



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

251613

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

G 03 C 1/02

(22) Přihlášeno 02 01 84

(21) PV 55-84

(40) Zveřejněno 18 12 86

(45) Vydáno 15 04 88

(75)
Autor vynálezu

DOSTÁL JOSEF ing., VOBOŘIL IVAN, HRADEC KRÁLOVÉ, VÍT VÁCLAV ing.,
SENDRAŽICE, ARIENT JOSEF dr. ing. DrSc., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy vysocecitlivých halogenstříbrných fotografických disperzí

Způsob přípravy vysocecitlivých halogenstříbrných fotografických disperzí, spočívající v tom, že se odděleně připraví chloro-bromo-jodostříbrná disperze a bromo-jodostříbrná disperze, které se podrobí konvenčnímu chemickému zrání se sirnými sensibilizátory a komplexy vzácných kovů. Bromo-jodostříbrná disperze má střední velikost částic 0,5-0,8 μm a koeficient variace 17-30 %. Chloro-bromo-jodostříbrná disperze má střední velikost částic 0,15 až 0,4 μm a koeficient variace 5 až 15 %. Po chemickém zrání a stabilizaci se obě disperze míchají v poměrech podle požadovaných vlastností výsledného materiálu, pro negativní nejlépe 0,3:1. Výsledkem je prakticky zachování citlivosti výsecitlivé disperze, prudké zvýšení maximální optické hustoty a prodloužení přímkové části charakteristické křivky, zlepšení kinetiky vyvolávání a snížení zrnitosti.

Vynález se týká vysocecitlivých halogenstříbrných černobílých fotografických disperzí pro fotografické negativní materiály se zlepšenými sensitometrickými vlastnostmi o citlivosti 40-200 ASA a způsobu jejich přípravy.

U fotografických disperzí pro přípravu filmových negativních materiálů je vyžadována stále vyšší citlivost při zachování ostatních sensitometrických a mikrosensitometrických parametrů a obsahu stříbra na ploše. K docílení vyšší citlivosti byla vypracována řada výrobních postupů spočívajících ve vytvoření halogenstříbrných mikrokryсталů, které obsahují poměry halogenidů stříbra, tj. chloridů, bromidů a jodidů stříbra, dispergovaných v ochranném koloidu.

Obvyklé způsoby přípravy takovýchto disperzí vodou, při snaze o zvýšení citlivosti, k tvorbě velkých částic halogenidů stříbra, tzv. primární zrnitosti. V naprosté většině jsou popsány disperze založené na želatinové disperzi bromidu stříbrného s 1-10 mol % obsahem jodidu. Zvýšení citlivosti fotografických disperzí tímto postupem má za následek zvýšení velikosti částic vyvolaného stříbra po zpracování a tím i zvýšení zrnitosti vyvolaného obrazu, tzv. sekundární zrnitosti (σ_D). Dále dochází ke snížení hodnoty maximální optické hustoty (D_{max}), snížení strmosti (ΔD), zkrácení délky lineární části charakteristické křivky a zpravidla i snížení rozlišovací schopnosti fotografického negativního materiálu.

Použije-li se při přípravě fotografických disperzí ve stádiu srážení mikrokryсталů halogenidů stříbra, alespoň částečné náhrady chloridu za bromid, dochází k tvorbě malých kryсталů s nízkou primární zrností, úzkou distribuční křivkou rozložení velikosti kryсталů AgHal. Obecně platí, že se stoupajícím poměrem chloridu:bromidu v procesu přípravy disperzí halogenidů stříbra, dochází při shodných podmínkách srážení mikrokryсталů tj. teploty, doby srážení mikrokryсталů tj. teploty, doby srážení, doby Ostwalsova zrání a koncentraci roztoků, k tvorbě menších částic s užší distribucí velikosti částic.

To má pak za následek snížení citlivosti fotografické disperze, zvýšení strmosti, snížení sekundární zrnitosti, prodloužení přímkové části charakteristické křivky a zvýšení hodnoty maximální optické hustoty. Výsledné fotografické materiály mají pak nedostatečnou citlivost, rychlou kinetiku vyvolávání a přílišnou strmost, neodpovídající požadavkům na negativní materiály.

Obecně lze tedy říci, že disperze halogenidů stříbra připravené za přítomnosti bromidu a jodidu vytvářejí velké kryсталy s vysokou citlivostí, ale s některými nevhodnými sensitometrickými vlastnostmi. S přidáním chloridu do stádia srážení mikrokryсталů halogenidů stříbra klesá velikost částic, dochází ke zlepšení sensitometrických charakteristik degradovaných v případě bromo-jodostříbrné disperze, ale klesá citlivost. Příprava disperze, obsahující směsný halogenid stříbrný, chlorid, bromid a jodid v jednom stupni, tj. ve stupni srážení, přináší z hlediska požadovaných vlastností výsledného fotografického materiálu nepřekonatelné obtíže.

K vyšším citlivostem fotografických negativních filmů lze při zachování či zlepšení sensitometrických a mikrosensitometrických charakteristik, dojít mícháním dvou nebo více typů želatinových světlocitlivých halogenstříbrných disperzí s různou velikostí primárního zrna a poměrem halogenidů, tedy chloridu a jodidu stříbrného, tedy disperzí a rozdílnou citlivostí a s různými sensitometrickými vlastnostmi. Tak je to např. uvedeno v patentovém spise GB 923 045 nebo v US 3 845 369 a dalších.

