřebitele nejen nárůst kvality zobrazení, ale také snížení nákladů na její pořízení. Ke zlevnění došlo díky absenci negativních filmů k vyvolání a možnosti selekce nepovedených snímků ve fotoaparátu a později také v počítači.

V počátcích fotografie (začátek 20. století) bylo zpracovávání snímaného obrazu vyhrazeno jen profesionálním laboratořím. Průmyslová výroba fotografického papíru jej zlevnila a tím umožnila výrobu fotografií i fotoamatérům. Teprve přechod k digitálním technologiím rozšířil fotografování a následné zpracování i mezi laickou veřejnost. I tito spotřebitelé bez odborných znalostí mají na kvalitu výtisků vysoké nároky, a proto je nutné ji neustále sledovat.

Tato práce si dává za cíl poskytnout přehled současných metod výroby barevných fotografií často využívaných amatéry i profesionály, a také stručný teoretický základ pro pochopení problematiky.

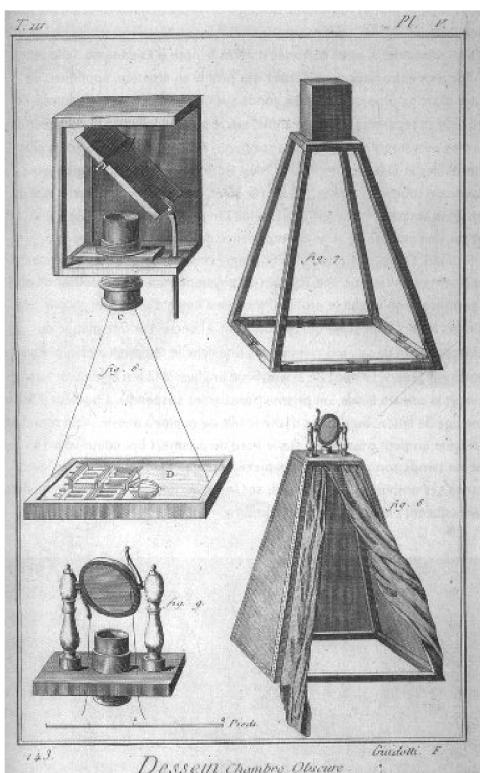
2 Teoretická část

2.1 Uvedení do problematiky

2.1.1 Historický vývoj

O světlocitlivosti halogenidů stříbra se vědělo už téměř o sto let dříve, než byl poprvé použit na světlocitlivou vrstvu Daguerrem a Talbotem a vyvolán (1839). Od tohoto data se začíná psát historie fotografie. [1] Fotografie vznikla kombinováním několika technologických poznatků, staletí před výrobou první fotografie byla popsána camera obscura Aristotelem (4 st. př. n. l.). Další popisy tohoto objevu se objevují v čínské literatuře z 9. a 10. století a samozřejmě jej popisuje i Leonardo da Vinci. Camera obscura je schránka s otvorem v jedné stěně, světlo z vnějšku prochází otvorem a dopadá na protější stěnu, kde se tvoří převrácený obraz. V 17. století je do otvoru zasazena čočka, tím je zvýšen jas obrazu.[2] (viz. Obr. 1)

Dalším krokem pro vývoj fotografie je poznání vlastností dusičnanu stříbrného (Albert Magnus 1193–1280), a chloridu stříbrného (Georges Fabricius 1516–1571). Fotochemický jev popsal Wilhelm Homberg v roce 1694.



Obr. 1 Camera Obscura

V roce 1826 byla vyrobena první stálá fotografie Francouzem Nicéphore Niépcem. Expozice této fotografie trvala osm hodin, takže se Niépcem uchýlil k vytvoření jiného kratšího procesu. Spolupracoval s Louisem Daguerrem na experimentech založených na faktech Němce J. H. Schultze (1724), že směs kříd a stříbra na světle tmavne. Po smrti Niépcem (1833), Daguerre pokračoval v práci a obraz dokončil vyvoláním, takže vznikl daguerrotyp (1839). V tom stejném časovém období pracoval na problematice zachování stříbrného obrazu Angličan William Fox Talbot, ale nechal si svoje poznatky pro sebe.

Mezitím H. Florence vytvořil také velmi podobný proces (1832). Po zveřejnění Daguerreho objevů Talbot pozměnil svůj proces, takže byl dostatečně rychlý, aby bylo možné fotografovat lidi. Kolem roku 1840 Talbot objevil kalotypový proces, což je předchůdce fotografie. Při tomto procesu byl použit papír pokrytý jodidem stříbrným. Expozicí na světle se jodid stříbrný rozkládal na stříbro a jod. Přebytečný jodid je vymyt po oxidaci stříbra, použitím nitrátu kyseliny galové. Oxid stříbra je černý, takže výsledný obraz je viditelný. Pro stabilizaci oxidu stříbrného byl použit bromid sodný. Později byl používán chlorid stříbrný, protože nebyl tak citlivý na teplotu. Výsledkem tohoto kalotypového procesu, nebo také talbotypie, je negativní obraz. Na Obr. 2 je vidět původní talbotypický negativ a jeho solný obraz.



Obr. 2 (zleva doprava) Talbotypie negativ, a jeho pozitivní solný pozitiv; cyanotypie

Mezitím v roce 1819 objevil John Herschel cyanotypický proces, také jako první použil výrazu fotografie, a termínů pozitiv a negativ. Také zjistil, že roztok thiosulfátu sodného je rozpouštělém halogenidům stříbrných. V roce 1839 udělal první negativ na skleněné desce.

V roce 1851 publikoval F. S. Archer svoje zjištění o vlhkém koloidním procesu v časopisu „The Chemist“, v němž popsal tyto tři základní typy:

- Ambrotype – pozitivní obraz na skleněném podkladu
- Ferrotype – pozitivní obraz na kovové podložce
- Albumen – negativní obraz na „solném“ papíře

Tento proces se běžně užíval mezi lety 1852 až 1880, poté byl nahrazen suchou deskou.

Levi Hill vynalezl v roce 1850 barevnou fotografii, jeho prvenství je zpochybňováno. Za první stálou barevnou fotografii je považována fotografie Jamese Clerka Maxwella, která byla vytvořena 1861.

V roce 1877 Louis Ducon Hauron experimentuje se subtraktivními barvivy, a používá uhlíkový proces. Světlocitlivý materiál byl vytvořen namočením látky nebo povrstvením skleněných desek zředěným roztokem dichromanu sodného, obsahující také želatinu, barvivo a uhlíkovou čerň. Expozicí želatinové vrstvy se osvícená želatina vytvrtila a neosvícená se v teplé lázni vymyla, čímž vznikl basreliéf typický pro tento proces. Barevný obraz vznikl navrstvením barevných výtažků na průsvitných skleněných deskách. Kvůli vzdálenostem mezi těmito deskami však docházelo k rozptylu světla, takže výsledný obraz byl rozostřený.

Bratři Lumière si v roce 1903 nechávají patentovat proces Autochrome Lumière. Je to plochý barevný aditivní proces, kde nosné medium obsahuje vláknitou strukturu, která je pokryta mozaikovitou vrstvou mikroskopických zrn bramborového škrobu, a mezi nimiž je náplň z emulze z lampové černě a panchromatického stříbrného halogenidu. Zrna mají červenou, zelenou, a modrou barvu, a fungují jako filtry. Desky jsou vyvolány jako diapozitivy.[3]

V roce 1908 přichází technologie Dufaycolor, jejíž princip je stejný jako Autochromu, pouze barevný povrch nejsou škrobová zrna, ale tenké linky RGB.

Rokem 1935 přichází 16mm filmový materiál Kodachrome a o rok později je vyráběn ve formátu 35 mm i klasický snímkový materiál. Kodachrome je tripack, jedná se o materiál sestavený ze tří na sebe nanesených vrstev, senzibilovaných modrému červenému a zelenému světlu. Barvotvorné složky (kuplery) jsou však stále obsaženy v barvotvorných vývojkách. Celý proces výroby tohoto materiálu je složitý, zdlouhavý a ekonomicky náročný, protože se materiál zpracovával ve třech barvotvorných vývojkách. Kodachrome, byla první masově rozšířená výroba subtraktivních filmů, jejich citlivost byla mezi 10 a 25 ASA.

Ještě v tom stejném roce přichází na trh se svou verzí německá firma Agfa, jejich výrobek Agfacolor byl tripack obdobně Kodachrome. Také se jednalo o pozitivní materiál, ale rozdílem bylo, že barvotvorné složky byly obsaženy ve světlocitlivé vrstvě. Byl to první barevný materiál, který měl v sobě obsažené kuplery.[5]

Proces Ektachrome, který byl uveden v roce 1940, je výrobkem firmy Kodak. Snímkové materiály jako i filmové pásy byly vyráběny v mnoha různých rozměrech. Tento proces byl oproti Kodachromu méně náročný na výrobu a zejména na zpracování, protože už ve světlocitlivých vrstvách obsahoval odpovídající kuplery a vyvolávalo se jen v jedné vývojce. Rokem 1942 jsou na trh uvedeny negativní materiály pro barevnou fotografii, a později také pro filmový průmysl pod jménem Kodacolor. [3]

V roce 1946 přichází na trh firma Kodak s metodou Dye transfer prints (imbibition process), je metoda, kdy je barevný obraz vyroben tiskem z matric. Jde principiálně o stejnou metodu jako je carbon process (viz. výše). [4]

Roku 1965 představuje polaroid filmový pás se zakomponovanými vrstvami barviv.[3]

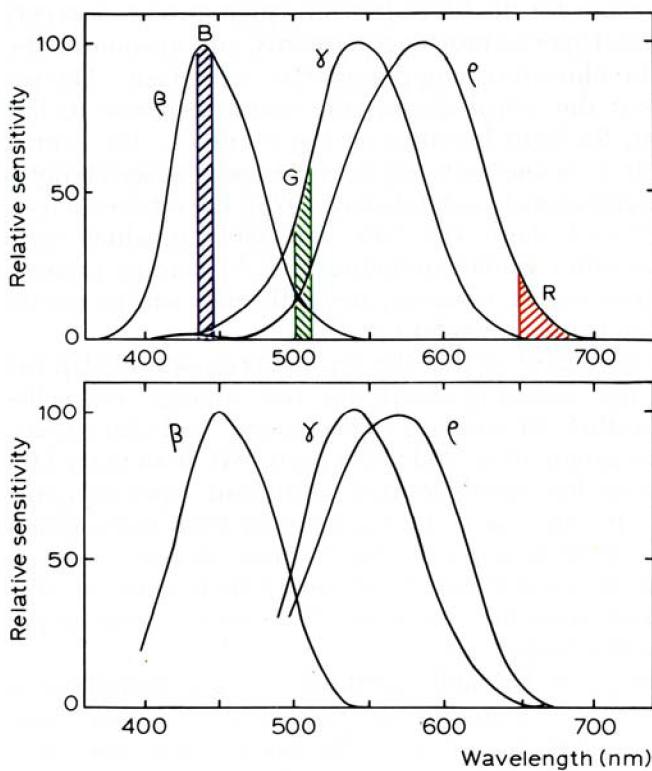
2.1.2 Principy barevného vidění

Principy trichromatické barevné reprodukce jsou odvozeny od experimentálních faktů barevného míšení.

Na lidské sítnici jsou dva druhy světlocitlivých tělísek - tyčinky a čípky. Tyčinky poskytují obraz černobílý, čípky obraz barevný. Na sítnici je více tyčinek, jež jsou také citlivější, a proto v řadě člověk vidí témař jen v odstínech šedé.

Mikroskopické studie sítnice zaměřené samostatně na čípky ukázaly, že na každou ze tří základních barev viditelného spektra je citlivý jeden typ čípků. Pokud je na sítnici světlo absorbováno pigmenty, vytvoří se elektrické signály ve formě nervových impulzů. Tyto impulzy mozku sdělují informace o barvě a o obrazu venkovního světa vytvořeného na sítnici.

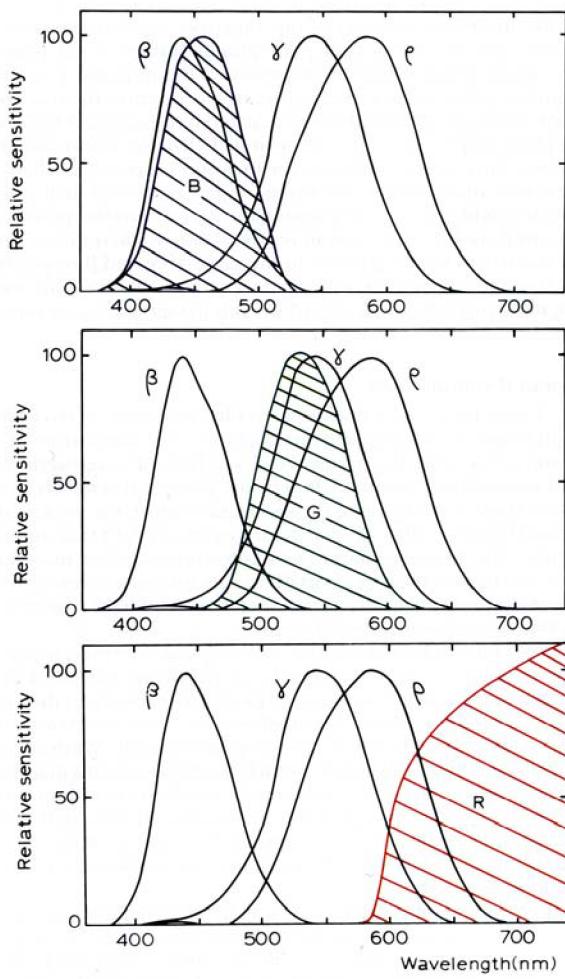
Nervová vlákna, kterými impulzy odcházejí, se v místě připojení k tyčinkám a čípkům složitě spojují mezi sebou.



Obr. 3 (shora dolů) pravděpodobné spektrální křivky tří typů čípků se spektrální kvalitou RGB; spektrální křivky naměřené při vypalovacích experimentech s lidskou sítnicí

Pro porozumění mechanizmu vzniku barevného vjemu je třeba znát spektrální charakteristiky barviv přítomných v čípcích. Výsledky přímého měření metodou hodnocení odraženého světla čočkou, jsou zobrazeny na Obr. 3. Je vidět, který typ čípků absorbuje kterou část spektra. Čípky typu β absorbuji v modré oblasti spektra, χ absorbuji v zelené oblasti spektra, a ρ absorbuji v červené oblasti spektra. Maxvellova metoda dokazuje, že je možné vyrobit barevnou fotografii pomocí tří barevných výtažků, ve stejném principu jako to funguje u oka. Spektrální křivky tří barevných filtrů pro výrobu barevné fotografie jsou stejné jako spektrální křivky na Obr. 4. Budou se ale objevovat malé rozdíly v odstínech filtrů od základních RGB, protože páry křivek čípků jsou od nich odchýleny, takže červený filtr by byl oranžový, zelený a modrý by měly světlejší odstíny.

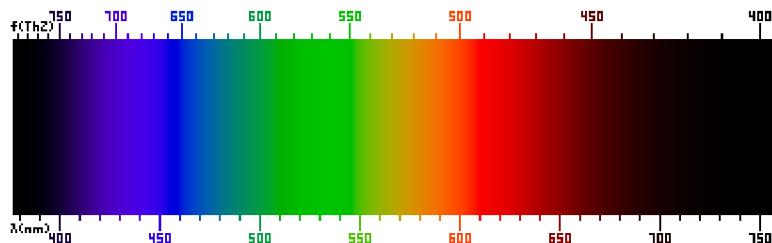
Pokud je geneticky poškozen jeden nebo více typů čípků dochází k částečné nebo úplné barvosleposti (daltonizmus). [6]



Obr. 4 Tři spektrální křivky lidského oka a světla RGB používané pro aditivní míšení barev[6]

2.1.3 Barevné spektrum

„Bílé“ světlo je viditelnou částí elektromagnetického spektra. Je to achromatické světlo, které rozložením dává monochromatické paprsky, tedy barevné spektrum viz Obr. 5.



Obr. 5 Barevné spektrum vzniklé rozložením bílého viditelného spektra[3]

2.1.4 Principy barevné reprodukce

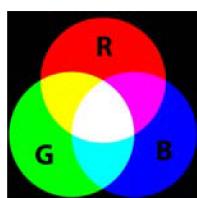
Existují dva principy míšení barev, a to aditivní a subtraktivní. Aditivní míšení barev je založeno na třech základních světlech: červené, modré a zelené. Tyto světla tvoří třetiny rozkladu bílého viditelného světla. Oproti tomu subtraktivní míšení je založeno na barevných doplňcích RGB. Jsou to barvy purpurová, azurová a žlutá.[7]

2.1.5 Aditivní míšení barev

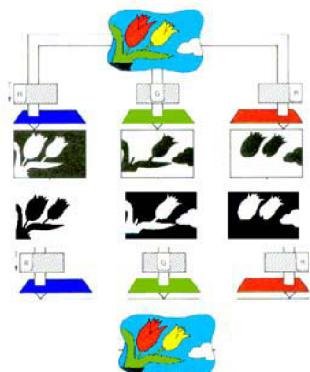
Každou přirozenou barvu lze vytvořit syntézou tří barevných světel RGB, přičemž tyto světla se skládají na projekční ploše takto: (viz. Obr. 6)

- červená a zelená v žlutou
- zelená a modrá v azurovou
- modrá a červená v purpurovou

Pokud mají světla správnou hodnotu světelného toku a vlnové délky, složí se do bílého světla.