Příprava světlocitlivých fotografických negativních materiálů podle postupů uvedených v těchto patentových spisech je obtížné řešitelná, složitá a v patentových spisech udávané poměry jednotlivých přísad a poměry míchání disperzí neposkytují vyhovující výsledky.

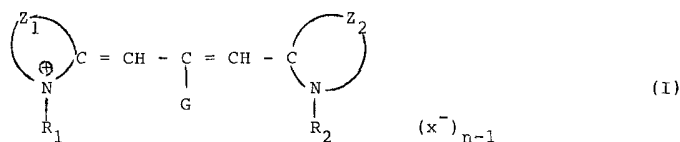
Tyto nedostatky se odstraní způsobem podle vynálezu, při kterém se připraví nové světlocitlivé fotografické směsné halogenstříbrné disperze v ochranném koloidu na bázi rozdílných obsahů chloridu, bromidu a jodidu stříbrného v jednotlivých disperzích. Tyto kvantitativně specifikované disperze se podrobí konvenčnímu chemickému zrání s želatinou obsahující sirné sensibilizátory, např. allylisothiokyanát, thiomocovinu, allylthiomocovinu, thiosíran sodný, thioacetamid nebo sensibilizátory na bázi selenu nebo toluru, jako je allylselenmocovina, allyltelurmocovina, koloidní selen apod.

Podmínky chemického zrání jsou popsány v knize C. E. K. Meese, T. H. James "Teorie fotografického procesu", 3. vyd., Macmillan, New York 1966, v knize P. Glafkides "Fotografická chemie", Paul Montel, Paříž (1958) a v knize H. Friesera "Základy halogenstříbrného procesu", Akad. nakl. Lipsko (1974) a v patentových spisech US 1 547 944, 2 278 947, 2 410 689, 3 189 458, 3 501 313 a dalších.

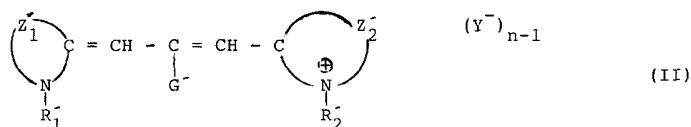
Fotografické disperze mohou být pro prohloubení chemického zrání podrobeny chemickému zrání v přítomnosti organických a anorganických komplexů vzácných kovů jako jsou zlato, ruthénium, rhodium, paladium, iridium, platina apod., zpracovány jak je popsáno v publikaci R. Koslowského "Z. Wiss. Photogr. Photophys. Photochem 46, 65-72 (1951). Typickým příkladem sesibilizujících sloučenin vzácných kovů je chlorid zlatitý, sirník zlatitý, thiokyanát sodnozlatný, thiosíran sodnozlatý apod.

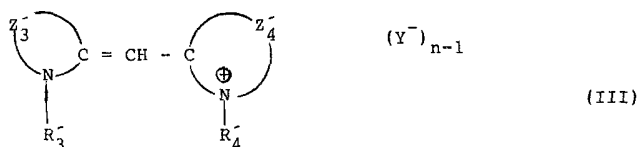
Ke stabilizaci těchto disperzí lze využít obvyklých stabilizátorů jako např. oxazolů, benztriazolů a benzthiazoliových solí popsaných v patentu US 2 131 038, aminobenzthiazolů a nitrazolu popsaných v patentech US 403 789 a 2 324 123. Lze aplikovat i halogensubstituované azoly, jak je uvedeno v patentu US 2 824 001, merkaptobenzimidazolu a merkaptobenzthiazoly podle patentu US 2 697 099 a 3 252 799, fenylmerkaptotetrazoly dle patentu US 2 403 927, merkaptopyrimidiny, merkaptotriaziny nebo merkaptotetrazaindeny podle patentů US 2 304 963, 2 476 536 a podle GB 3 326 231. Pro potlačení závoje mohou být aplikovány tetrazaindeny podle patentu US 2 444 605, 2 444 606 a 2 450 397 nebo urazoly podle patentu US 2 708 161.

Pro spektrální sensibilizaci halogenstříbrných emulzí lze použít spektrální sensibilizátory na bázi cyaninů, merocyaninů nebo jiných polymethinových barviv a jejich supersensibilizačních kombinací. Vysoce účinné panchromatické sensibilizátory o vzorci.



kde Z_1 a Z_2 jsou heterocykly benzthiazolu, benzoselenazolu, naftothiazolu, naftoselenazolu, benzothiazolu a benzoselenazolu substituovaných v poloze 5 nebo 6 krátkým alkylem, alkoxy skupinou, chlorem, bromem, fluorem, hydroxy, acylamino, kyano nebo trifluormethylskupinou, G je vodík, metyl, etyl a X^- je aniont s $n = 1 - 2$, R_1 a R_2 je alkyl, sulfoalkyl, sulfoalkyl, hydroxyetyl, karboxyetyl, které jsou popsány v patentech US 2 075 048, 2 313 922, 2 533 426, 2 704 714, 2 704 717, 2 688 545, 3 672 898 a dalších. Vysoce účinné orthochromatické sensibilizátory o vzorcích





kde Z_1^- a Z_2^- reprezentuje heterocyklický kruh benzoxazolu nebo benzimidazolu, přičemž heterocyklické kruhy jsou substituované v poloze 5 nebo 6 krátkým alkylem, alkoxy nebo fenylskupinou, fluor-, chlor-, brom-, kyan-, acylamino- nebo trifluormetylskupinou, kde Z_3^- a Z_4^- jsou heterocyklické kruhy typu benzothiazolu, benzoselenazolu, naftothiazolu, naftoselenazolu nebo 2-chinolinu, G^- je vodík nebo krátký alkyl a R_1^- až R_4^- jsou alkyl C_{1-4} , hydroxyalkyl, sulfobutyl, sulfopropyl, sulfátoetyl apod., kde X^- je anion a $n = 1 - 2$ a které jsou popsány v supersensibilizačních kombinacích v patentech US 2 688 545, 2 701 198, 2 973 264, 3 397 060 a dalších a v souhrnné publikaci "Fr. Hammerová: Chemie karbocyaninových barviv, J. Wiley, New York, Londýn (1964).

Podle vynálezu lze ke spektrálně sensibilizovaným i nesensibilizovaným halogenstříbrným disperzím přidat, pro zvýšení citlivosti a zrychlení kinetiky vyvolávání polyalkylenoxidy jako aktivátory vyvolávání, jak je uvedeno např. v patentu US 2 441 389, étery, estery, a amidy polyalkylenosidů jak je uvedeno v patentu US 2 708 161 a PV 3802-82, kondenzáty polyalkylenoxidů se substituovanými naftoly nebo fenoly nebo podle GB patentu 1 145 186, JP 10 989-70 a dalších.

Fotografické halogenstříbrné disperze obsahující želatinu, nebo jiná polymerní pojiva tvořící nepravé nebo pravé roztoky hydrofilního charakteru, jako např. deriváty želatiny, deriváty celulózy, polyvinylalkoholy, polyvinylpyrolidony, homo- a kopolymery akryl- a metakrylové kyseliny nebo její deriváty tj. estery, amidy, nitrily, vinylpolymery, polyméry a kopolyméry kyseliny maleinové, polyvinylalkoholacetáty apod. uvedené v četných patentových spisech např. US 2 253 078, 3 939 130 a dalších je třeba před polemem utvrdit. Jako tvrdidlo je možno použít formaldehyd, glutaraldehyd, keto- a diketosloučeniny, N-metyloisloučeníny, aziridiny, di- a triakryloyltriaziny, karbodiamidosloučeniny, epoxy-sloučeniny, vinylsulfony, halogenkarboxyaldehydy, deriváty dichlortriazinu uvedené v patentech US 3 288 775, 3 091 547, 3 543 292, 3 017 280, PV 7859-81 a PV 7609-81 a dalších.

Před polemem fotografických disperzí na triscetátovou, acetobutyrátovou nebo polyesterovou průhlednou podložku je třeba pro snížení povrchového napětí, zlepšení polevových vlastností a odstranění polevových vad dávkovat smáčedla typu kationaktivních, anion-aktivních nebo neionogenních povrchově aktivních látek. Tyto látky jsou obecně popsány v souhrnné literatuře např. v monografii A. M. Schwartze "Povrchově aktivní činidla", Interscience Publications Incorp. (1958), J. P. Sisleye "Encyklopedie povrchově aktivních látek" sv. 2 Chem. Publish. Com. (1964), A. Blažej a kol. "Tensidy", Alfa SNTL, Bratislava (1977) a v řadě patentů.

Negativní fotografické materiály na bázi směsných halogenstříbrných disperzí se podle vynálezu vyrábí tak, že se samostatně připraví dvě želatinové halogenstříbrné disperze o různém složení a různých vlastnostech. První disperze je připravena na základě směsi halogenidů chlorid:bromid:jodid stříbrný v molárních poměrech 5-50:94-42:1-8 mol % s s velikostí primárního zrna halogenidu $\bar{d} = 0,15 - 0,4 \mu\text{m}$ ($\bar{d}$ = střední velikost projekční plochy mikrokristalu směsného halogenidu stříbrného extrapolovaného na plochu kruhu) s koeficientem variace $\sqrt{\beta^2} = 3 - 30$ % optimálně však 5 - 15 %.

Obr. 1 ukazuje tvar mikrokristalů halogenidu stříbrného typické první disperze pořízeném na elektronovém mikroskopu Tesla BS 200 při zvětšení 20 000. Takovouto disperzi je možno připravit jak klasickým jednotryskovým srážením, tak řízeným srážením reakční směsi tj. dvoutryskovým srážením. Po ukončení srážení lze disperzi práť klasicky ve formě gelu i pomocí oddělování pevné fáze s výhodou za použití N-fenylkarbamoylderivátu želatiny.

Při klasickém jednotryskovém srážení je třeba dodržet teplotu procesu, koncentraci nasazovacího ochranného koloidu, přebytek, halogenidů, množství chloridu a jodidu alkalického kovu v procesu srážení. Po ukončeném srážení se odstraní z disperze přebytečné halogenidy a vzniklý dusičnan alkalického kovu a upraví se pAg disperze v přítomnosti ochranného koloidu na hodnotu 10-7,5 log jednotek.

Disperze se potom podrobí chemickému zrání v přítomnosti pentahydrátu thiosíranu v množství 2-12 mg/mol Ag a v přítomnosti komplexu zlata připraveného z chloridu zlatitého a thiokyanidu draselného v množství 2-10 mg AuCl_3 /mol Ag. Po optimálním vyzrání je disperze stabilizována 5-metyl-7-hydroxytetrazaindenem v množství 1 000-1 600 mg/mol Ag. Obsah stříbra v disperzi lze nastavit na rozmezí hodnot 0,2-1,5 mol/kg disperze při obsahu pojiva 4-8 %. Sensitometrická charakteristika typické disperze je uvedena na obr. 3a, křivka a. Rozdělení velikosti průměru mikrokryсталů halogenidu stříbra typické disperze je uvedeno na obr. 4, křivka a.