Obr. 6 Aditivní míšení barev

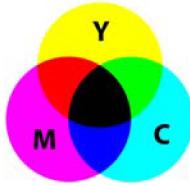


Obr. 7 Aditivní míšení

Barevný obraz je podle tohoto principu možné vytvořit ze tří dílčích černobílých pozitivů, vytvořených exponovaných přes barevné filtry (viz. Obr. 7), při projekci jsou přes odpovídající barevné filtry promítané. Také je možné toto míšení uskutečnit jedním zařízením bez projekce, v tomto případě jsou výtažky rozloženy na velmi malé body nerozlišitelné lidským okem.[7] Pro aditivní míšení není důležité, aby barva měla přesnou hodnotu vlnové délky, ale aby byla třetinou viditelného světla a měla ostré rozhraní mezi propouštěnou a absorbovanou částí. Protože každý z RGB filtrů třetinu světla propouští a zbylé dvě třetiny absorbuje. Aditivní míšení využívá například proces Autochrome.[3]

2.1.6 Subtraktivní míchání barev

V subtraktivní reprodukci barev jsou používány výtažky žluté, purpurové a azurové. Tyto barvy dávají na ploše černou barvu (CMYK).



Obr. 8 Princip subtraktivního míšení

Smíšením doplňkových barev získáme RGB (viz Obr. 8):

- žlutá a azurová dávají zelenou
- azurová a purpurová dávají modrou
- purpurová a žlutá dávají červenou
- všechny tři doplňkové barvy dohromady poskytují černou

U subtraktivního míšení nastává drobná komplikace při tisku, ne vždy barvy dohromady v soutisku dávají 100% černou. Protože ne vždy je možné na tiskové medium nanést dostatečné množství barvy. Proto se u tisku používá zvlášť černá barva (př. inkjet, offset), je to i ekonomičtější.

Dílčí výtažky pro subtraktivní proces jsou pozitivní barevné obrazy. Většina dnes vytiskněného materiálu i vyvolaných fotografií je vytvořena pomocí této metody míšení (př. barvotvorné vyvolávání, vybělování a tiskové techniky). [7]

2.1.7 Nosiče a podložky

Pro všechny dále uvedené postupy výroby fotografií se používají níže popsané typy podložek. V současné době musí splňovat mimo mechanických a optických parametrů i přísné požadavky na archivní stálost. Podložky pod barevné fotografie jsou vůči lázní inertní a nenasákávají tak do podložky, čímž je čas prací lázně u barevných fotografií významně zkrácen. Je možné volit různé typy povrchů (mat, polomat a lesk). Pro černobílou fotografii se používají stejně typy podložek jako pro barevné, nejvíce převažují RC podložky, používá se i barytovaný papír.

- RC podložka (resin coated), nejrozšířenější podložka, je to papír potažený polyethylenem z obou stran.
- Neprůhledný bílý polyester (PES), výhodou je stejně kvalitní zvětšenina v případě tisku i barvotvorném vyvoláváním. Tato podložka je velmi pevná (nelze ji roztrhnout), má zrcadlový lesk a dokonalé hladký povrch.
- Průsvitný bílý polyester (PES), má stejné vlastnosti jak neprůhledný PES, ale je určen pro prosvětlovací pulty bez mléčného skla.
- Průhledný polyester, má stejné vlastnosti jako PES, je určen pro výrobu diapozitivů zvětšováním z barevných zvětšenin.
- Barytovaný papír (FB – fiber based), je to podložka pro výrobu klasické černobílé fotografie, jde o bezdřevný papír potažený vrstvou barytu s organickým pojivem, povrstveným světlocitlivou vrstvou s halogenidem stříbra. Tato podložka má vynikající optické vlastnosti. Její výsledný povrch (mat, lesk) závisí na ošetření (sušení a leštění). Má však nevýhodu, do podložky nasákávají vyvolávací lázně, po zpracování je potřeba je dlouho vymývat, aby zpracovatelské lázně neovlivnily kvalitu a stálost fotografie. Proto se minimálně používají pro mokré barevné procesy, ale často pro barevný tisk.

- Jiné: jde o různé speciální podložky určené vesměs pro různé tiskové techniky. Např.: Photo - rag papíry (papíry z hadroviny) nebo bezdřevé papíry (bavlněné, bambusové aj.), jsou podobné k FB podložce. Při tisku je inkoust nejvíce zadržen v horní přijímací vrstvě, rozpouštědlo je absorbováno v nižších vrstvách.[8]

2.2 „Mokré“ halogenidostříbrné procesy

2.2.1 Halogenidy stříbra

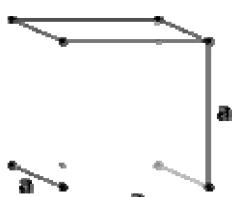
Klasická fotografie je založena na vlastnostech halogenidů stříbrných. Syntéza zrn halogenidů o různých velikostech, tvarech a funkčnosti, je velmi složitá a rozvinutá problematika.[9]

Stříbro tvoří halogenidy se všemi třemi halogeny, a až na AgI mají všechny strukturu soli kamenné, tedy jejich krystalová mřížka je kubická, kdy stříbrný kation je obklopen osmistěnem tvořeným šesti anionty halogenidu. Podmínky krystalizace mají velký vliv na výsledný tvar krystalu. Soudržnost iontů v mřížce je podpořena van der Waalsovou vazbou, oproti halogenidům sodným je to až několikanásobek, protože stříbro je více polarizovatelné.[1] Stříbrné ionty mají velkou vodivost a jejich vodivost a valenční pásy umožňují pohyb světlem uvolněných elektronů a děr. [9]

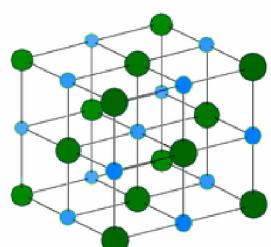
Barva halogenidů se mění se vzrůstající kovalentností vazeb (od bílé ke žluté), tento nárůst kovalentnosti je doprovázen poklesem energie pásu přenosu náboje od chloridu k jodidu. Podobná je závislost stupně kovalentnosti na rozpustnosti, která také klesá od chloridu k jodidu.

Jodid stříbrný je znám ve třech modifikacích, za normální teploty je nejstálejší χ forma AgI. Výjimkou je fluorid stříbrný, který je ve vodě rozpustný a tvoří dihydrát a tetrahydrát, tento efekt je způsoben iontovějším charakterem vazby AgF a vysokou solvatační energií F⁻.

Všechny halogenidy stříbrné se dají připravit přímým slučováním prvků. V praxi se připravují srážením AgNO₃ přídavkem halogenu. Fluorid stříbrný se připravuje rozpouštěním AgO v kyselině fluorovodíkové. Nejdůležitější vlastnosti halogenidů stříbrných je jejich světlocitlivost. AgF je citlivý pouze na ultrafialové záření.[1]



Obr. 9 Krystalová mřížka halogenidu stříbrného- kubická



Obr. 10 Krystalová mřížka bromidu stříbrného

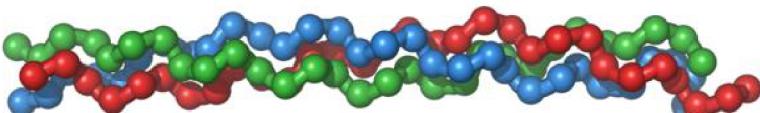
Pro vznik barevné fotografie je třeba zachycovat světlo ve vlnových délkách, v rozmezích cca 400-700 nm, čistý halogenid stříbrný je citlivý pouze v modré části spektra (~ 430-500 nm), proto je sensibilován tak, aby byl panchromatický. Sensibilátory jsou většinou barviva založená na cyaninových barvivech, která upravují citlivost. Jejich struktura má základ na dvou heterocyklických kruzích se systémem konjugovaných vazeb a substituenty (selen, dusík, síra).[7] Molekuly sensibilátoru musí absorbovat na povrchu halogenidu stříbrného a jejich struktura zamezuje změně absorpční energie na energii tepelnou, a předává energii halogenidu.[9]

2.2.2 Želatina

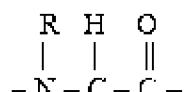
Želatina je protein odvozený od kolagenu, většina používaná ve fotografickém průmyslu je extrahovaná z kostí dobytka, buďto kyselou nebo bazickou hydrolyzou.

Kolagen je skleroprotein, základní stavební látka pojivových tkání. Je to ve vodě nerozpustná extracelulární bílkovina. Je známo nejméně 27 druhů kolagenů. [3] Aminokyseliny tvořící vlákna vznikají kondenzací, sloučením karboxylové a amino-skupiny za vytvoření peptidické vazby, která je charakteristická pro bílkoviny. Kombinací různých aminokyselin a substituentů může vzniknout nekonečné množství strukturních variací. Želatina proto není nikdy přesně definovanou chemickou sloučeninou, a její použití ve fotografickém průmyslu se mění se způsobem výroby a jejím původem.[9]

Kolagenová vlákna (tropokolagen), jsou téměř 300 nm dlouhá a 1,4 nm široká, ohebná, měkká, nepružná a vysoce pevná v tahu. Kolageny tvořící vlákna mají α -řetězce ukončené N- a C-terminální peptidy.



Obr. 11 Tropokolagen, spirálovité vlákno kolagenu



Obr. 12 Peptidická vazba

Různé typy kolagenů jsou různě odbouratelné, v praxi existuje mnoho typů želatin. Pro zpracování je potřeba vědět původ vzniku. Kolagen je syntetizován především fibroblasty, také chondroblasty a osteoblasty. Syntéza probíhá z největší části uvnitř buňky a částečně extracelulárně. Na hrubém endoplazmatickém retikulu vznikají polypeptidické řetězce prokocolagenu, ten je extracelulárně přeměňován enzymy na tropokolagen. Molekuly tropokolagenu navzájem reagují při katalytické reakci za vzniku mikrofibril. Působením mezmolekulových sil se spojuje několik bílkovinných molekul tvořících micelu.[3]

Želatina je přes širokou škálu pH, polyamfolyt. Je to molekula s polárními a nepolárními částmi, které nemají náboj. Povaha želatiny závisí na rozpouštědle, které určuje, jestli se molekula bude chovat jako polární nebo nepolární. Na koncích hlavních i postranních skupin

molekul želatiny jsou karboxylové skupiny $-COOH$ a aminoskupiny $-NH_2$, které si ve vodném prostředí předávají proton navzájem, za vzniku nabitych skupin $-COO^-$ a $-NH^{3+}$. Z těchto vlastností plyne, že želatina je rozpustná ve vodě, a může být absorbovaná na nabitém nebo hydrofobním povrchu, proto je schopna působit jako ochranný koloid při „obalení“ zrn halogenidů stříbra.

Vlastnosti želatiny jsou závislé na pH a iontové síle, tím že je vyráběna degradací kolagenu je polydisperzní. Nevytvřená želatina má nevhodné a nestálé vlastnosti, proto, je upravena senzibilátory, je upraveno její pH a je vytvrzena. Molekuly želatiny disociují v teplé vodě, už při $40^\circ C$ a dávají typicky se chovající viskózní želatinový roztok.[9] Vodné roztoky želatiny při malém zředění jsou velmi viskózní, při ochlazení pod určitou teplotu tuhnou v gely.[10]

Želatina vykonává rozmanité funkce a při polévání podložek světlocitlivou emulzí hraje klíčovou roli v utváření a stabilizaci různých koloidních materiálů, které zachycují světlo a poté vytváří obraz.

Pro polévání tenkých vícevrstevních filmů, je koloidní stabilita velmi důležitá. Želatina má v roztoku několik užitečných fyzikálních vlastností. Je viskózní takže zpomaluje sedimentaci zrn halogenidů stříbrných, tím také zajišťuje stabilní polévací tok. Roztok želatiny je možno zgelovat, redukcí teploty vznikají termoreversibilní fyzikální gely. Gelace je důležitá přeměna, dodává mechanickou stabilitu proti vnějším odchylkám a pohybům v průběhu sušení. Po vysušení želatina vytvoří pro obrazovou chemii transparentní, flexibilní, ochrannou vrstvu. Molekuly želatiny po polévání s vytvrzovačem jsou kovalentně zesítěny a tvoří chemický gel, který vytváří síť udržující mechanickou soudržnost v průběhu opětovného botnání.

Důkaz pro existenci zesítění a α -helix uskupení v gelu, je zvýšení optické stáčivosti světla při nízkých teplotách. Malou strukturní změnu je možné odhalit pomocí rozptylu světla nebo neutronů. Ve zmrazeném gelu jsou patrná tenká vlákna o délce 20-100 nm. Vztah helixové struktury a gelace je funkce teploty a koncentrace, mechanické vlastnosti gelu se podle této závislosti mění. V bodě zgelovatění je množství optické rotace pro danou želatinovou koncentraci nezávislé na teplotě, ale je lineárně závislé na zředění želatinového roztoku.

Zgelovatění na dlouhou dobu má menší technologický význam, protože všechny procesy ve fotochemii se odehrávají v rádech minut. Vývoj struktur ve fotografické emulzi se značně liší jejich vývoje v jednoduchých želatinových roztocích, protože v emulzích ještě zasahují do probíhajících reakcí vazby mezi želatinou a jinými koloidy, povrchově aktivními látkami, a polymery.

Barevné produkty fotografického průmyslu, jako fotografický papír, diapositivy, a film, obsahují několik velmi tenkých vrstev ($1-2 \mu m$), které mají stálé složení. Tyto vrstvy jsou nanášeny souběžně laminárním tokem, jako vodný želatinový roztok. Násobná vrstva je zgelována nejprve fyzikálně a poté i chemicky. Koloidy ve fotografické chemii mají průměrný poloměr částic $\leq 100 nm$ proto, aby byl zajištěn velký povrch pro mezifázovou reaktivitu, omezení rozptylu světla, a také pro zajištění dobré mechanické soudržnosti pro nabotnaný film. Výjimkou jsou velká stříbrno-halogenidová zrna, používaná pro filmy s vysokou citlivostí, které se používají v extrémních světelných podmírkách. [10]

Vytvrzený želatinový film má vhodnější a stálejší vlastnosti, je nerozpustný a mechanicky odolný. Želatina při výrobě světlocitlivé vrstvy působí jako ochranný koloid, aby sraženina nevytvářela příliš velké shluhy a nekoagulovala. Její index lomu je podobný indexu lomu

skla a plastů používaných jako nosiče obrazu. Ve vodě botná je proto dobře propustná pro vodu a zpracovatelské roztoky. [6]

Protože mezi želatinovými šaržemi jsou menší nebo větší rozdíly ve fyzikálních vlastnostech, byly tendenze tento materiál nahradit. Z hlediska tvorby gelů a ochranného působení může být nahrazena některými syntetickými výrobky (např. PVA). Protože, ale želatina reaguje s halogenidy stříbra a ovlivňuje jejich fotografické vlastnosti je zatím nenahraditelná. [8]

2.2.3 Vznik barevného obrazu chromogenním vyvoláváním

2.2.3.1 Chemické principy: vyvolávací látky a kuplery

Při barvotvorném vyvolávání vznikají z derivátů p-fenylendiaminu oxidační produkty, které s určitými bezbarvými organickými sloučeninami (kuplery) reagují za vzniku barviv.

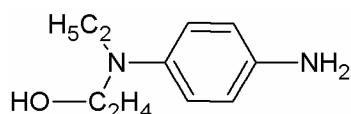


Vyvolávací látka redukuje halogenid stříbrný na kovové stříbro, a sama se oxiduje. Zoxidovaná vyvolávací látka potom reaguje s barvotvorným kuplerem za vzniku barviva. Kondenzace oxidačního produktu s kuplerem nastává v okamžiku redukce osvětleného halogenidu v místě kde je aktivovaný zárodek, a má tedy základní význam pro chromogenní vyvolávání. Vedlejším produktem reakce je kovové stříbro, to je z vrstev odstraněno bělením a zůstává jen barvivo.