Druhá základní disperze je připravena na bázi bromidjodid stříbrný v molárním poměru 99-90:1-10 mol %. Při srážení směsných halogenidů stříbra může být použito, pro získání potřebné velikosti mikrokryсталů, velké množství rozpouštědel halogenidu stříbrného, jako např. přebytek bromidu, amoniaku, thiokyanidu, thioetérů, methioninu, derivátů imidazolu apod., s výhodou však přebytek bromidu. Teplotní podmínky pro přípravu disperze se mění dle použitého rozpouštědla halogenidu stříbrného a požadované velikosti mikrokryсталů a pohybují se v rozmezí 40-75 °C.

Velikost částic směsného halogenidu stříbrného v disperzi připraveného podle vynálezu se pohybuje podle požadované citlivosti v rozmezí střední velikosti $\bar{d} = 0,5 - 0,8 \mu\text{m}$ s koeficientem variace $\sqrt{B^2} = 10 - 50 \%$, nejlépe však 17-30 %. Obr. 2 ukazuje částice takovéto disperze pořízené s pomocí elektrického mikroskopu. Takovéto disperze jsou připravovány klasickým srážením jednotryskovou metodou k odstranění přebytečných solí lze využít klasického praní nebo metodou oddělování tuhé fáze, kdy je možné s výhodou použít N-fenylkarbamoyl derivátu želatiny. Disperze je pak podrobena chemickému zrání v oblasti pAg = 7-10 za přítomnosti pentahydrátu thiosíranu sodného v množství 2-15 mg/mol Ag a komplexu zlata vytvořeného z chloridu zlatitého a sulfokyanidu v množství AuCl_3 2-12 mg/mol Ag.

Po optimálním chemickém vyzrání disperze se provede stabilizace pomocí 5-metyl-7-hydroxy-tetraazaindenem v množství 1 000-1 600 mg/mol Ag. Obsah Ag v disperzi se může pohybovat v rozmezí 0,2-1,1 mol/kg disperze. Rozdělení velikosti průměru částic typické disperze je uvedeno na obr. 4 křivka b, senzimetrické charakteristiky pak na obr. 3 křivka b.

Po stabilizaci obou uvedených disperzí proti závoji dochází pak k jejich míchání.- Vzájemný poměr obou disperzí při míchání ovlivňuje značně vlastnosti výsledného fotografického materiálu, pohybuje se v rozsahu disperze I a:disperze I b 0,1-2:1 a závisí na následujících parametrech:

- obsahu chloridů v disperzi I a
- velikosti částic disperze I a
- velikosti částic disperze I b
- poměru velikostí obou disperzí a tím i poměru jejich citlivostí
- na poměru koeficientu variace obou disperzí
- na obsazích stříbra v obou disperzích
- na senzimetrických charakteristikách obou disperzí, především strmosti.

Hmotnostní poměr míchání obou disperzí je možno vypočítat podle potřebných vlastností výsledného negativního materiálu, nebo odvodit při znalosti uvedených parametrů a prakticky potvrdit zkouškou.

Obr. 5 ukazuje mikrokristaly směsné disperze získané mícháním předchozích disperzí I a a I b (viz obr. 1 a 2) v molárním poměru disperze I a: disperzi I b = 0,33:I.

Obr. 4 křivka c, ukazuje rozdělené velikosti průměrů mikrokristalů směsných halogenidů stříbra směsné disperze a obr. 3 křivka c, její výsledné sensitometrické charakteristiky. Výsledkem míchání disperzí je a/ prakticky zachování citlivosti výšecitlivé emulze, b/ prudké zlepšení hodnot maximální optické hustoty $D_{\max}$ výšecitlivé disperze a prodloužení přímkové části charakteristické křivky, c/ možnost obsahu Ag/m^2 u výsledných negativních fotografických materiálů, d/ zlepšení kinetiky vyvolávání výsledného fotografického negativního materiálu v důsledku zvýšení strmosti, e/ zlepšení mikrosensitometrických parametrů, především zrnitosti výsledného filmu.

P ř í k l a d 1

Příprava disperze Ia

24,1 ml destilové vody, 4,24 g KBr, 0,52 g NaCl, 0,14 g KJ a 0,66 g inertní želatiny se nechá nabobtnat 20 minut při 20 °C a při teplotě 60 °C se želatina rozpustí. Do tohoto roztoku se postupně přilejí dva roztoky dusičnanu stříbrného: 1. roztok 3,4 g AgNO_3 v 35 ml destilované vody a 2. roztok 2,26 g AgNO_3 v 21 ml destilované vody. Roztoky se slévají postupně tak, aby střední velikost průměru mikrokristalů halogenidu stříbrného činidla $\bar{d} = 0,34 \mu\text{m}$ a koeficient variace aby činil 10,6 %. Potom byla disperze vyprána ve formě gelu, pBr bylo upraveno na hodnotu 3,2 ($p\text{Ag} = 8,4$) a byly přidány chemické sensibilizátory: pentahydrát thiosíranu sodného /0,25 mg/ v aktivní želatině, komplex zlata, připravený z 0,23 mg chloridu zlatitého, a 3,38 mg thiokyanátu amonného a 55 mg toluensulfinanu sodného.

Jako konzervační přísada se přidává 110 mg fenolu v 0,61 ml etanolu. Chemická sensibilace trvá při teplotě 52 °C 150 minut. Pro stabilizace emulze bylo přidáno 45 mg 5-metyl-7-hydroxytetraazaindenu. Obsah stříbra v emulzi činil 3,2 g/100 g disperze, obsah pojiva 6,7 %.

Příprava disperze I b

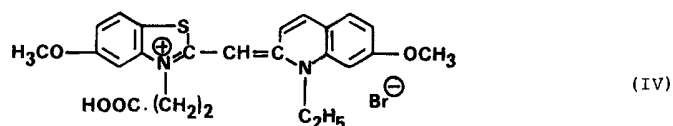
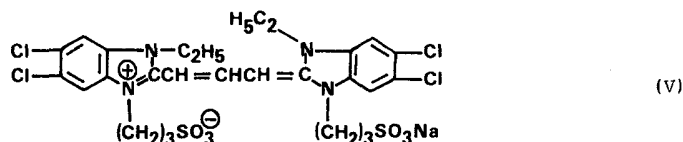
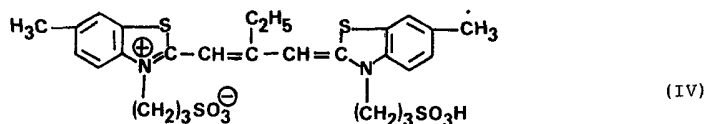
27,7 ml destilované vody 4,43 g KBr, 0,22 g KJ a 0,55 g inertní želatiny se nechá nabobtnat 20 minut při 20 °C a při teplotě 60 °C se želatina rozpustí. Roztok se vyhřeje na požadovanou teplotu a přidá se roztok 5,54 g AgNO_3 v 55,4 ml destilované vody, který byl rozdělen na dvě ekvivalentní části tak, aby se dosáhlo střední velikosti průměru částice halogenidu stříbrného $\bar{d} = 0,685 \mu\text{m}$ a koeficientu variace 20,8 %. Potom se schlazená disperze vypere destilovanou vodou a po přidání aktivní želatiny se pBr upraví na hodnotu 3,2 ($p\text{Ag} = 8,4$) a přidá se chemické sensibilizátory: 0,210 mg pentahydrátu thiosulfátu sodného, komplex zlata připravený z 0,134 mg chloridu zlatitého a 2,77 mg thiokyanátu amonného a 54 mg toluensulfinanu sodného.

Disperze byla podrobena chemické sensibilizaci při 52 °C po dobu 150 minut. Jako konzervační přísada bylo přidáno 100 mg fenolu a 0,4 ml etanolu. Pro potlačení závoje způsobovaného těžkými kovy byla přidána dvojsodná sůl kyseliny diaminotetraoctové v množství 63 mg. Disperze byla, po ukončení chemické sensibilace, stabilizována 40 mg 5-metyl-7-hydroxytetraazaindenu. Obsah stříbra činil 3,15 g Ag/100 g disperze, obsah pojiva byl 8 %.

Takto připravené disperze I a a I b se po ukončení chemického zrání a stabilizaci míchají

Srovnávací polev A

100 g disperze I b se roztaví a vyhřeje na 42 °C a postupně se přidá 1,98 mg panchromatického sensibilizátoru IV rozpuštěného ve směsi fenol-etanol-voda 1:0,5:0,5, 1,4 mg ortochromatického sensibilizátoru vzorce V a 1,69 mg ortochromatického sensibilizátoru vzorce IV, oba rovněž v roztoku výše uvedené směsi.



K emulzi se přidá 0,7 ml 2-hydroxy-4,5-dichlor-1,3,5-triazinu ve formě 5% roztoku 0,25 ml 10% roztoku dialkylsulfonjantaru a 0,125 ml 10% roztoku povrchově aktivní látky (dvojsodná sůl dietylésteru kyseliny N-γ-deciloxypropyl-N-(sulfosukceny) asparágové).

Polev byl proveden na triacetátovou podložku s výsledným obsahem 3,8 g Ag/m³. Při polevu byla provedena obvyklá želatinová ochranná vrstva.

Polev B

100 g emulze připravené smícháním 25 g disperze I a 75 g disperze I b bylo roztaveno, vyhřáto na 42 °C a k tavenině byly přidány tytéž přísady jako v polevu A. Konečný obsah stříbra po polevu činil 3,8 g Ag/m². Oba polevy byly vyvolány vývojkou o složení:

4-aminofenolsulfát	0,5 g
siřičitan sodný bezvodý	40,0 g
hydrochinon	1,0 g
uhličitan sodný bezvodý	1,5 g
hydrogenuhličitan sodný	1,0 g
bromid draselný	0,2 g
destilovaná voda do	1 litru

Vyvolané polevy byly ustáleny ustalovačem o složení:

thiosíran sodný kryst.	250,0 g
kys. octová konc.	25,0 ml
destilovaná voda	1 litru

Po ustálení bylo provedeno 20minutové praní v destilované vodě.

Sensitometrické testy byly exponovány na sensitometru FSR-41 časem 1/20 sec. za převodním modrým filtrem.