Pro vyvolávací látky jsou důležité tyto vlastnosti:

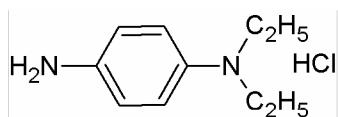
- míra reaktivity s latentním obrazem musí být přiměřená
- rozlišení mezi osvětleným a neosvětleným halogenidem
- vyvolání obrazu s minimálním nebo žádným závojem
- degradace vzdušným kyslíkem musí být minimální
- neporušovat barviva při vyvolávání

Na základě těchto požadavků jsou používány deriváty p-fenylendiaminu, samotný p-fenylendiamin nesplňuje některá výše uvedená kriteria. Používaný derivát N,N-dialkyl-p-fenylendiamin je vhodný, protože má oba vodíkové atomy substituované a jednu aminoskupinu nesubstituovanou. [7]

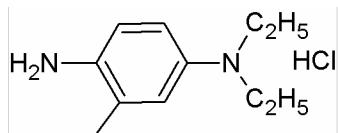


Obr. 13 Derivát p-fenylendiaminu vhodný jako vyvolávací látka

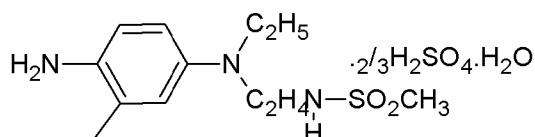
Také jsou uvedeny vyvolávací látky firmy Kodak CD-1, CD-2, CD-3, a CD-4. První dva mají jen historický význam, už se vůbec nepoužívají, protože jsou zdraví škodlivé. Dnes se používají CD-4(barevný negativní proces) a CD-3 (barevná inverze a barevný pozitivní proces). [6]



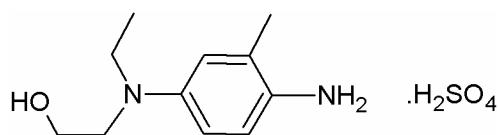
Obr. 14 Vyvolávací látka CD-1



Obr. 15 Vyvolávací látka CD-2



Obr. 16 Vyvolávací látka CD-3

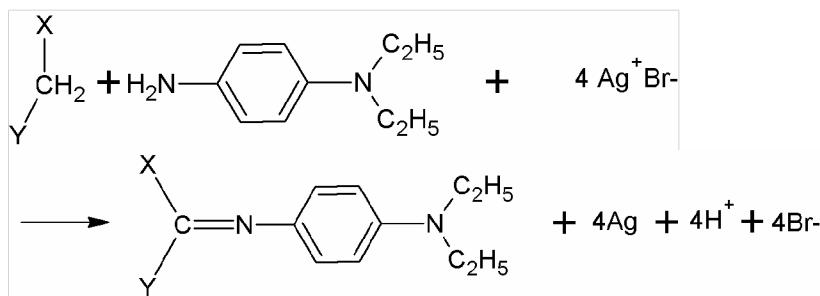


Obr. 17 Vyvolávací látka CD-4

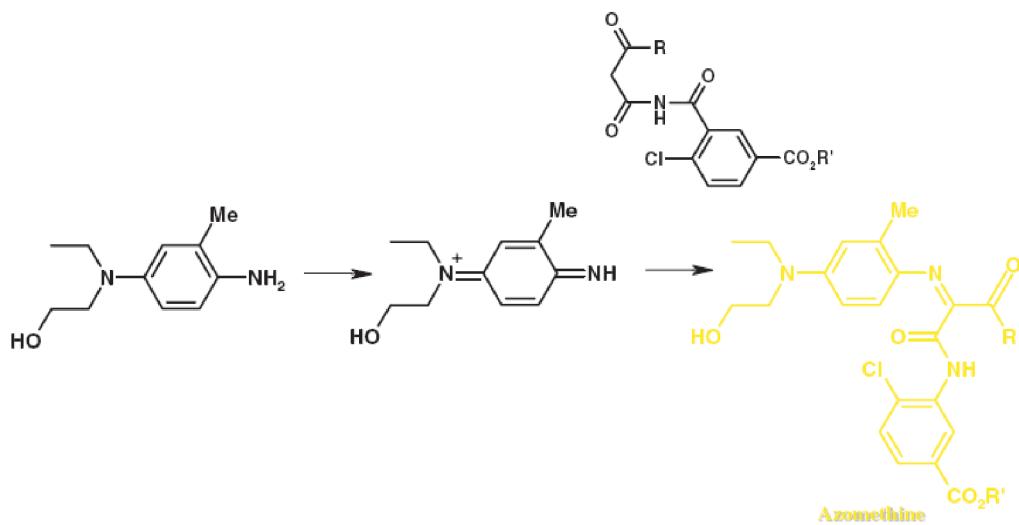
Vyvolávací látky jsou tedy deriváty jedné látky, naproti tomu kuplery mají velice široké rozpětí výchozích látek. Mohou být rozděleny do tří hlavních skupin:

- sloučeniny s otevřeným aktivním řetězcem methylenových skupin ($-\text{CH}_2-$)
- sloučeniny s aktivním cyklickým methylenovým řetězcem
- fenolické sloučeniny s aktivní methinovou skupinou ($-\text{CH}=$)

Žluté kuplery patří zpravidla do první skupiny, purpurové do skupiny první a druhé, a azurové do třetí skupiny. Žluté barvotvorné složky mají nejčastěji obecný vzorec $\text{X}-\text{CH}_2-\text{Y}$, se strukturou typickou pro acetooctovou kyselinu, kde $\text{X} = \text{RCO}$, a $\text{Y} = \text{R}'\text{CO}$, nebo $\text{Y} = \text{RNHC}\text{O}$. Barvivo vzniká nahrazením dvou vodíkových atomů.[6]

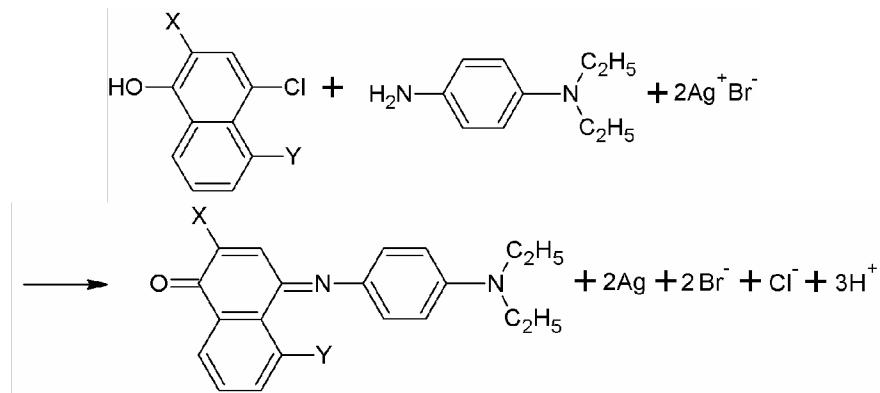


Obr. 18 Schéma vzniku typického žlutého barviva, používaného kolem roku 1970 [7]

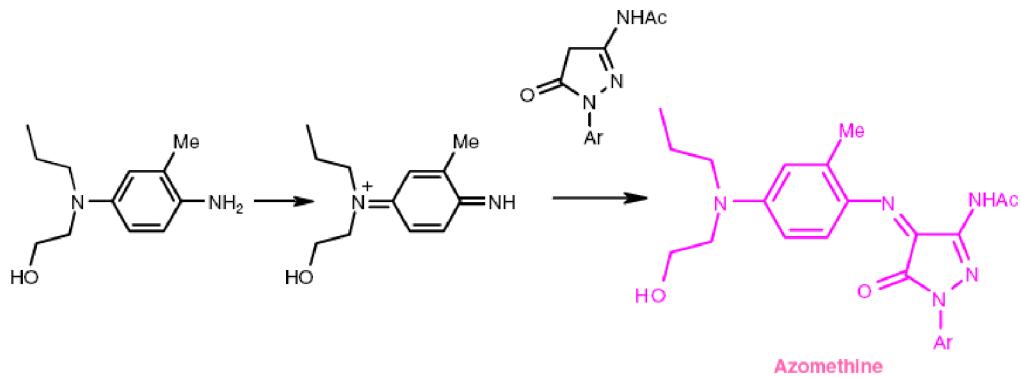


Obr. 19 Chromogenní barvotvorné vyvolání jednoho ze současných typů používaných žlutých kuplerů [3]

Pro cyklické magenta kuplery je výchozí substituované pyrazolové jádro, kde Ar je aromatická skupina, zpravidla jde o benzen.



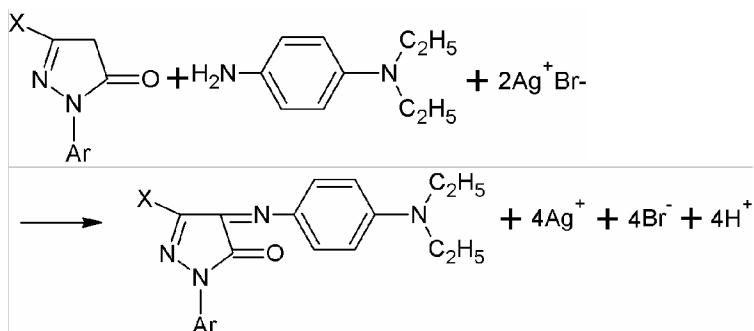
Obr. 20 Vznik klasického purpurového barviva používaného kolem roku 1970 [7]



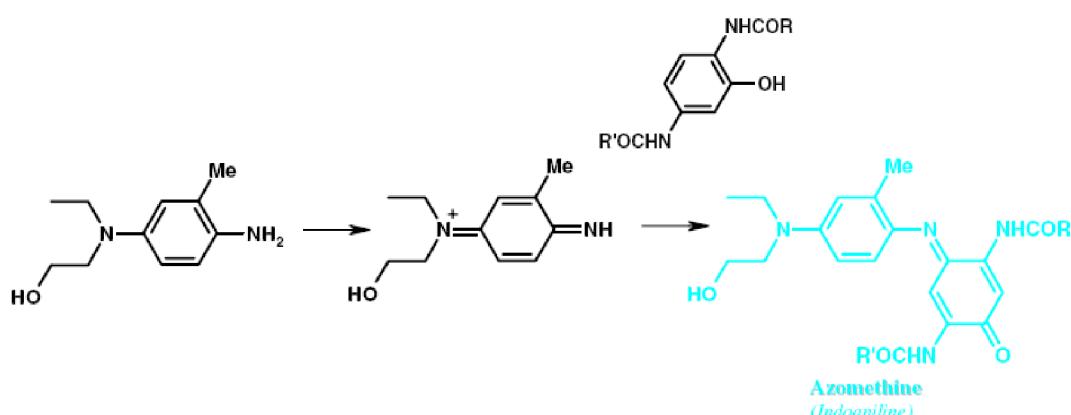
Obr. 21 Chromogenní barvotvorné vyvolání jednoho ze současných typů používaných purpurových kuplerů [11]

U fenolických kuplerů je základní struktura substituovaný α -naftol, substituovány jsou vodíkové atomy na pozicích 2,5 různými skupinami. Změna barevnosti je způsobena tvorbou

systému konjugovaných vazeb, který přesune adsorpci z UV části spektra do viditelné oblasti. [6]



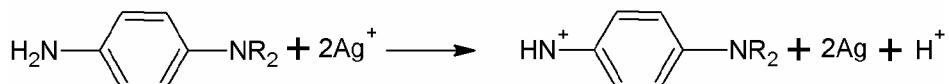
Obr. 22 Vznik klasického azurového barviva používaného kolem roku 1970 [7]



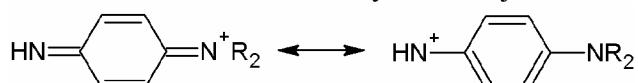
Obr. 23 Chromogenní barvotvorné vyvolání jednoho ze současných typů používaných azurových kuplerů [3]

Tyto jednoduché reakce vzniku barviv jsou ve skutečnosti velmi složité, mají mnoho meziproduktů, některé jsou nestabilní.

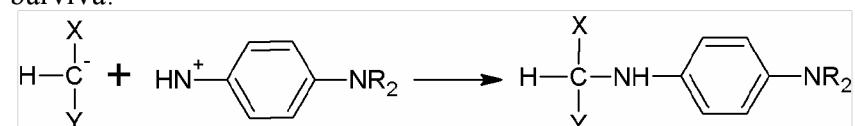
Vývojka reakcí se stříbrným iontem je oxidována na semichinonový ion, takže reakce je následující:



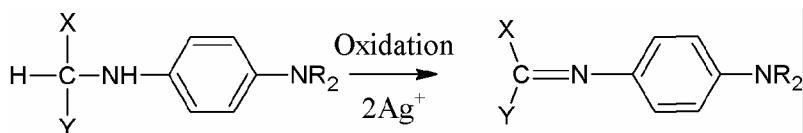
Dvě rezonanční struktury diiminu jsou:



Alkalita vývojky je v rozmezí pH 10-12, chinondiiminiový ion reaguje s barvotvornou komponentou, která v alkalickém prostředí je ve formě karbanionu, takto vzniká leukoforma barviva:



Leukoforma barviva je potom oxidovaná na barvivo, dalším chinondiiminiovým iontem:



Celkově je potřeba zredukovat čtyři stříbrné ionty, aby vznikla jedna molekula barviva. Je-li, na místě kam se do barvotvorné komponenty při vyvolávání váže chinondiiminiový iont, přítomný vhodný substituent, který se může eliminovat, vzniká barvivo bez mezistupně leukoformy a spotřeba stříbrných iontů se sníží na polovinu.[7]

Mezi důležité vlastnosti kuplerů patří:

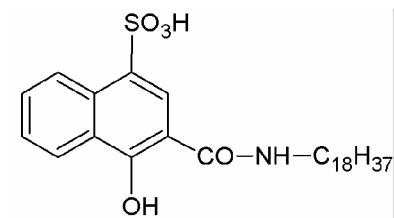
- rozpustnost
- tendence k přechodu
- barva
- reaktivita
- rozpustnost vytvořeného barviva
- stabilita vytvořeného barviva
- barva vytvořeného barviva

Důsledek nadměrné reaktivity kupleru s oxidovanou vývojkou je vytvoření neostrého obrazu a také dochází k difuzi barviv do jiných vrstev a vzniká jiná barva. Vysoká reaktivita je požadována, aby bylo barvotvorné vyvolávání rychlé. Protože jsou kuplery vyvolávány ve vrstvách zároveň, je požadovaná přibližně stejná reakční doba pro vytvoření příslušných barviv.

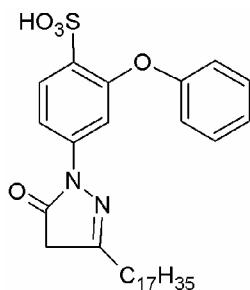
Rychlosť reakce je ovlivněna také množstvím halogenidu, které je potřeba zredukovat, aby vznikla molekula barviva. Ostatní strukturní rysy barviva jsou také důležité, kromě přítomnosti, nebo nepřítomnosti atomu halogenidu, při vzniku vazeb. Pokud je kupler příliš aktivní a přeměňuje se na nechtěně veliké množství barviva, pro zabránění tohoto nežádoucího jevu je přidáván soutěžící kupler, který s vývojkou dává ve vodě rozpustnou sloučeninu, která se vymyje při praní a zabraňuje vytvoření nadbytku barviva. [6]

Nedifundující barvotvorné složky

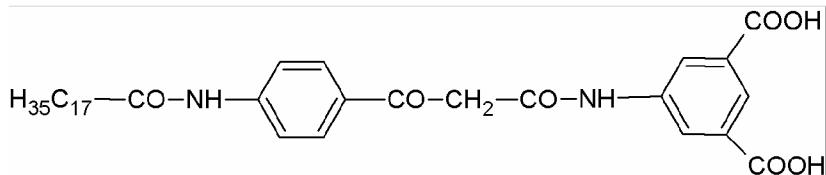
Nevhodnější základní vzorec barviv je s aktivní methylenovou nebo methinovou skupinou, dlouhým alifatickým řetězcem, a rozpustnost ve vodě je zajišťována sulfonovými, nebo karboxylovými skupinami. Přítomnost těchto dvou skupin dává sloučenině charakter mydel, takže jsou ve vodě rozpustné, ale shlukují se do micel. Smícháním s koloidním roztokem želatiny se vytvoří směsné micely a složky tak nemohou difundovat mezi vrstvami.[7]



Obr. 24 Kupler pro azurové barvivo



Obr. 25 Kupler purpurové barvivo



Obr. 26 Kupler pro žluté barvivo

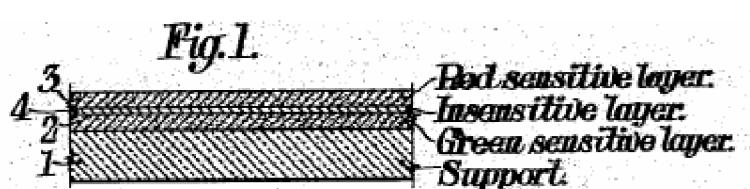
2.2.3.2 Uspořádání materiálů

Barevné negativní i pozitivní materiály jsou vícevrstevné, vyjdeme-li z historie, je zřejmé, že všechny barevné produkty byly založeny na tzv. sendvičovém systému (tripack), kdy byly na sebe umístěny vrstvy obsahující CMY kuplery. I první barevné fotografie byly vícevrstevné, ať už první uhlíkový proces Francouze Haurona, nebo první instantní fotografie.

Každá vrstva filmu obsahuje senzibilátory pro příslušnou spektrální oblast, halogenidy stříbra a jednotlivé barvotvorné kuplery. Světlocitlivý materiál se skládá z těchto vrstev:

- povrchová ochranná vrstva
- modrocitlivá vrstva obsahující žlutý kupler
- žlutý filtr, který zabraňuje průchodu modrého světla do dalších vrstev
- zelenocitlivá vrstva, obsahující purpurový kupler
- červenocitlivá vrstva, obsahující azurový kupler
- podložka
- ochranná vrstva

[7]



Obr. 27 Složení světlocitlivého barevného materiálu, popsaného patentem z roku 1932 [12]

2.2.3.3 Proces RA-4

Proces RA-4 je určen pro výrobu barevných fotografií, kopírováním z negativního materiálu na pozitivní materiál.

Postupným vývojem procesů výroby barevných fotografií, se technologie posunula od neostrých prvních barevných výtažkových fotografií zhotovených na skleněných tabulích až k dnes rozšířenému zpracovatelskému procesu RA-4. Tento proces umožňuje mezifiremní

standardizace, to znamená používat např. lázně a fotografický papír, každý od jiného výrobce bez vlivu na kvalitu vyvolaného obrazu.

Princip barevného zvětšovacího procesu je stejný jako zpracování barevného negativního filmu. Předloha, negativní obraz, se exponuje na negativně pracující třívrstvou emulzi se selektivní senzibilací k červené, zelené, modré, a barvotvornými složkami přítomnými v příslušných vrstvách.

Proces tedy sestává ze tří operací:

- barvotvorného vyvolávání, při kterém vzniknou barviva a kovové stříbro
- bělení, při kterém se kovové stříbro přemění na halogenid stříbrný
- ustálení, kdy se halogenid převádí na rozpustný komplex a vyplaví se z filmové emulze
- často jsou poslední dva kroky kombinovány do jednoho a používá se bělící ustalovač

Pro tento proces je předepsána teplota 35°C a působení ustalovače i vývojky je 45 sekund. Existují modifikované verze při snížené, nebo zvýšené teplotě, k tomu se musí adekvátně prodloužit, nebo zkrátit čas působení lázní.