T a b u l k a 1

	D_{00}	D_{max}	ΔD	$S_{0,1}$	$t_{vyvol.}$	$\sigma_{D=0,8 \cdot 10^{-3}}$
polev A	0,05	1,9	0,8	21,3	480 sec.	20,1
polev B	0,04	2,55	0,8	20,9	360 sec.	14,7

D_{00} je vlastní emulzní závoj po odečtení optické hustoty podložky

D_{max} maximální optická hustota vyvolaného materiálu.

ΔD rozdíl optických hustot pro bod 0,1 nad hodnotu D_0 a vzdáleností 1,3 log. expozic. Normovaná hustota strmosti.

$S_{0,1}$ hodnota citlivosti ve $^{\circ}$ ČSN

$\sigma_D = 0,8 \cdot 10^{-3}$ hodnota zrnitosti (fluktuace denzit) získaná na granulometru VÚZORT. Pro optickou hustotu $D = 0,8$.

$t_{vyvol.}$ čas potřebný k dosažení hodnoty $\Delta D = 0,8$ pro daný typ vyvolávání.

P ř í k l a d 2

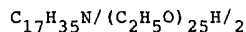
Obě halogenstříbrné disperze byly připraveny shodně jako v příkladu 1. Další přísady tj. spektrální sensibilizátory IV, V, VI, povrchově aktivní látky a tvrdidlo odpovídají množství uvedených v příkladu 1. pro polevy A a B. Polevy A i B byly realizovány s obsahem 3,2 g Ag/m². Síla ochranné vrstvy byla u všech polevů shodná.

T a b u l k a 2

	Ag/m ²	D_{00}	D_{max}	ΔD	$S_{0,1}$	$t_{vyvol.}$	$\sigma_{D=0,8 \cdot 10^{-3}}$
polev A	3,8	0,05	1,9	0,8	21,3	480 sec	20,1
polev B	3,8	0,04	2,55	0,8	20,9	360 sec	14,7
polev C	3,2	0,04	2,05	0,8	20,5	390 sec	14,5

P ř í k l a d 3

Obě halogenstříbrné disperze byly připraveny analogicky k příkladu 1. Polev A byl realizován dle příkladu 1. Polev C byl připraven shodně jako polev C, mimo ostatních přísad byl přidán pro všechny polevy kondenzát stearylaminu s polyetylenoxidem s počtem OE skupin $n = 25$ o složení



v množství 20 mg/100 g směsné disperze. Složení ochranné vrstvy a síla jejího polevu byla shodná pro všechny tři polevy.

T a b u l k a 3

uvádí naměřené senzimetrické hodnoty pro zpracování dle příkladu 1.

	Ag/m ²	D ₀₀	D _{max}	Δ D	S _{0,1}	t _{vyvol.}	σ _{D=0,8.10⁻³}
polev A	3,8	0,05	1,9	0,8	21,3	480 sec	20,1
polev C	3,2	0,04	2,05	0,8	20,5	390 sec	1 14,5
polev D	3,2	0,05	2,1	0,8	21,5	360 sec	14,5

P ř í k l a d 4

Obě základní směsné halogenstříbrné disperze I a a I b byly připraveny analogicky jako v příkladu 1. Po ukončení chemické sensibilizace obou disperzí byly základní disperze míchány v poměru:

polev D je realizován dle příkladu 3D
 polev E disperze I a:disperzi I b 0,25:1
 polev F disperze I a:disperzi I b 0,2:1

Přísady, tj. spektrální sensibilizátory IV, V, VI, smáčedla a tvrdidlo a aktivátor vyvolávání Genamin S - 250, u všech třech polevů byly shodné.

Polev ochranné vrstvy a její složení byl u všech třech polevů shodný, obsah Ag na plochu činil 3,2 g/m². Zpracování sensitometrických testů je analogické jako v příkladu 1. Následující tabulka uvádí naměřené sensitometrické hodnoty.

T a b u l k a 4

	Ag/m ²	D ₀₀	D _{max}	Δ D	S _{0,1}	t _{vyvol.}	σ _{D=0,8.10⁻³}
polev D	3,2	0,05	2,1	0,8	21,5	360 sec	15,4
polev E	3,2	0,05	2,01	0,8	21,5	390 sec	16,3
polev F	3,2	0,05	1,94	0,8	21,8	410 sec	17,1

P ř í k l a d 5

Obě základní směsné halogenstříbrné disperze I a a I b byly připraveny shodně s příkladem 1. Ve srážení bylo použito místo inertní želatinového množství N-fenylkarbamoyl derivátu želatiny a po ukončeném srážení, po dosažení potřebné velikosti mikrokryystalu, bylo pH disperzí upraveno u disperze I a na pH = 3,5 u disperze I b na pH = 4,0. Tím došlo k flokulaci halogenstříbrných mikrokryсталů, které byly promyty destilovanou vodou a redispergovány do želatiny. Po dispergaci byla upravena hodnota pBr u obou disperzí jako v příkladu 1. Chemická sensibilizace, stabilizace a ostatní přísady po přepočtu na obsah Ag na 1 kg disperze s příkladem 1. Obsah stříbra u obou disperzí byl upraven na hodnotu 60 g/kg. Obsah pojiva činil 6 %. Polevy byly realizovány takto:

polev G disperze I a:disperzi I b 0,00:1
 polev H disperze I a:disperzi I b 0,2:1
 polev CH disperze I a:disperzi I b 0,33:1

Polev ochranné vrstvy a její složení byl u všech tří polevů shodný, obsah Ag na plochu činil 3,3 g Ag/m². Zpracování sensitometrických testů bylo analogické jako v příkladu 1. Následující tabulka uvádí naměřené sensitometrické hodnoty.

T a b u l k a 5

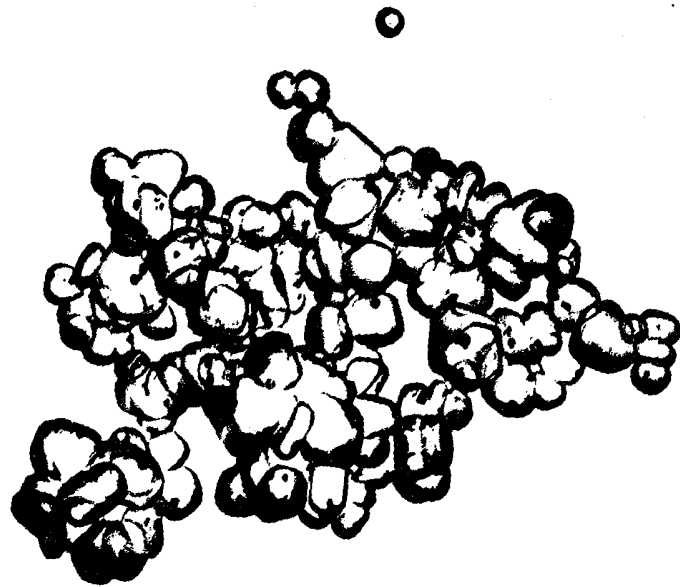
	Ag/m ²	D _{oo}	D _{max}	Δ D	S _{0,1}	t _{vyvol.}	σ _D =0,8.10 ⁻³
polev G	3,3	0,04	1,70	0,8	480 sec	21,8	17,9
polev H	3,3	0,04	2,08	0,8	370 sec	21,4	16,2
polev CH	3,3	0,03	2,17	0,8	340 sec	21,0	16,0

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy vysocecitlivých halogenstříbrných fotografických disperzí pro fotografické negativní materiály se zlepšenými sensitometrickými vlastnostmi o citlivosti 17 až 24° ČSN vyznačený tím, že se připraví směsná halogenstříbrná disperze o obsahu 5 až 50 mol % chloridu, 42 až 95 mol % bromidu a 1 až 8 mol % jodidu stříbrného o velikosti primárního zrna směsného halogenidu $\bar{d} = 0,15 - 0,45 \mu\text{m}$ s koeficientem variace 3 až 30 %, s výhodou 5 až 15 %, a uvedená disperze se míchá v poměru 0,1 až 2:1, s výhodou 0,15 až 0,4:1, s vysocecitlivou disperzí na bázi bromid-jodid stříbrný s obsahem 99 až 90 mol % bromidu a 1 až 10 mol % jodidu, která má střední velikost poměru primárního zrna $\bar{d} = 0,5 - 0,8 \mu\text{m}$ s koeficientem variace 10 až 50 %, s výhodou 17 až 30 %.