V nejjednodušší verzi se pracuje jen se dvěma roztoky, vývojkou a bělícím ustalovačem. Problém je ale, že se vývojkou kontaminuje bělící ustalovač, takže se snižuje jeho životnost a bělící/ ustalovací kapacita.

Ve třílázňové verzi se pracuje s vývojkou, zastavovací lázní a bělícím ustalovačem. Zastavovací lázeň je tvořena 2% kyselinou octovou, která zastaví vyvolávání a opláchne zbytky vývojky, čímž se zabrání kontaminaci bělícího ustalovače.

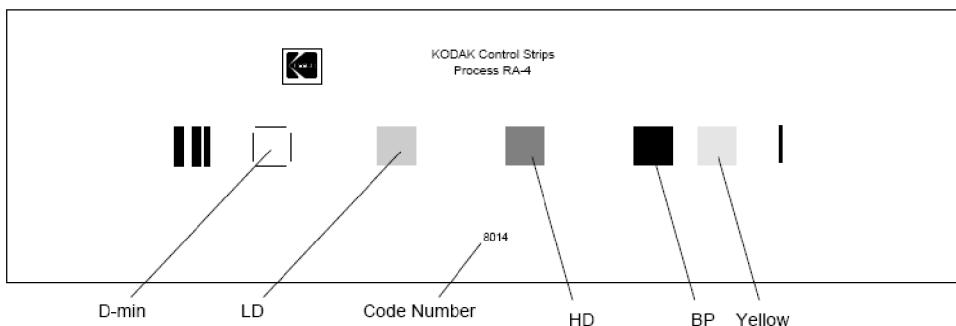
Existuje také verze čtyřlázňová s vývojkou, zastavovací lázní, běličem, a ustalovačem. Ta je pro ruční zpracování nevhodná, proto se používá pouze v některých minilabech. [14]

Množství vyvolaných barviv (CMYK) závisí na aktivitě vývojky. Aktivita vývojky je ovlivněna teplotou, časem vyvolávání, koncentrací a mírou difuze roztoků.

Vypírání po barvotvorném vyvolávání u barevných negativních filmů odstraňuje zbytky vývojky, která by se v bělící lázni zoxidovala, a reakcí s barevnými komponentami by vznikal barevný závoj.

Jakmile je vyvolán barevný obraz, je stříbro odstraněno pomocí bělícího ustalovače. Ten má tři hlavní funkce, zastavit vyvíjení, přeměnit kovové stříbro na halogenid, a tento halogenid přeměnit na rozpustný komplex. Jeho účinnost je ovlivněna mírou difuze roztoku v emulzi, časem a teplotou. Nevhodný nebo nesprávně připravený bělící ustalovač může ovlivnit množství vytvořeného barviva, nebo nepřemění všechno kovové stříbro na halogenid.[7]

Pro vysokou kvalitu fotografií a také pro co nejmenší chemický odpad, se standardizuje při každé změně šarže papíru optická hustota, barevnost, a kontrast. Proces lze jednoduše kontrolovat pomocí kontrolních proužků firmy Kodak (Obr. 28). Kontrolní proužek má 3 neutrální kontrolní body (pro nízkou a vysokou optickou hustotu a černý bod), také bod s D-min a žlutý kontrolní bod. Pokud bude nesprávně pracovat bělící ustalovač, žlutý kontrolní bod bude hnědý a desaturovaný, také se zvýší hodnota optické hustoty v černém kontrolním bodě. Špatná funkce vývojky degraduje obrazovou kvalitu desaturací barev, ta je nejvíce patrná na žluté a v místech s vysokou optickou hustotou, kde je koncentrace kovového stříbra vysoká.[13]



Obr. 28 Kontrolní proužek Kodak

Všechny typy procesu RA-4 mají stejné zakončení, a to praní v teplé vodě. Konečné praní je díky nenasákové podložce krátké. Prací lázně odstraňují všechny zbytkové chemikálie z papíru, pokud nejsou odstraněny, snižují kvalitu obrazu a barvy blednou. Pro dobré praní je nutné zajistit dostatečný oběh vody a její vhodnou teplotu, aby želatina nabotnala, voda se dostala lehce k emulzi, a aby chemikálie mohly volně difundovat. Teplota vody však nesmí být příliš vysoká, aby neporušila strukturu emulze.

Prací voda a zpracovatelské roztoky mohou obsahovat nerozpustné částečky, které je nutné odfiltrovat, jinak by mohly poškodit papír, nejpoužívanější jsou polypropylenové filtry.

Zpracovatelské roztoky je potřeba měnit, nebo regenerovat. Regenerační poměry jsou udávány v mililitrech na čtvereční metr, nebo mililitrech na čtvereční stopu. Množství pro obnovení bělícího ustalovače je potřeba takové aby pokrylo přebytek vývojky, jinak by došlo k problémům s vymýváním stříbra.

Každý výrobce papíru uvádí jinou maximální teplotu pro sušení fotografií, např. Kodak uvádí 95°C. [13]

2.2.3.4 R-3/R-3000

Procesy R-3 a R-3000 jsou určeny pro výrobu barevných fotografií, kdy je kopírován obraz z pozitivního filmu na pozitivní materiál (fotografický papír).

Soudobé inverzní filmy jsou podobně jako negativní barevné filmy složeny ze čtyř hlavních vrstev, podobnost vykazují i barevné složky. Také princip vyvolávání je skoro stejný, jeho výsledek je však odlišný. Barevný negativ poskytuje barvy doplňkové k originálnímu obrazu, barevná inverze dává barvy s originálem shodné. Předlohou je pozitivní materiál, který se kopíruje na pozitivně pracující třívrstvou emulzi. Procesy Kodak R-3000 a R-3 jsou také mezifiremně kompatibilní.

Zpracování barevného inverzního materiálu sestává z vyvolání v černobílé negativní vývojce, praní a expozici bílým světlem (exponuje se dosud nevyvolaný halogenid) nebo inverzní lázně (vytvoří se zárodky vyvolávání). Potom následuje barvotvorné vyvolání, pomocí této lázně se vytvoří ve vrstvách odpovídající barvivo tam, kde při první expozici nebyl osvit. Následuje vypírání vodou a bělení stříbra. [14]

Princip vyvolávání je následující:

- prvním vyvoláním v černobílé vývojce vzniká ve vrstvách negativní obraz tvořený kovovým stříbrem, tento krok je v celém vyvolávání nejkritičtější. Čas, teplota, oplach filmu vývojkou a také skladování zpracovatelských roztoků určují výsledné kvality obrazu, jako je kontrast, strmost, maximální optická hustota, a závoj.
- následuje praní

- protože není závojovací látka u procesů R-3 a R-3000 není obsažena v lázni je nutné materiál závojovat bílým světlem. Dosud nezpracovaný halogenid je vyvolán.
- barevným vyvoláním se zpracuje zbylý zazávojovaný halogenid stříbrný. V tomto kroku se tvoří barevný a pozitivní stříbrný obraz, vznikající pouze z halogenidu zpracovaného při druhém vyvolání a tvoří doplnkový obraz k negativu z prvního vyvolání. Tento krok ovlivňuje vyvážení barev, kontrast, minimální a maximální optickou hustotu a stejnoměrnost vyvolání.
- další praní odstraňuje barevnou vývojku a mělo by trvat alespoň 1 minutu (voda by měla být vyměněna dvakrát).
- bělící ustalovač převede kovové stříbro na halogenid, který se rozpustí a je odstraněn. Pozitivní barevný obraz zůstává beze změny, ve filmu zůstávají pouze barviva tvořící obraz. Pro správnou funkci bělícího ustalovače je potřeba, aby byl roztok vystaven vzdušnému kyslíku a mohla probíhat oxidace.
- proces je zakončen finálním praním odstraňujícím všechny zbylé zpracovatelské roztoky z vrstev a mělo by trvat alespoň dvě minuty (voda by měla být vyměněna alespoň čtyřikrát)
- stabilizátor barviv
- sušení dle potřeby

Procesy se liší v teplotě, při které probíhají.[15]

2.2.4 Vznik barevného obrazu katalytickým vybělováním

2.2.4.1 Chemické principy: barviva, bělící činidla a katalyzátory

Vybělovací proces je založen na faktu, že v přítomnosti koloidního stříbra lze některé typy barviv vybělit, např. thiomočovinou, nebo kyselinou bromovodíkovou. Třívrstvý film obsahující v citlivé vrstvě již hotová barviva, není možné použít jako snímkový materiál, protože film absorbuje v první vrstvě příliš mnoho světla, takže nelze dosáhnout dostatečné citlivosti a kontrastu. Barviva ve vrstvách jsou vybrána tak, že je možné je redukovat na bezbarvé sloučeniny štěpením azoskupiny $\text{--N}=\text{N}$ na aminoskupinu. V přítomnosti thiomočoviny, nebo HBr je stříbro převedeno na sulfid stříbrný nebo halogenid stříbrný. [7]

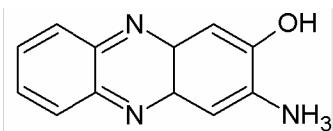
Katalytické vybělování je rozdílné od chromogenního vyvolávání hlavně v tom, že barviva jsou přítomna v materiálu a po expozici jsou vybělena, zatímco u chromogenního vyvolávání je barvivo teprve vytvořeno z barvotvorných složek.

Základní schéma pro vybělování jsou rovnice (3) a (4):



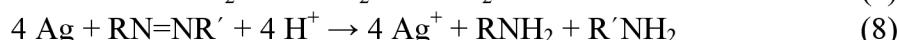
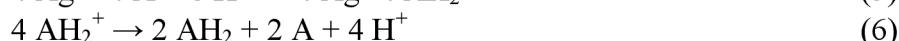
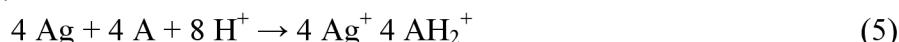
Exponovaná místa jsou vyvolána, a vytvoří se málo kontrastní stříbrný obraz. Prostředí pro vybělování barviv tvoří silně kyselý roztok, obsahující halogenidové aniony, thiomočovinu a katalyzátory.

Vodíkové ionty se zúčastňují při tvorbě bezbarvých produktů reakce RNH_2 a $\text{R}'\text{NH}_2$. Stříbrné kationy tvoří vazby s halogenovými ionty a s thiomočovinou komplexy, tvorbou komplexů se snižuje reaktivita Ag^+ . Bezbarvé produkty reakce aminy, jsou rozpustné, a proto jsou vymyty z vrstev. Katalyzátor této reakce je organická sloučenina, která zprostředkovává redoxní reakci mezi barvivem a stříbrným obrazem.

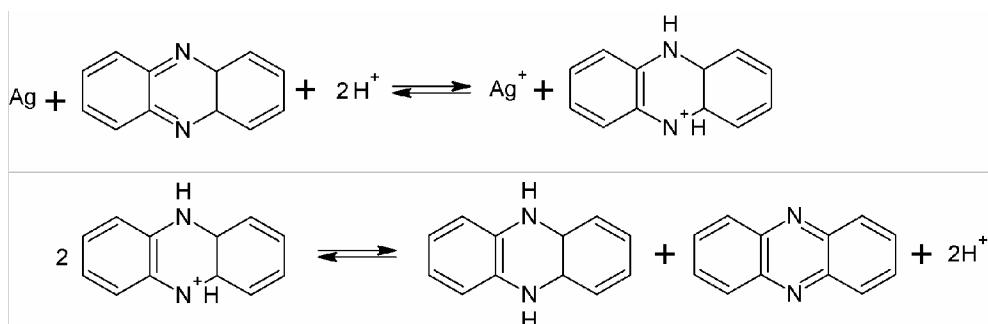


Obr. 29 Katalyzátor, 2-hydroxy-3-aminofenazin

Obecná reakce je:



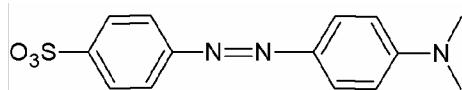
Kde A je diazoaromatická sloučenina a AH₂ dihydrogensubstituovaný katalyzátor. Pro fenazin tedy bude platit toto:[7]



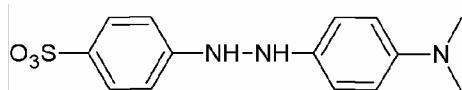
Obr. 30 Vyvolávání, katalyzátor fenazin

V přítomnosti silného komplexotvorného činidla, a v silně kyselém prostředí (pH = 0 - 1), se stříbro stává redukovadlem s elektrochemickým potenciálem, přibližně od 0,1 do 0 mV proti standardní vodíkové elektrodě. [14]

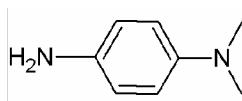
Reakce (5) a (6) v místě vyvolávání probíhají rychle, rovnováha mezi stříbrnými kationy a kovovým stříbrem a katalytickým systémem, se ustaluje velmi rychle. Mechanizmus redukčního štěpení je následující:



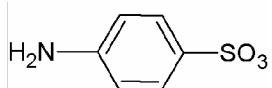
Obr. 31 Složka B



Obr. 32 Složka C



Obr. 33 Složka D



Obr. 34 Složka E

Při vyvolávání thiosíran sodný, který je obsažen ve vývojce, částečně rozpustí neexponovaný bromid stříbrný v modrocitlivé vrstvě a vytvoří se tím komplexní sloučenina thiosíranového anionu a sodno-stříbrného kationu. Koloidní zárodky stříbra ze žluté filtrační vrstvy difundují do modrocitlivé vrstvy, způsobí fyzikální vyvolávání v těch místech, kde se nachází komplexní sloučenina thiosíranového aniontu a sodnostříbrného kationtu. Tam kde nedošlo k expozici, vzniká kovové stříbro a vytváří se žlutá maska.[14]

Zbytkové stříbro se odstraňuje vybělováním a ustálení probíhá v kyselém roztoku thiosíranu. Bělení se účastní kyselina sulfanilová nebo sírová, ligand stříbra (thiomocovina nebo jodid draselny) a katalyzátor. Ustalovače obsahují thiosíran amonný.[7]

2.2.4.2 Uspořádání materiálu

Uspořádání vybělovacího materiálu je odlišné od klasických chromogenních materiálů. V současných materiálech využívajících princip vyvolávání popsáný výše, jsou vrstvy s barvivem odděleny od vrstev světlocitlivých.

Materiál je složen z následujících vrstev:

- ochranná vrstva
- modrocitlivá vrstva bez barviva
- modrocitlivá vrstva se žlutým barvivem
- žlutá filtrační vrstva s koloidními Ag⁺ zárodky
- zelenocitlivá vrstva s AgBrI bez barviva
- zelenocitlivá vrstva s purpurovým barvivem
- mezivrstva pro zamezení difuze
- červenocitlivá vrstva s AgBrI bez barviva
- červenocitlivá vrstva s azurovým barvivem
- mezivrstva
- podložka
- ochranná vrstva

[7]

2.2.4.3 Ilfochrome/Cibachrome

Proces Ilfochrome je fotografický proces založený na technologii vybělování stříbra a skládá ze tří zpracovatelských kroků, meziklážových a finálních praní.

Složení vývojky koresponduje se složením černobílé vývojky. Speciální složky ve vývojce, které jsou zastoupeny v malém množství, umožňují v průběhu vyvolávání vytvoření pozitivní stříbrné masky, která odpovídá expozici. Stříbrný obraz kontroluje vybělování žlutého barviva z vrstvy, ovlivňuje a zlepšuje také barevnou proporcionalitu obzvláště v modrých, zelených a purpurových odstínech. Jako u jiných procesů i zde je kritickým

krokem pro kvalitu obrazu vyvolávání, proto musí být dodržovány přesně předepsané teploty a časy vyvolávání.

V průběhu bělení je kovové stříbro, vytvořené v předchozím kroku, a barvivo bez stříbrné masky současně odstraněno z vrstev bělením. Barviva mohou být vyběleny pouze v přítomnosti stříbra, protože je také katalyzátor reakce, bělení barviva automaticky přestává, pokud je všechno stříbro již vyběleno.

V ustalovací lázni jsou ve fotografickém materiálu všechny stříbrné soli přeměněny na ve vodě rozpustné stříbrno-thiosulfátové komplexy. Ustalovač je konvenční černobílý ustalovač, obsahující dostatek pufru, takže při malé kontaminaci kyselým běličem se pH nezmění.

Mezilázňové a konečné praní jsou velmi důležité kroky, mají totiž přímý vliv na kvalitu a stálost obrazu. První praní zastavuje vyvolávání a zabraňuje přenosu nezředěné vývojky do běliče. Druhé praní zabraňuje kontaminaci ustalovače kyselou bělící lázní, používá se měkká voda. Finální praní odstraňuje všechny zbytky zpracovatelských roztoků, a reakčních produktů z vrstev, používá se tvrdá voda. Praní musí být provedeno alespoň dvakrát vždy s novou vodou.

Všechny zpracovatelské roztoky mohou být připraveny při pokojové teplotě (25-35°C), z filtrované vody. [16]

2.2.5 Instantní fotografie – Polaroid

Instantní barevná fotografie je založena na jednotném 16ti vrstevním sendvičovém povrstvení podložky, každá barvotvorná vrstva je spojena s vrstvou na vyvíjení barviva. Existují dva typy instantní fotografie a to peel-apart proces a integrální proces.

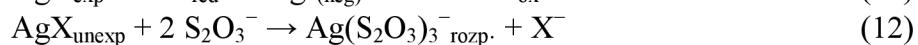
V procesu peel-apart jsou donor a příjemce odděleně a jsou dočasně svedeni dohromady přístrojem při expozici, potom jsou opět rozděleni. Pokud je obraz prohlížen ze strany, která příslíhala k donoru, bude obraz barevně převrácený (jako pozitiv a negativ).