4 výkresy

251613



obr. 1

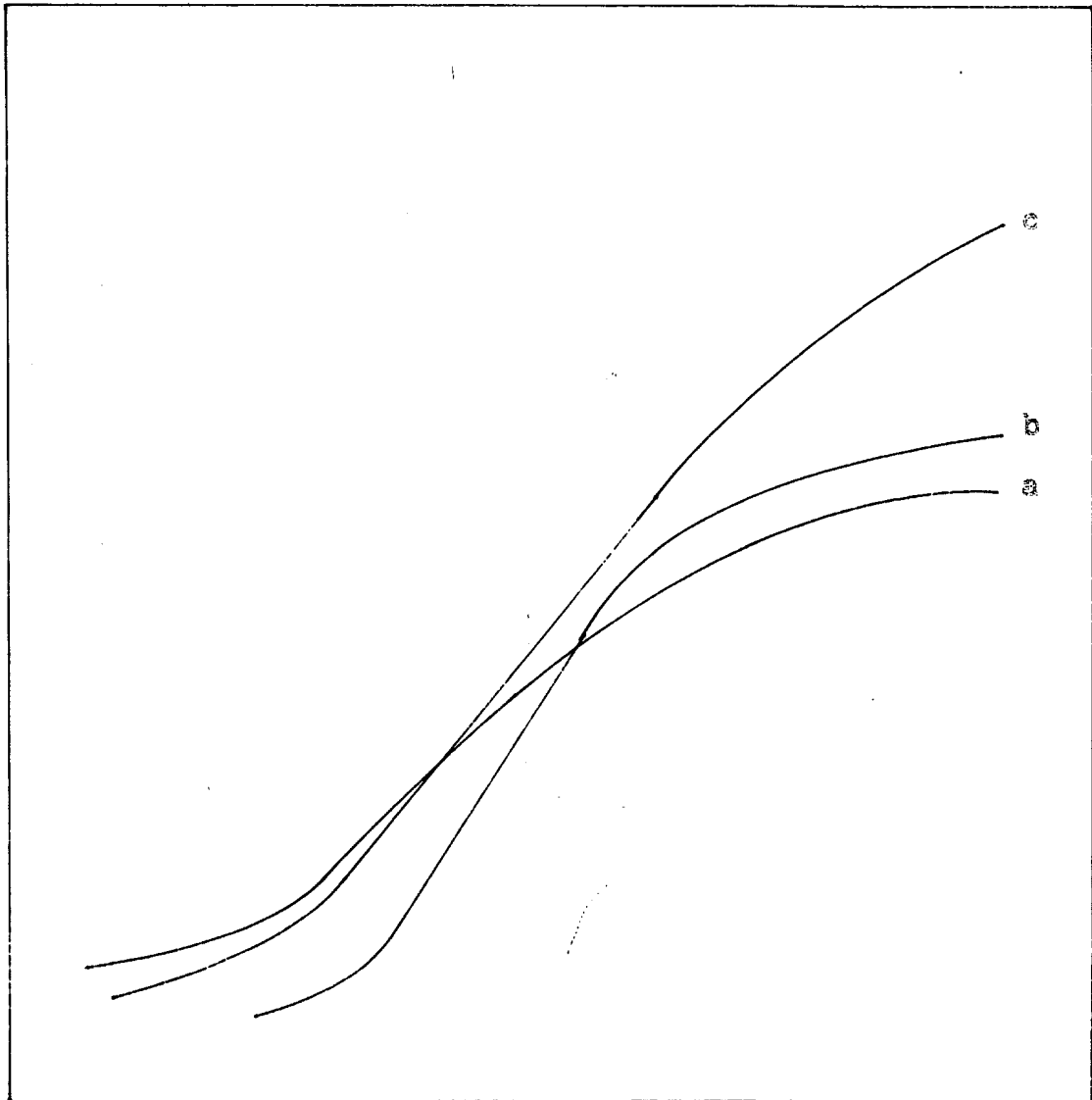


obr. 2

251613

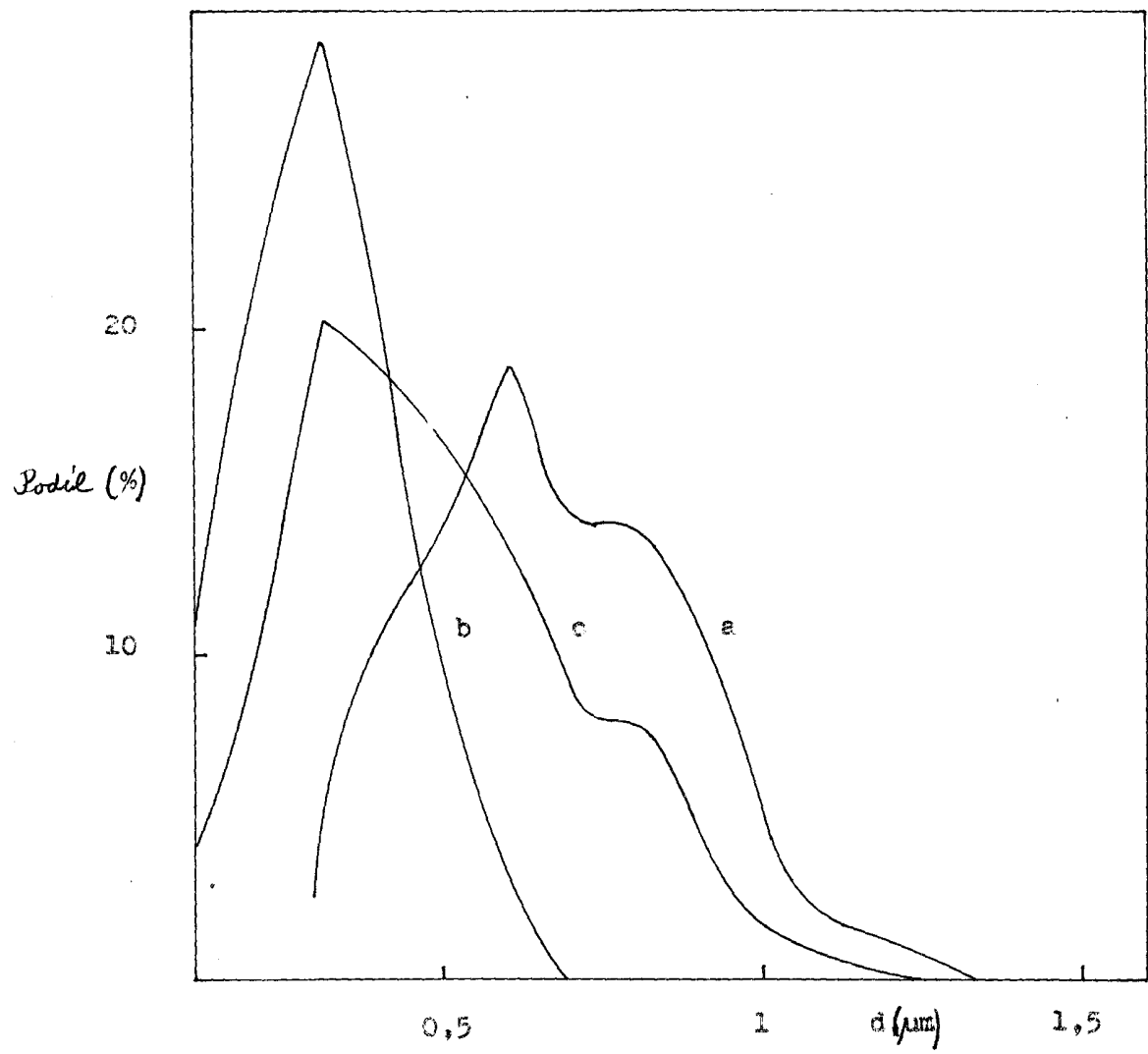
Obr. 3

D



$\log E$

251613



251613