U integrálního procesu (např. SX70) jsou donor i receptor v kontaktu stále a není mezi nimi laterální převrácení. Z tohoto důvodu pokud je obraz prohlížen ze strany osvitu, je nutné fotografovat přes zrcadlo, aby bylo zajištěno, že obraz bude správně stranově převrácený, u aparátů bez zrcadla je obraz prohlížen z druhé strany.

Protože je princip instantní fotografie založen hlavně na difuzi, existují potom dvě možnosti difuze pro vytvoření pozitivního obrazu s pozitivním donorem (dye-releasing) a s negativním donorem (dye-stopping) [17]

Hned po expozici je materiál protlačen dvěma válečky, které poruší a rovnoměrně rozprostřou měchýřek s vyvolávacími látkami do vzduchové mezery mezi dvěma vrstvami materiálu a látky difundují do vrstev samotných. Po několika minutách vzniká výsledný obraz.[3] Rozpětí možné procesní teploty je celkem široké od 7-35°C.[17]

Reakce během zpracování jsou tyto: [14]

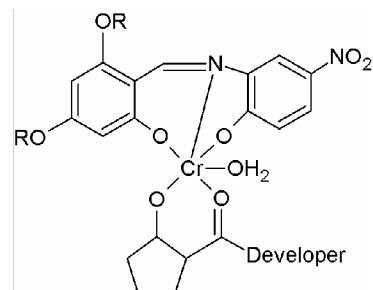


Vyvolávání začíná rozprostřením roztoků mezi donor a receptor. Hlavní kroky jsou tyto:

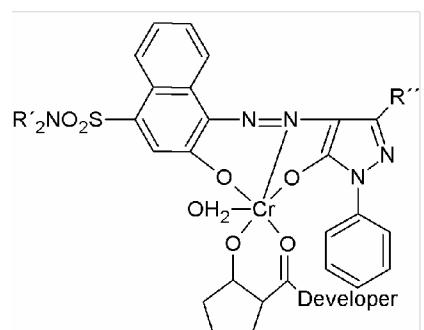
- alkálie se rozprostře skrz donorovou vrstvu, deprotonuje se a tak aktivuje a mobilizuje molekuly vyvolávacích látek

- ve vrstvách vytvoří barvotvorné vyvolávací látky barvivo
- menší molekula pomocné vyvolávací látky, bez barevného podílu, je mnohem pohyblivější a schopná rychle pronikat negativní strukturou. Molekuly této vývojky budou reagovat s exponovanými halogenido-stříbrnými zrny donorních emulzí, ztratí jeden nebo dva elektrony a stanou se semichinony nebo chinony. Když se tyto molekuly setkají s vyvolávací látkou (dye developer), odtrhnou jí jeden nebo dva elektrony. Chinonoid je včleněn do struktury vyvolávací látky a v tomto oxidačním stavu je nepohyblivý. Vmezeřené vrstvy zajistují, že tyto reakce jsou určeny pro každou z emulzí, a jsou komplementárně spojeny s barvotvornou vrstvou. Zmobilizované molekuly barviva se budou pohybovat k přijímací vrstvě, ochotně projdou vrstvou s procesními tekutinami (tzn. polymerní vrstvou oxidu titaničitého) a jsou ukotveny na místo v přijímací vrstvě, kde se vytvoří výsledný obraz z barviv ze tří vrstev.

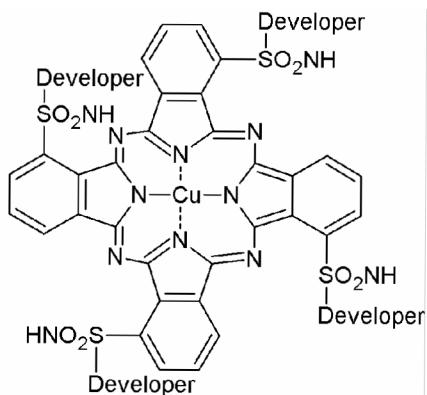
Materiál je zpracováván za světla a ochranu v průběhu vyvolávání zajišťuje černá nepropustná vrstva, umístěná mezi negativní částí a azurovou barvotvornou vrstvou. Vrstvu tvoří černé indikační barvivo z měchýřku s vyvolávacími látkami, které je černé při vysokých hodnotách pH když vyvolávání začíná a stane se bezbarvým při nízkých hodnotách pH když vyvolávání končí. Bílá reflektivní vrstva vytváří efektivní štít pro světlocitlivý donor (odražení okolního světla podporované částečkami oxidu titaničitého) a tvoří plochu, proti které je obraz prohlížen. [17] V měchýřku je přítomen polymer, který se zpevní a vytvoří bílou vrstvu s oxidu titanu, mezi černou vrstvou a transferovanými barvivy. Základ přijímací vrstvy je průhledný, takže lze přes ni obraz pozorovat. [6]



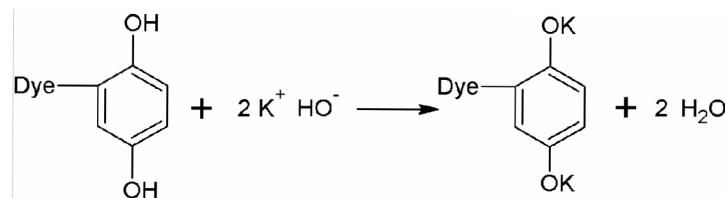
Obr. 35 Žluté barvivo vhodné pro proces SX-70[17]



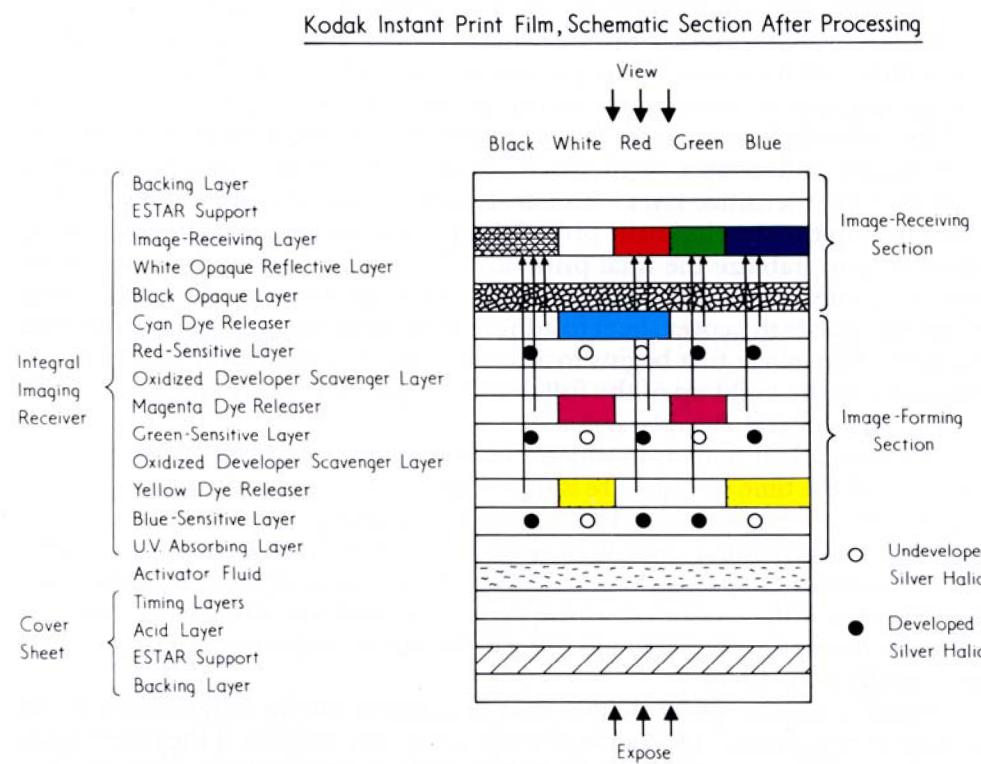
Obr. 36 Purpurové barvivo vhodné pro proces SX-70 [17]



Obr. 37 Azurové barvivo vhodné pro proces SX-70 [17]



Obr. 38 Deprotonace



Obr. 39 Schéma instantního filmu Kodak pro vyvolávání [3]

2.3 Elektrostatické procesy

Elektrostatický zobrazovací proces je jednou z mnoha elektrofotografických metod, jejichž společným znakem je, že se v záznamové vrstvě vytvoří latentní obraz na principu fotoelektrického efektu. Následným fyzikálním a chemickým vyvoláváním se z něj vytvoří

trvalý a viditelný záznam. Latentní obraz vzniká rozdílným rozložením elektrostatických nábojů.[7]

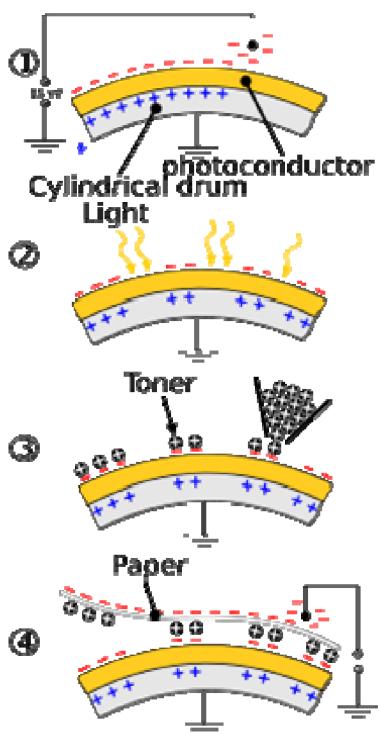
1.3.1 suchý toner

U xerografie je záznamovou vrstvou světlocitlivá vrstva polovodiče (např. selenu) uložená na vodivé desce nebo bubnu. Vrstva se ve tmě nabije účinkem vysokého napětí a pak se exponuje obrazem kopírované předlohy. Latentní obraz vzniká tak že na osvětlených místech vodivost selenové vrstvy vzroste a elektrostatický náboj se odvede do kovové podložky. (Obr. 40)

Obraz se vyvolává nanesením práškové vrstvy toneru na vrstvu nesoucí obraz, částečky toneru nesou náboj. Nanesení se provádí posypáním, ponořením do suspenze, poprášením a nátěrem. Podle náboje toneru vzniká kopie pozitivní, nebo negativní, záznamová vrstva se obtiskne na vhodnou podložku (např. papír), který je fixován zahřátím.

- Elektrostatický náboj je rovnoměrně rozprostřen po povrchu bubnu koronovým výbojem. Polarita je vybrána podle fotosenzoru (pro amorfni selen je to pozitivní náboj).
- Aby byl dokument nebo obraz zkopirován, je osvětlen a promítán čočkou na pohybující se buben. Na osvětlených místech náboj zůstává, na neosvětlených místech se náboj ztrácí. Zbylá místa s nábojem tvoří latentní obraz.
- Při „vyvolávání“ je na buben nanášen toner. Směs je na kartáček toneru nanášena pomocí magnetu. Tonerové částečky mají náboj opačný k náboji osvětlených částí bubnu.
- Přenos toneru na tiskové medium probíhá takto: papír je transportován mezi buben a přenosovou koronu, která má polaritu opačnou k toneru. Tonerový obraz je přenesen elektrostatickou přitažlivou silou mezi papírem a bubnem.
- Elektrické náboje jsou na papíru částečně neutralizovány dělícím břitem. Takže je oddělen papír od bubnu.
- Toner je trvale ukotven k papíru pomocí buďte tepla a tlaku nebo zářivé tavné technologie pro roztavení a spojení toneru s mediem.
- Buben je bez náboje a zbytkový toner je odstraněn štětcem. U některých přístrojů je zbylý toner z bubnu recyklován a znova přidán do zásobníku. Ale takováto recyklace má vliv na elektrostatické vlastnosti.

Kvalita barevných výtisků je téměř srovnatelná s kvalitou inkoustových tisků.[18]



Obr. 40 Princip přenosu toneru

2.4 Inkjet

Nejrozšířenější technologie pro digitální tisk je inkjet. Inkjet je digitální tiskový proces (computer to print), kde je inkoust přenášen přímo na přijímací substrát prostřednictvím hlavy řízené elektronickým signálem. Tato hlava vystřeluje inkoustové kapky různé velikosti na potiskované medium. Touto technologií je možné potiskovat i jinak problematicky potisknutelné materiály. Pro záznam obrazových tónů se využívá amplitudového i frekvenčního rastrování.

Inkjetovou technologii můžeme rozdělit na dvě hlavní skupiny:

- Continuous inkjet
- Drop on demand

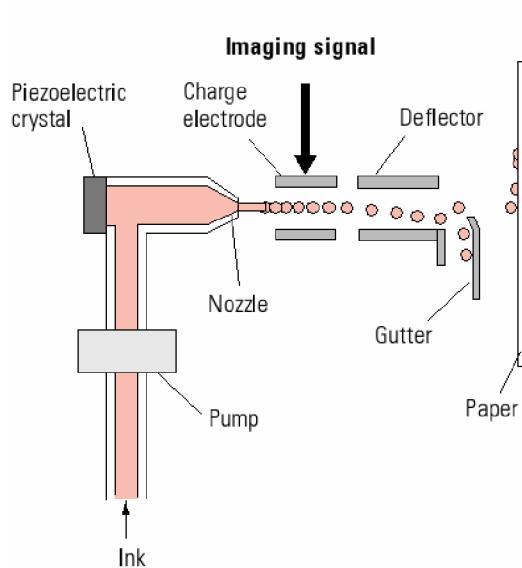
Continuous inkjet vytváří při tisku proud malých inkoustových kapek, ze kterých jen část dopadne na papír. Princip je zobrazen na Obr. 41. Pomocí Hertzovy technologie je dosaženo vysoké frekvence tvorby kapek 1MHz a více.

Individuální kapky jsou elektricky nabity elektrodou, v závislosti na obrazovém signálu. Nabité kapky jsou odkloněny následným elektrickým polem a poté jsou sbírány do sběrné nádržky, nenabité kapky dosáhnou papíru.

V multi-deflection inkjetu je systém rozdílně nabitých kapek, jejich vychylování je závislé od intenzity náboje. Rozlišení výtisku je závislé na vzdálenosti inkjetové hlavy od povrchu substrátu, na rychlosti posunu substrátu a frekvenci kapek. Inkjetové tisky mají obvykle rozlišení mezi 300-600dpi. V některých systémech až 2560dpi.

Velikost kapek je společně s intervalem závislá na několika faktorech:

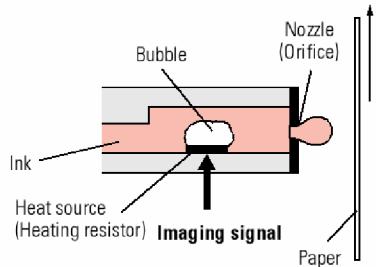
- průměru trysek
- viskozitě kapaliny
- povrchovém napětí kapalin



Obr. 41 Princip continuous inkjet technology

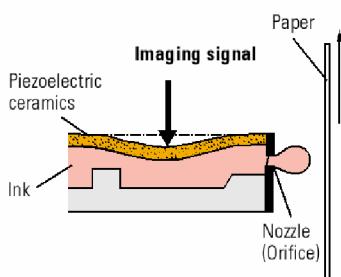
Drop on demand je možné klasifikovat podle způsobu vytvoření kapky inkoustu. Rozlišení se pohybuje okolo 2560dpi. Výhodou je potisk těžko zpracovatelných materiálů.

- Termální inkjetové systémy – princip spočívá v tepelném odpařování inkoustu, takže v kapalině vzniká bublinka plynu, která vytlačí kapku inkoustu přes trysku. Je potřeba mít pro každou barvu zvláštní hlavu.



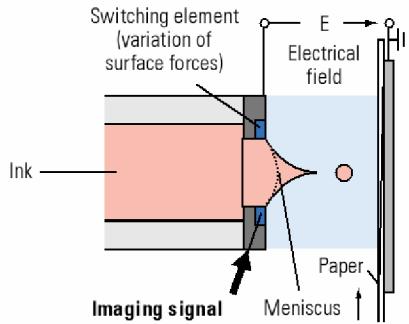
Obr. 42 Termální inkjetový systém

- U piezo inkjetu je kapka vytlačovaná mechanickou deformací přívodného kanálku.



Obr. 43 Piezo inkjet

- Elektrostatické inkjetové systémy vytvářejí elektrické pole mezi inkjetovou hlavicí a substrátem. Kapky jsou tvořeny pomocí signálu. [18]



Obr. 44 Elektrostatický inkjet

[18]

2.4.1 Inkousty

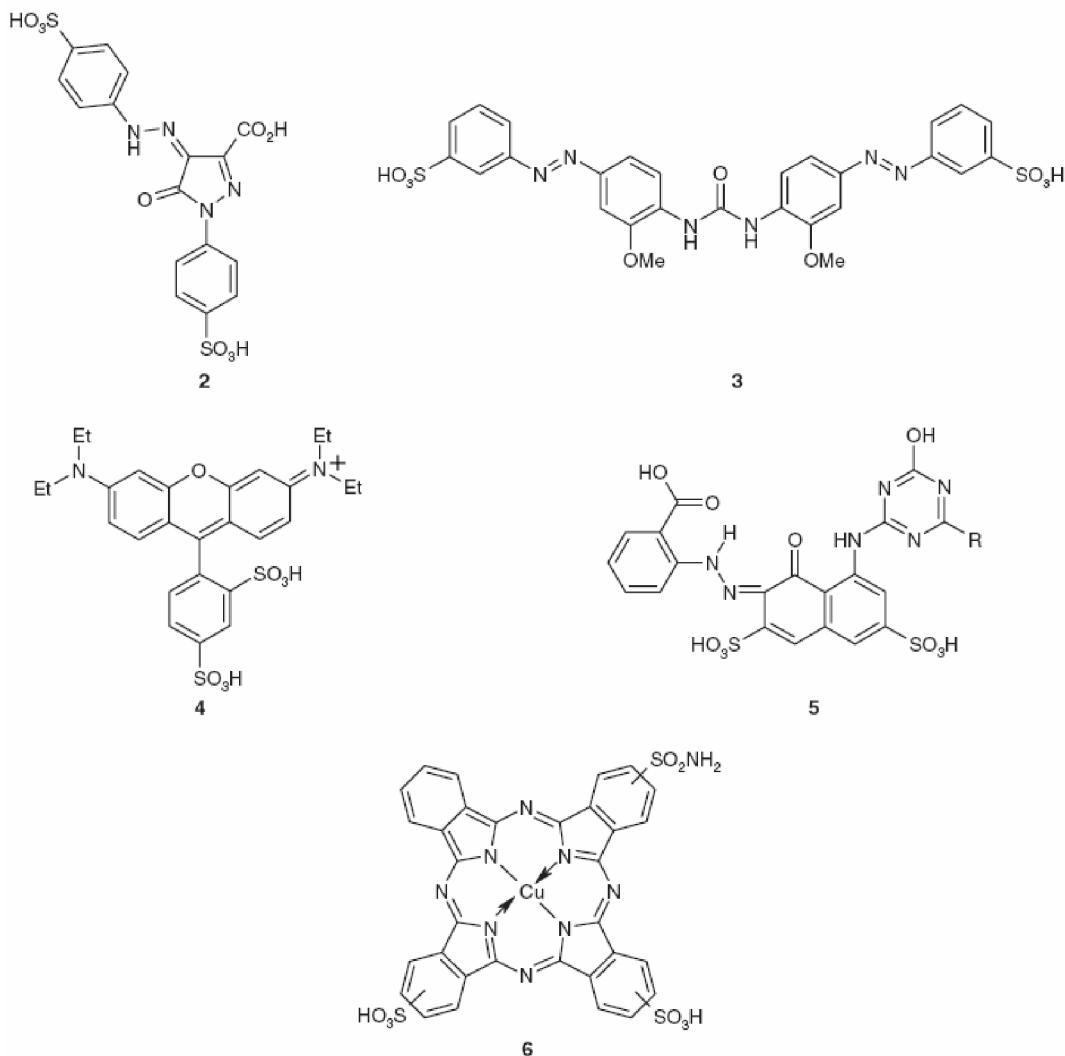
Princip inkoustového tisku obecně známý: tisková barva – inkoust je kontinuálně dodáván do tiskové hlavy. Ta vystřeluje mikroskopické kapičky inkoustu na potiskované medium, kde inkoust zasychá. Dnes už je možné měnit velikost nastřelené inkoustové kapky, všechny modernější tiskárny jsou toho už schopny. Pro tisk obrazových tónových hodnot se využívalo frekvenčně modulovaného síťování, zde jsou body umístěny naprostě nepravidelně, tato nepravidelnost je zaručena algoritmem.

Inkoust je barvonošné medium, které je selektivně nanášeno na potiskovaný materiál. Inkoust je nízkoviskózní homogenní nebo heterogenní kapalina, skládající se z rozpouštědla a barvonošné složky a řady pomocných látek (povrchově aktivní látky, látky ovlivňující viskozitu, konzervační látky, aj.). S ohledem na ekologii se dnes dává přednost inkoustům na vodní bázi před inkousty na olejové nebo rozpouštědlové fázi.

Inkousty se dělí do několika skupin:

- založené na barvivech (dye-based ink), jejich základem jsou pouze rozpustná barviva, proto je jejich roztok zcela homogenní směsí. Inkoust je pravým analytickým roztokem, protože jsou částice barviva analytických rozměrů, mají schopnost proniknout hluboko do přijímacích vrstev a netvoří na povrchu fotopapíru s hydrofilním polymerem nežádoucí artefakty. Barviva jsou velice brilantní a čisté, jako analytické roztoky proto může každá molekula barviva reagovat s dopadajícím zářením, proto mají obecně tyto inkousty velký barevný gamut. Jejich světlostálost je však omezená, na světle se rozkládají.
- založené na pigmentech (pigment-based ink), jejich základem jsou pouze nerozpustné pigmenty, jedná se tedy o mikroheterogenní směs. Pigment je rozptýlen v rozpouštěidle, je stabilizován proti sedimentaci a koagulaci. Pigment kvůli velikosti častic proniká hlouběji pouze do porézních a mikroporézních tiskových nosičů, na povrchu fotopapírů s hydrofilními polymery vytváří na povrchu agregáty, které snižují kvalitu. Tyto inkousty mají sníženou barevnou sytost, protože jako mikroheterogenní směsi mohou reagovat s dopadajícím světlem pouze povrchy častic pigmentu, vnitřek molekuly není přístupný pro reakci se světlem. Moderní inkousty mají však velmi malé částice, a tím také velký měrný povrch pro reakci se světlem, dosahují tak kvality inkoustů typu dye-based.
- pigmentované inkousty (pigmented inks), jsou kombinací inkoustů založených na pigmentech a inkoustů založených na barvivech. Jejich kombinováním byla snaha odstranit nevýhody obou druhů. V praxi však přináší více problémů např.

chromatografickou separaci. Pigment i barvivo reagují s porézním substrátem, malé a pohyblivé molekuly barviva se mohou dostat do mnohem hlubších vrstev než méně pohyblivé molekuly pigmentu, separaci proto může dojít ke změně odstínu, tato změna je u různých typů papíru různá. [8]



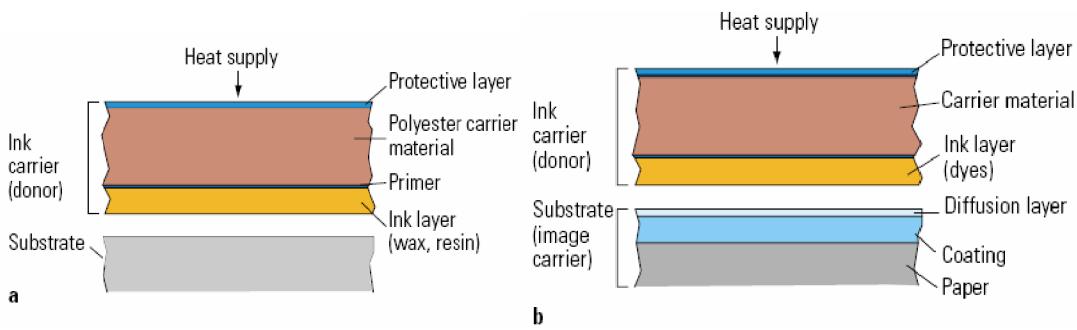
Obr. 45 Inkjetová barviva [11]

2.5 Dye-Sublimation

Termografické procesy mohou být rozděleny na dvě hlavní skupiny přímé a nepřímé, nepřímé se potom ještě dělí na tepelný přenos (thermal transfer) a tepelnou sublimaci (thermal sublimation). U obou těchto procesů je inkoust aplikován na donor (např. arch) a poté přenesen na substrát pomocí tepla.

U přímé termografie je substrát povlečen speciálním nátěrem, který mění svoji barvu, když je vystaven teplu. Přímou termografií se však nebudeme zabývat.

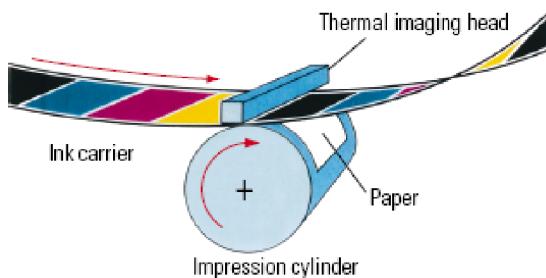
Na Obr. 46 je vidět složení a struktura inkoustových donorů. Donorová stuha má tloušťku přibližně 10 µm, přitom samotná inkoustová vrstva má přibližně jen 3 µm a ochranná vrstva má jen 2 µm. Ochranná vrstva zajišťuje dobrý přenos inkoustu a současně pomáhá při manipulaci s takto tenkým materiálem.



Obr. 46 Struktura inkoustových donorů; a – thermal transfer, b- thermal sublimation

Donorní materiál je vždy v kontaktu se substrátem v průběhu přenosu, u tepelné sublimace jsou odděleni malou mezerou. Tepelný přenos má na rozdíl od přímé termografie inkoust skladován na donoru a aplikací tepla je přenesen na substrát. Inkoustový donor je často speciální polymer nebo vosk.

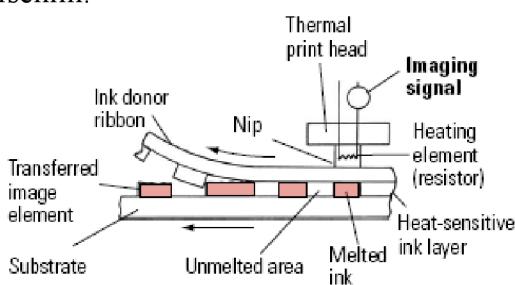
Zjednodušený mechanizmus termografického tisku je na Obr. 47. Ve vícebarevném tisku CMY jsou barviva naneseny na inkoustový nosič, černá barva je zajištěna přetiskem tří CMY inkoustů. Tisková hlava je v kontaktu s nosičem, podle informací v ní obsažených, je obraz vytvořen přenosem inkoustu pomocí barevných výtažků. Barevné inkousty jsou za sebou uspořádány na barvivové stužce (Obr. 47).



Obr. 47 Zjednodušený mechanismus termografie

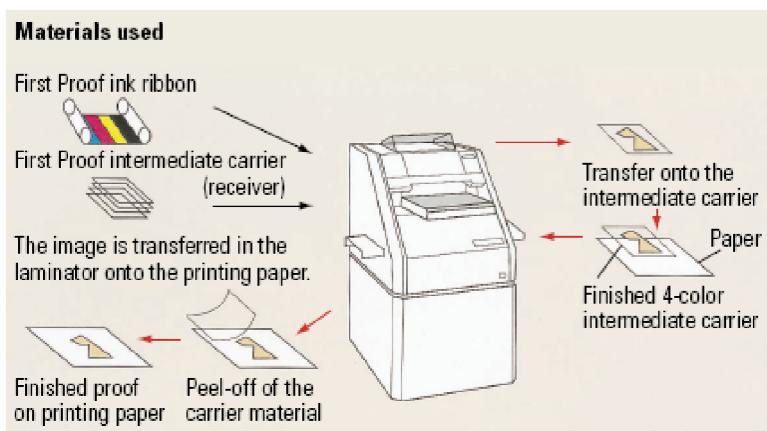
2.5.1.1 Tepelný přenos

Princip tepelného přenosu je vidět na Obr. 48. Je tedy založen na přenosu roztaveného inkoustu na nosič. Tekutý inkoust je přenesen na nosič pod nízkým tlakem, optická hustota tisku je určena donorem, který má specifickou tloušťku pigmentové vrstvy, odstín a koncentraci. Kvalita vícebarevného obrazu je dána kvalitou inkoustů, přesností soutisku a také rozlišením.



Obr. 48 Princip tepelného přenosu

Tepelný přenos je možné rozdělit na dvě hlavní skupiny (s konstantním tiskovým bodem, s variabilním tiskovým bodem). Je možné přenášet různé množství inkoustu, koncentrace inkoustu sice zůstává konstantní, ale velikost tiskového bodu se mění.

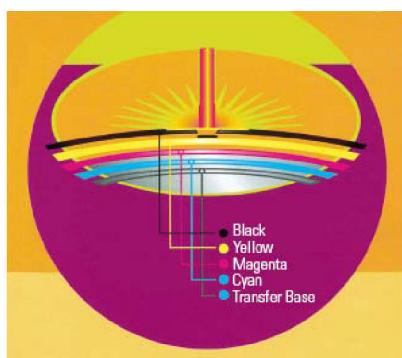


Obr. 49 Digitální vícebarevný systém, s proměnnou velikostí tiskového bodu, maximální rozlišení je 300 dpi

Inkoust je natištěn na přechodný nosič. V následujícím procesu je obraz přenesen z přechodného nosiče na papír použitím tlaku a teploty. Rozdílná velikost tiskových bodů je vytvořena rastrováním (screening) po směru tisku a jehož krok je menší než pixel (Obr. 49).

Vyšší kvalita obrazu je zajištěna rozlišením 300dpi. Vyšší je protože u dye sublimation může jeden bod (dpi) nabývat 256 odstínů, zatímco u inkjetu jen tolik odstínů kolik je pixelů v jednom bodu. Množství přeneseného inkoustu je konstantní a je kontrolováno pomocí tepelného impulzu.

Systém pro digitální rastrování s nejvyšším rozlišením (Obr. 50) vykresluje několika paprsky termálního laserového systému (okolo 830 nm, 220 paprsků) na speciální přenosový arch (přechodný nosič) upevněný na válec. Donorové archy jsou připevněny na válec vakuem, barevný obraz na přechodném nosiči je přenesen na papír za tepla a zvýšeného tlaku. Systém může přenést samotné výtažky na přechodný nosič s rozlišením do 3200 dpi. Na Obr. 50 je teplo dodáváno bez kontaktu vrstvy s laserovým paprskem.

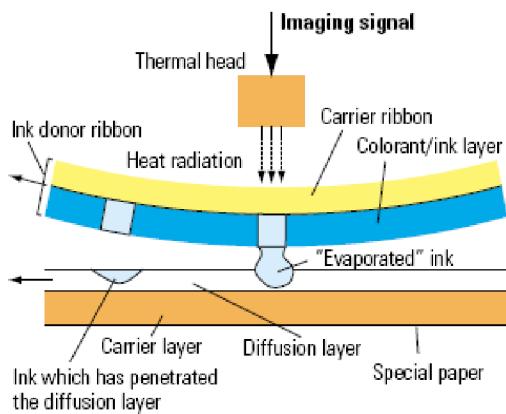


Obr. 50 Systém pro digitální rastrování tepelného přenosu

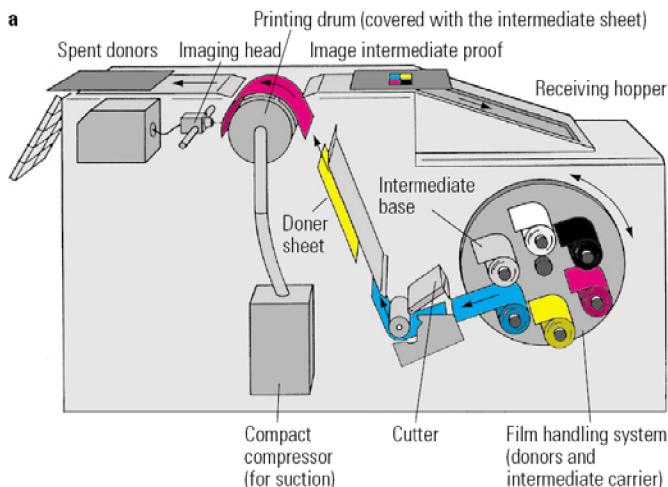
Substrát je vysoko stabilní a kvalitní, tento papír není možné použít pro offset, protože inkousty jsou po soutisku stabilizovány laminováním. Bezbarvé folie s různou strukturou povrchů jsou schopny imitovat nebo vytvořit různé lesklé nebo matové efekty.

2.5.1.2 Tepelná sublimace

Princip tepelné sublimace (Obr. 51) je lokální odpařování inkoustu, jde přesněji řečeno o difuzi spíš než o sublimaci. Přijímací materiál musí být speciálně povrhem, aby byl schopen difundující barevné inkousty přijmout. Velikost tiskových bodů je přibližně stejná, mění se hlavně optická hustota, je kontrolován délkou trvání a intenzitou tepelného signálu.



Obr. 51 Princip vytvoření inkoustové kapky



Obr. 52 Stroj na tisk tepelné sublimace, rozlišení 1800 dpi

Materiál pro přechodný nosič je navinut na cívkách stejně jako tenké vrstvy donorů s barvami, azurovou, purpurovou, žlutou, černou a jedna cívka je určena pro speciální barvu. Přechodný nosič je upevněn na válec vakuem, výtažky jsou na sebe přesně přetisknuty a laminátorem jsou přeneseny z přechodného media na substrát. Principiálně jde o stejný princip jako u offsetu. [18]

Kodak Ektatherm

Kodak Professional Ektatherm vytváří vysoce kvalitní výtisky. Cívky filmu jsou tvoreny polyesterovou podložkou s opakujícími se sekvencemi barevných políček, azurové, žluté a purpurové, pokud je to čtyřbarevná stuha obsahuje i černá políčka. [19]

Fargo Primera Pro

Minilab Fargo Primera Pro využívá také filmy s tříbarevnými sekvencemi CMY. Je možné tisknout na normální papír, diapositivy, a nažehlovací papír na textil. Nejlepší dosažitelné rozlišení je 600 x 300 dpi, normální rozlišení je 300 x 300 dpi. [20]

Mitsubishi minilab

Využívá základní technologie dye sublimation, navíc umožňuje tisk na matný nebo lesklý papír, také laminuje potiskovaný materiál tenkou ochrannou vrstvou, která zvyšuje světlostálost a ochraňuje výtisk před vlhkostí a otisky prstů. [21]

2.6 Speciální procesy želatina pigment

Tyto procesy jsou určeny pro výrobu vysoce stálých barevných fotografií z barevných negativů a pozitivů. Jsou to velmi nákladné a pracné techniky, proto je provozuje jen několik specializovaných pracovišť v Evropě.

2.6.1 Polaroid permanent color

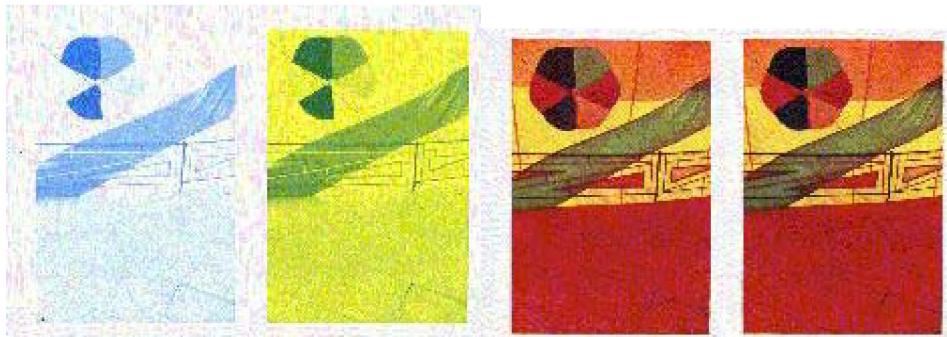
Výtisky Polaroid permanent color jsou vytvořeny pomocí čtyřbarevného uhlíkového procesu. Pigmenty CMYK jsou vysoce světlostálé a jsou velmi podobné pigmentům používaným pro venkovní barvy a automobilové laky. Pro vytvoření barevného výtisku je potřeba vytvořit nejprve samostatné barevné výtažkové negativy podle původního diapositivu, tisku, nebo negativu. Výtažky jsou vytvořeny na laserové osvitové jednotce s vysokým rozlišením. Tyto negativy jsou každý zvlášť kontaktně nakopírovány na rozměrově stabilní syntetické přenášecí folie, které jsou povrstveny želatinovou vrstvou obsahující pigment. Po expozici je výtažek vyvolán a praní v teplé vodě vymyje neexponovanou želatinu, tak vzniká basreliéf. Tloušťka želatinové vrstvy je funkcí optické hustoty. Poté je zpracovaná pigmentová vrstva přesně přenesena na bílou polyesterovou přijímací podložku. Procedura je opakována pro každou barvu. Na konci procesu jsou na sebe navrstveny pigmentové vrstvy a vzniká plnobarevný brilantní výtisk. [22]

2.6.2 Fresson Quadrichrome

Z originálního negativu, diapositivu je kontaktním kopírováním vytvořen výtažkový negativ z originálu s panchromatickým černobílým filmem (plan-film) přes barevné RGB filtry. Tyto negativy jsou využity pro přímou expozici a zvětšení obrazu na pigmentové emulze.

První vrstva (azurová) je umístěna přímo na přijímací papír kartonového typu bez baritu. Polévací emulze vzniká emulgováním azurového pigmentu a senzibilátorů (červená) v želatině. Černobílý negativ exponovaný přes červený filtr je nakopírován za opětovného použití filtru na tuto senzibilovanou vrstvu a vyvolán. Potom je nanesena vrstva se žlutým pigmentem a sensibilací k modré, materiál je opět zpracován. Poslední vrstvou je purpurová vrstva emulze, ta je nanesena na předchozí dvě vrstvy, senzitizována, zvětšena z negativu osvětleným pod zeleným filtrem a vyvolána.

Tisk je možné zvětšit z negativů od 24 x 36 mm do 13 x 18 cm, technikou používající UV záření z obloukové lampy, která prosvětluje negativ a zvětšuje na citlivou emulzi skrz objektiv, který je upraven pro UV spektrum. Expoziční čas je relativně dlouhý, ale intenzita a neměnnost záření umožňuje zvětšeniny do 60 x 80 cm. [23]



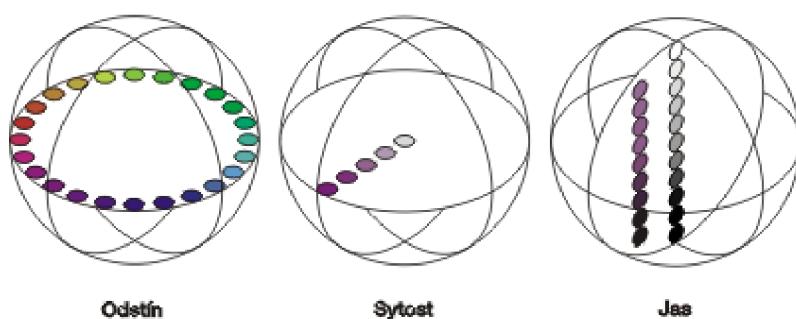
Obr. 53 Postupné nanášení vrstev v procesu Fresson Quadrichrome [23]

2.7 Matematický popis barvy a barvové prostory

Moderní systémy vyžadují přesné matematické metody pro popisování barev. Založení CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) v roce 1931, zodpovědné za stanovení a udržování mezinárodních standardů, bylo odpovědí na poptávku po standardizaci modelů barev. Výstupy práce CIE jsou, kromě jiného, definice barevných prostorů, normy, definující metodologii měření, vlastnosti pozorovatele a vlastnosti osvětlení. Definice vlastností standardního pozorovatele vychází z výzkumu působení barev na "průměrného" člověka. Rozeznáváme dva typy pozorovatelů, rozlišené podle úhlu vstupu paprsků do oka a tím i plochy sítnice, kterou barvu vnímá - 10° pozorovatel vnímá barvu celou sítnicí, 2° pozorovatel vnímá barvu nejcitlivější částí oka, tzv. žlutou skvrnou. Pro správné vnímání barev je rovněž důležité uvažovat i o vlivu okolního osvětlení. Standardizované druhy osvětlení jsou světlo A (wolframová žárovka $T_C = 2856\text{ K}$), denní světlo D65 ($T_C = 6504\text{ K}$) a TL94 (teplá bílá žárovka $T_C = 4000\text{ K}$). Mezinárodní komise pro osvětlení CIE je organizace vydávající veškeré technické dokumentace obsahující technické specifikace, národní normy a jiné standardy a definice. [24]

Pro objektivní popis barvy je třeba znát tři její vlastnosti:

- odstín odlišuje barvy navzájem od sebe
- sytost (brilantnost) je kolorimetrická veličina vyjadřující množství barveného tónu v příslušné barvě
- jas (měrná světlost) je veličina charakterizovaná poměrem propuštěného k dopadajícímu světelnému toku

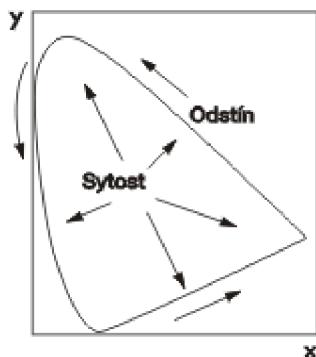


Obr. 54 Základní atributy barvy

Barvu lze tedy chápat jako bod v trojrozměrném barvovém prostoru. Základním barvovým prostorem je prostor CIE XYZ, od kterého byl odvozen plošný diagram chromatičnosti Yxy, též kolorimetrický trojúhelník. Později se začaly používat jiné modely

barvových prostorů, nejčastěji $L^*a^*b^*$, už méně často $L^*C^*h^*$ nebo $L^*u^*v^*$. Jejich konstrukce je založena na faktu, že barva nemůže být zároveň zelená a červená, nebo žlutá a modrá. [24]

CIE 1931 (x,y) - chromatický diagram, označovaný i jako Yxy. Jas je vyjádřen hodnotou Y a barvy s tímto jasem jsou uspořádány v chromatickém diagramu (x, y). Odstíny (Hue) jsou rozloženy podél obvodu diagramu, sytost se za pohyb mění směrem k centrální neutrální oblasti. Je vhodný pro porovnávání barev závislých na přístrojích. Nehodil se však pro vyjadřování barevných odchylek, protože je neuniformní. Vzdálenosti mezi dvěma body, ve středu trojúhelníku a v rozích, v porovnání mezi sebou neodpovídají změně odstínu.



Obr. 55 Barvový prostor Yxy

Barva je definovatelná třemi čísly, trichromatickými složkami X , Y , Z , které jsou vypočítány ze spektrální reflektance barevného vzorku $R(\lambda)$, spektrální distribuce osvětlení $\Phi^0(\lambda)$ a funkcí trichromatických členitelů (spektrální citlivost lidského oka k RGB) podle těchto vztahů:

$$X = K \sum_{\lambda=380}^{780} \Phi^0(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) \quad (14)$$

$$Y = K \sum_{\lambda=380}^{780} \Phi^0(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \quad (15)$$

$$Z = K \sum_{\lambda=380}^{780} \Phi^0(\lambda) \cdot R(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) \quad (16)$$

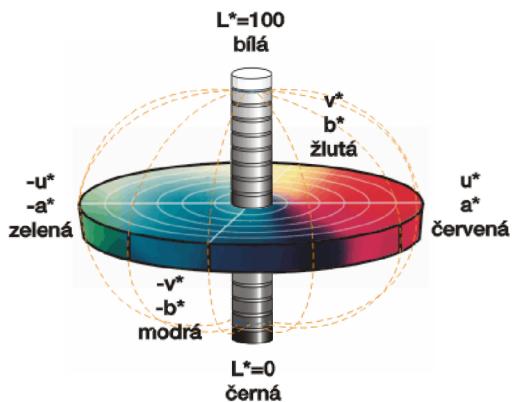
K je normalizační konstanta, která se vypočítá dosazením 100 za Y (dokonale bílý předmět, ideální nefluorescenční, předmět s izotopickým rozptylem světla, jehož reflektance je v celém spektru 1).

$$K = \frac{100}{\sum \Phi^0(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda)} \quad (17)$$

Z trichromatických složek lze získat trichromatické souřadnice x , y , z :[25]

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}, y = \frac{Y}{X + Y + Z}, z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (18)$$

Prostor $L^*a^*b^*$ je pravoúhlý souřadnicový systém, se třemi osami. Nepestrou osou L^* , osou zeleno-červenou a^* , a osou modro-žlutou b^* . Takto je možné popsat každou barvu přesně. Proto lze zavést hodnoty, popisující polohu odstínu mezi zelenou a červenou, respektive mezi modrou a žlutou. Máme-li barvu definovanou v CIELAB, pak L^* definuje jas, a^* udává polohu mezi primárními barvami R/G a b^* udává polohu mezi primárními barvami Y/B. Ve středu diagramu je neutrální oblast, středem tělesa procházejí neutrální barvy (černá, stupň šedé, a bílá). Tento prostor je vhodný pro porovnávání barev nezávislých na přístrojích.[24]



Obr. 56 Barvový prostor $L^*a^*b^*$, $L^*u^*v^*$ [24]

Pro barvový prostor $L^*a^*b^*$ platí tyto vztahy, za těchto podmínek, kde pro světlo D65 a 10° pozorovatele je $X_n = 94,811$, $Y_n = 100,00$, $Z_n = 107,305$: [25]

$$L^* = 116 \cdot \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - 16 \quad (19)$$

$$a^* = 500 \cdot \left[\left(\frac{X}{X_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (20)$$

$$b^* = 200 \cdot \left[\left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Z}{Z_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (21)$$

3 Experimentální část

3.1 Použitá zařízení

3.1.1 Zařízení a vybavení laboratoře

spektrální kolorimetr GretagMacbethTM SpectroScan
X Rite Spectrophotometer – densitometer series 500

3.1.2 Použitá tisková zařízení

Pro tisk byly zvoleny tyto tisková zařízení:

- Konica Digital Minilab System R1 Super
- minilab FUJIFILM Frontier 370
- minilab NORITSU QSS – 2901 Digital pro tisk na materiály Kodak
- Epson R 220 (inkoustové sady MIS Dyebase a MIS ProPig, papír Ilford Smooth Gloss)

3.1.3 Použitý software

Imatest LCC GamutvisionTM

Adobe Photoshop® CS2 Version 9.0

GretagMacbeth Profile Maker 5.0.5

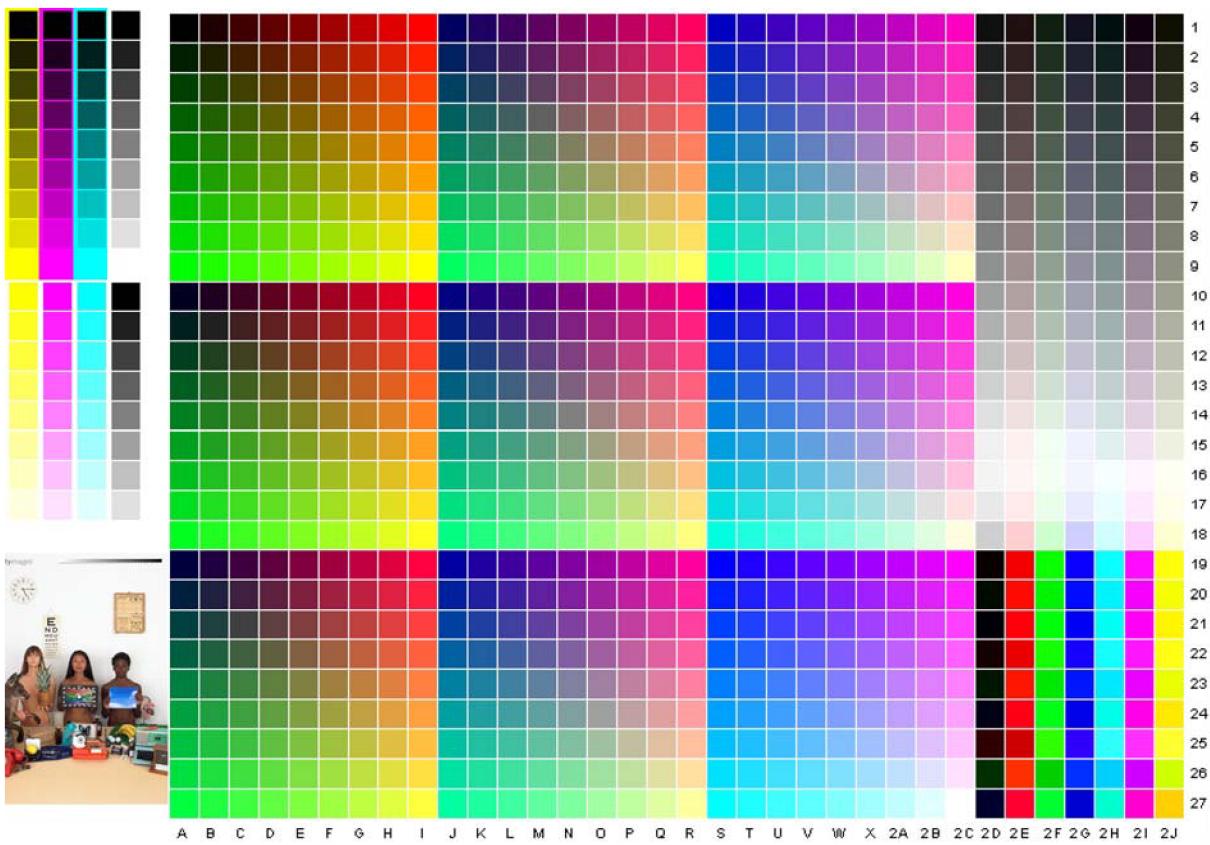
GretagMacbeth Profile Editor 5.0.5

GretagMacbeth Measure Tool 5.0.5

Microsoft Excel

3.2 Porovnávané vzorky

Pro přípravu vzorků bylo osloveno několik fotolabů, zpracovávající fotografie na materiály různých výrobců. Testovací target neměl přiřazen ICC profil, byl vytiskněn vždy na lesklý fotografický papír daného výrobce.



Obr. 57 Testovací target

3.2.1 Měření

Měření bylo provedeno na spektrálním kolorimetru GretagMacbeth, kde byla proměřena standardní tabulka obsahující 918 barevných polí, 729 polí pokrývá celý RGB prostor, ve tvaru kostky, jejíž strana je rozdělena na devět dílů. Zbylých 189 polí jsou různé odstíny s různými důležitými barevnými odstíny. K měření byla použita aplikace GretagMacbeth Measure Tool 5.0.5 a byly proměřeny L^* a b^* souřadnice jednotlivých polí testovací tabulky. V programu GretagMacbeth Profile Maker 5.0.5. byly z naměřených L^* a b^* hodnot vytvořeny ICC profily. Pomocí těchto profilů byly v programu GretagMacbeth Profile Editor 5.0.5 hodnoty sRGB přepočítány a zobrazeny do prostoru Yxy. Pomocí programu Gamutvision byly vypočítány objemy gamutů v prostoru $L^* a^* b^*$. Také byla proměřena optická hustota bílého a černého pole denzitometrem X Rite.

4 Výsledky a diskuse

4.1 Velikost gamutů

Vypočítané velikosti gamutů byly vypočítány v prostoru $L^*a^*b^*$. Velikosti gamutů výtisků jsou uvedeny a seřazeny v tabulce podle velikosti a jsou porovnány s gamutem přístrojově nezávislého prostoru sRGB.

Tab. č. 1 Shrnutí velikostí gamutů

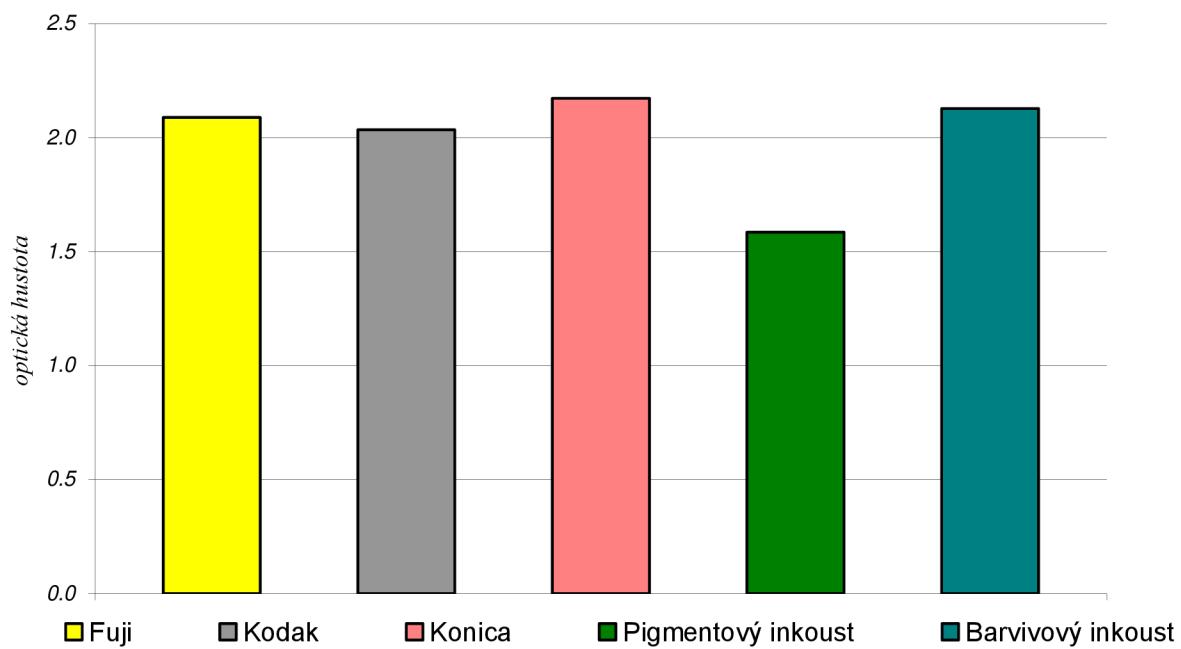
Gamut	Objem [a. u.]
sRGB	840064
Barvivový inkoust	788365
Pigmentový inkoust	669516
Fuji	476036
Konica	443228
Kodak	393233

4.2 Denzitometrické měření hodnot bílé a černé

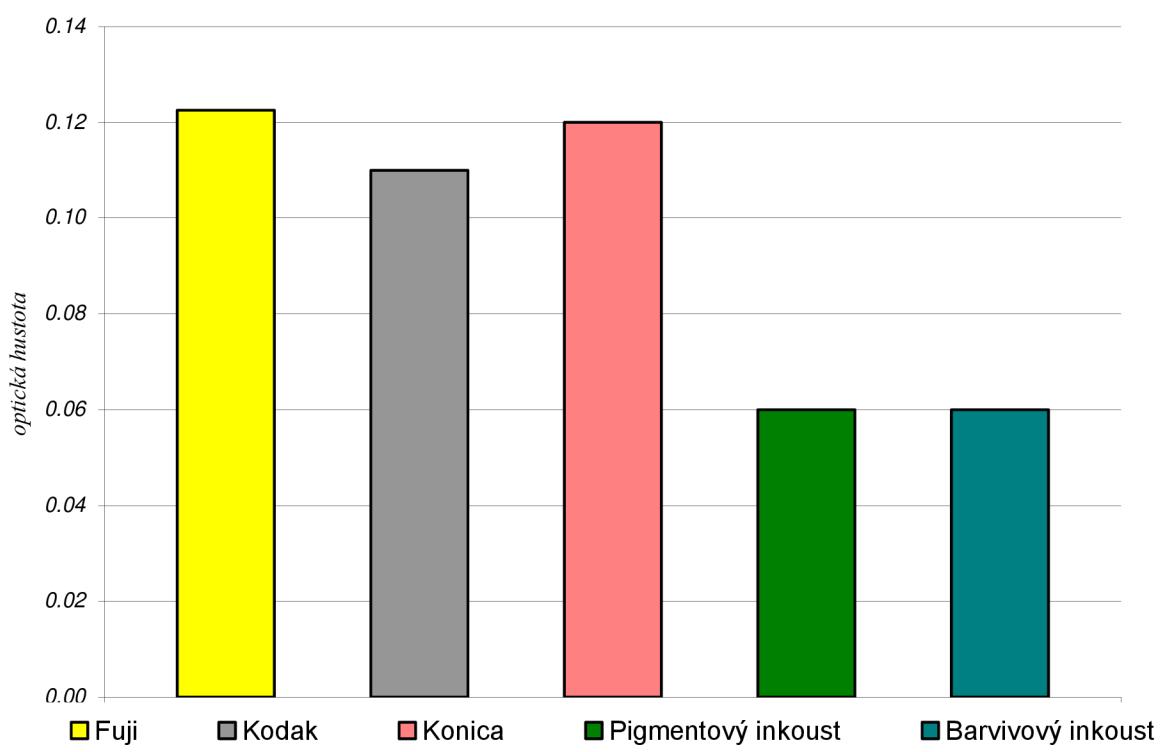
Bylo proměřeno vždy pět polí bílé a pět polí černé na každém výtisku, hodnoty byly zprůměrovány.

Tab. č. 2 Naměřené optické hustoty pro bílá (D_{min}) a černá pole (D_{max})

Materiál	Fuji		Kodak		Konica		Pigmentový ink.		Barvivový ink.	
	černá	bílá	černá	bílá	černá	bílá	černá	bílá	černá	bílá
1	2,08	0,12	2,04	0,11	2,15	0,12	1,59	0,06	2,13	0,06
2	2,09	0,12	2,04	0,11	2,18	0,12	1,58	0,06	2,13	0,06
3	2,08	0,12	2,04	0,11	2,18	0,12	1,58	0,06	2,13	0,06
4	2,1	0,13	2,02	0,11	2,18	0,12	1,59	0,06	2,12	0,06
5	2,09	0,12	2,04	0,11	2,17	0,12	1,59	0,06	2,13	0,06
průměr	2,088	0,123	2,035	0,110	2,173	0,120	1,585	0,060	2,128	0,060



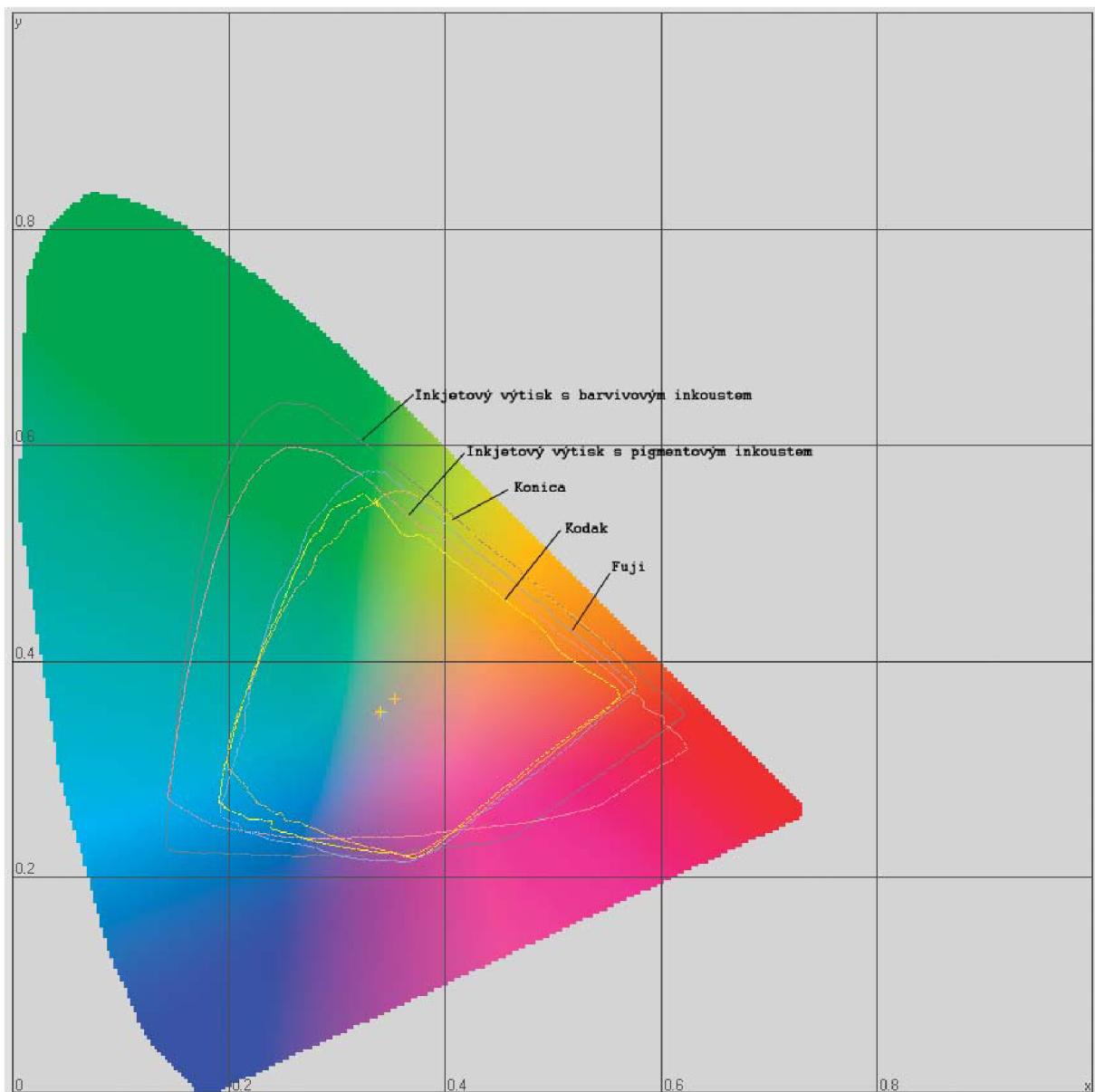
Graf. č. 1 Srovnání naměřených hodnot pro černou barvu



Graf. č. 2 Srovnání naměřených hodnot pro bílou barvu

4.3 Vyhodnocení měření

Porovnáním velikosti a umístění gamutů v barevném prostoru lze zjistit (Obr. 58), že největší je gamut výtisku kancelářské tiskárny Epson s barvivovým inkoustem, druhý největší je výtisku též tiskárny s pigmentovým inkoustem ale oproti barvivovému inkoustu je situovaný více do červených tónů a má v nich širší gamut, v modrých a zelených odstínech poskytuje horší výsledky. V porovnání s ostatními třemi výtisky jsou gamuty inkjetových tisků o poznání větší. Třetí největší je gamut materiálu Fuji, oproti prvním dvěma ztrácí hlavně v modré a zelené oblasti. Další je výtisk na materiál Konica, na Fuji ztrácí hlavně v zelených a modrých odstínech, v červené oblasti má gamut jen o trochu širší. Nejmenší gamut má výtisk na materiál Kodak, v červených a zelených odstínech ztrácí na oba předchozí výtisky, ale v modrých odstínech je vyrovnaný s Fuji.



Obr. 58 Kolorimetrický trojúhelník s naměřenými daty

Z grafu naměřených optických hustot pro černou barvu (viz. Graf. č. 21), lze vyčítat že největší optickou hustotu má výtisk Konica, druhou nejvyšší hodnotu má inkjetový výtisk

s barvivovými inkousty, třetí je výtisk Fuji, další je kodak a nejmenší optickou hustotu černé barvy poskytuje inkjetový výtisk s pigmentovým inkoustem.

Graf naměřených optických hustot pro bílou (viz. Graf. č. 2) ukazuje, že nejmenší hodnoty mají oba inkjetové výtisky (s barvivovým i pigmentovým inkoustem) a dále jsou vzestupně hodnoty pro Kodak, Konicu a nejvyšší hodnotu optické hustoty poskytuje výtisk Fuji.

5 Závěr

Cílem práce bylo nechat vytisknout, změřit a porovnat barevné prostory výtisků zhotovených různými technikami.

- Byla sestavena rešerše porovnávající současné používané technologie pro tisk a výrobu barevných fotografií
- Kolorimetrické měření a zpracování naměřených dat ukázalo, že největší gamut má inkjetový výtisk s barvivovým inkoustem, nejmenší gamut je u výtisku Kodak.
- Denzitometrickým měřením optických hustot černých polí bylo zjištěno, že nejvyšší hodnotu optické hustoty pro černou barvu vykazuje výtisk na materiál Konica, nejmenší hodnota byla naměřena u inkjetového výtisku s pigmentovým inkoustem.
- Denzitometrické měření optických hustot bílých polí testovací tabulky ukázaly, že nejmenší hodnotu optické hustoty pro bílou barvu mají oba inkjetové výtisky (barvivový i pigmentový inkoust), naopak hodnotu nevyšší vykazoval výtisk Fuji.

6 Seznam použité literatury

- [1] Greenwood N.N. - Farnshaw A.; *Chemie prvků*, 1.vydání. Praha: INFORMATORIUM, 1993, 1635s. ISBN 80-85427-38-9
- [2] <http://www.paladix.cz/clanky/camera-obscura-v-praxi.html> [cit. 7. 5. 2008]
- [3] www.wikipedia.org [cit. 14. 3.2008]
- [4] Kodak dye transfer process
- [5] Coe, Brian; *Colour Photography: the first hundred years 1840-1940*, Ash & Grant, 1978
- [6] Hunt, R.W.G; The reproduction of colour, 5th edition; 814s. Regent. UK 1995; ISBN 0-86343-381-2
- [7] Junge K.W - Hübner G.; *Fotografická chemie*. 1.vyd. Praha: SNTL. 1987, 312s.
- [8] Dzik P. - Veselý M.; Inkoustový tisk – současný stav, možnosti a trendy. *Sborník přednášek VII. Polygrafického semináře*. Pardubice: Univerzita Pardubice 2005, str. 80-87, ISBN 80-7194-793-8.
- [9] Slurge J. - Warlwortht V. - Shepp A.; *Imaging processes and materials*. 8th edition. 712s. Van Nostran Reinhold, NY. 1989 ISBN 0-442-28042-6,
- [10] Howe A.M.; Some aspects of colloids in photography, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* Volume 5, Issues 5-6, November 2000, Pages 288-300
- [11] Gregory P.; Digital photography, *Optics & Laser Technology*, Vol. 38, Issues 4-6, June-September 2006, Pages 306-314
- [12] Mannes L. D. - Godowsky L.; *Color photography*; US. Patent 1932/02059884
- [13] <http://www.kodak.com/global/en/professional/support/techPubs/j39/j39.jhtml>; 1999 [cit. 3. 10. 2007]
- [14] Veselý M - Dzik P. - Zita J.; Fotografické procesy - praktikum, 1.vyd. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická 2005 166s., ISBN 80-214-2867-8
- [15] http://www.jobousadarkroom.com/instructions/instructions_process_r-3.htm [cit. 15.3.2008]
- [16] http://www.ilford.com/en/pdf/prods/ilfochrome/Process_P3X-XL.pdf [cit. 20. 3. 2008]
- [17] Berg, W.; *Polaroid one-step photography*; Die Naturwissenschaften, 1977, sv. 64, č.1, s. 1-7
- [18] Kipphan, H.: *Handbook of Print Media. Technologies and Production Methods*. Springer, Německo, 2001, s. 711 - 730. ISBN 3-540-67326-1
- [19] <http://www.kodak.com/global/en/service/professional/tib/tib4136.jhtml?id=0.1.14.36.3.188&lc=en> [cit. 22. 4. 2008]
- [20] <http://www.fargo.com/local.cfm> [cit. 22. 4. 2008]
- [21] <http://www.mitsubishiprinter.net/> [cit. 22. 4. 2008]
- [22] Schwalberg, B., Wilhelm, H., Brower, C.: *Going! Going!! Gone!!! Popular photography* 1990, no. 6, pp. 37-49
- [23] <http://www.atelier-fresson.com/technics.htm> [cit. 28.4. 2008]
- [24] http://www.printing.cz/art/colormanagement/barvy_a_modely_2.html [cit. 29. 4. 2008]
- [25] Panák, J., Čeppan, M., Dvonka, V. a kol.: *Polygrafické minimum*. 1. vydání, Bratislava: Typoset, 2000. 256 s. ISBN 80-967811-2-X

7 Seznam použitých zkratok a symbolů

a^*, b^*	Souřadnice chromatické roviny barvového prostoru 1976 CIE $L^* a^* b^*$
<i>ASA</i>	jednotka citlivosti filmu ke světlu standardizovaná ANSI
<i>ANSI</i>	American National Standards Institute
<i>B</i>	Modré světlo
<i>C</i>	Azurový kupler/barva
<i>CD</i>	Barvotvorná vývojka
<i>Dev_{ox/red}</i>	Vyvolávací látka v oxidovaném/redukovaném stavu
<i>D_{Max}</i>	Maximální optická hustota
<i>D_{Min}</i>	Minimální optická hustota
<i>dpi</i>	dot per inch
<i>G</i>	Zelené světlo
<i>K</i>	Černý kupler/barva
<i>K</i>	Kelvin
λ	Vlnová délka
L^*	Měrná světlost
<i>M</i>	Purpurový kupler/barva
<i>PES</i>	Polyester
<i>R</i>	Červené světlo
$R(\lambda)$	Spektrální reflektance
<i>R-3/R-3000</i>	Procesy pro výrobu fotografií z pozitivního materiálu
<i>RA-4</i>	Proces pro výrobu barevné fotografie z negativního materiálu
<i>sRGB</i>	Přístrojově nezávislý prostor RGB
<i>SX70</i>	Výrobní název pro proces instantní fotografie od firmy Kodak
T_C	Teplota chromatičnosti
<i>UV</i>	Ultrafialové
X, Y, Z	Trichromatické složky červené zelené a modré barvy
x, y, z	Trichromatické souřadnice červené, zelené a modré
Y	Žlutý kupler/barva
$\Phi^0(\lambda)$	Spektrální distribuce osvětlení
$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	Trichromatičtí členitelé pro červenou, zelenou a modrou barvu