



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

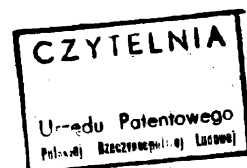
Zgłoszono: 16.02.79 (P. 213480)

Pierwszeństwo: 16.02.78 dla zastrz. 1—20  
25.05.78 dla zastrz. 21—39  
Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 03.12.79

Opis patentowy opublikowano: 30.03.1984

Int. Cl.<sup>8</sup> G03C 1/02



Twórca wynalazku \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Ciba-Geigy AG., Bazylea (Szwajcaria)

### Sposób wytwarzania fotograficznych emulsji chlorowcosrebrowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania fotograficznych emulsji chlorowcosrebrowych typu zawiesziny kryształów bliźniaczych.

Fotograficzną emulsję chlorowcosrebrową nazywa się zawieszinę kryształów halogenku srebra w środowisku rozpraszającym, jakim zazwyczaj jest żelatyna.

Właściwości fotograficznych emulsji są wybitnie uzależnione od szeregu etapów stosowanych w procesie wytwarzania tych emulsji, to jest od sposobu prowadzenia tych etapów jak i ich kolejności oraz ilości. Tak więc zazwyczaj proces wytwarzania takich emulsji obejmuje: etap wstępnego wytrącania (zarodnikowania) mikroskopijnych kryształów halogenku srebra, przeprowadzany na ogół przez zmieszanie roztworu soli srebra z roztworem rozpuszczalnej w wodzie soli halogenku; wzrost wielkości kryształów przez następne dodanie roztworów reagentów; przemywanie emulsji w celu usunięcia rozpuszczalnych w wodzie soli wytworzonych jako produkt uboczny reakcji podwójnego rozkładu przeprowadzonej w uprzednim etapie wytrącania oraz uczulenie w celu zwiększenia wewnętrznej czułości wytworzonej emulsji przez poddanie jej obróbce chemicznymi czynnikami uczulającymi, takimi jak siarka i sole srebra, a w szeregu przypadków przez optyczne uczulenie barwnikami.

Etapy procesu wytwarzania emulsji można przeprowadzać w precyzyjnie określonych różnych warunkach umożliwiających otrzymanie emulsji o żądanych właściwościach fotograficznych. Tak więc etapy procesu wytrącania można dostosować do regulacji średnich wymiarów kryształów halogenku srebra (których wielkość w ogólności determi-

2

nuje czułość fotograficznych emulsji), rozrzutu w zakresie wielkości tych kryształów (wpływającego na fotograficzną kontrastowość), kształtu i pokroju kryształów (postaci kryształów), łącznie z zewnętrzną płaszczyzną sieci krystalicznej oraz ilości tych bliźniaczych kryształów i składu mieszaniny halogenków występujących w kryształach, szczególnie korzystne jest kontrolowanie jednolitości rozkładu halogenków w populacji kryształów i układu profili każdego z kryształów.

10 Kształt i wewnętrzna struktura kryształów wywiera również ważny wpływ na fotograficzne właściwości emulsji.

W wielu zastosowaniach faworyzowane są zwłaszcza bliźniacze kryształy halogenku srebra ze względu na ich wysoką czułość fotograficzną i siłę krycia (stosunek gęstości po wywołaniu do ciężaru wagowego srebra).

15 Wynalazek obejmuje zwłaszcza te sposoby, które prowadzą do uzyskania kryształów halogenku srebra o szczególnej postaci i pokroju. Jednakże stwierdzono, że dla uzyskania kryształów o wybranej postaci i pokroju konieczne jest również wprowadzenie pewnych ograniczeń odnośnie mieszaniny halogenków. Dokładniej określając, wynalazek dotyczy ulepszanego sposobu wytwarzania emulsji bromo-jodo-srebrowych, chloro-jodo-srebrowych lub emulsji bromo-chloro-jodo-srebrowych typu bliźniaczych kryształów przy kontrolowanej inkorporacji jodku srebra do kryształów halogenku srebra w czasie procesu wzrostu kryształów (procesu dojrzewania emulsji).

20 Poprawę właściwości fotograficznych można często zaobserwować wówczas gdy w procesie wytrącania srebra 30 zastosuje się mieszaninę rozpuszczalnych w wodzie halo-

genków, np. w wyniku procesu prowadzonego przy dodawaniu wodnego roztworu azotanu srebra metodą jednostrumieniowego wprowadzania do roztworu zawierającego niewielką ilość żelatyny i mieszaniny rozpuszczalnych halogenków.

Jedną z zalet takiego jednostrumieniowego sposobu wtryskiwania jednoskładnikowego roztworu w porównaniu z dwustrumieniowym wprowadzeniem składników, tj. np. równoczesnego wprowadzenia wodnego roztworu azotanu srebra z roztworem rozpuszczalnych soli halogenków do mechanicznie mieszanego roztworu żelatyny jest to, że wytworzone kryształy emulsji stanowią w przeważającej ilości bliźniacze kryształy ośmiościenne, jeśli wytwarzanie zarodników tych kryształów było przeprowadzone przy nadmiarze jonów halogenku. Występuje to zwłaszcza przy stratach bromojodowych.

Opis bliźniaczych kryształów podany jest w „An Introduction to crystallography” wydanie 3, Longmen (1966) str. 162—165, oraz w „The crystalline state” przez F. C. Phillipsa na stronach 162—165 i przez P. Gay’a, Oliver’a i Boyd’a (1972) str. 328—338. Wadą takiego jednostrumieniowego dodawania składników jest to, że wytworzone zbliźniaczone kryształy niezmiennie charakteryzują się stosunkowo szerokim zakresem wymiarów uziarnienia.

Kryształy halogenku srebra o płaskim lub tabliczkowym kształcie wykazują po procesie wywołania nadzwyczaj dobrą zdolność krycia tak, że srebro zostaje doskonale wykorzystane w porównaniu z kryształami halogenku srebra o innych kształtach np. kryształów sześciennych.

Wiele spośród bliźniaczych kryształów ośmiościennych jest tego typu, zwłaszcza jeśli kryształ posiada więcej niż jedną płaszczyznę zbliźniaczenia, a płaszczyzny zbliźniaczenia są równoległe. Przedstawiona na rysunku fig. 1 ilustruje wygląd kryształów halogenku srebra typu bliźniaczych tabliczek. Szczególnym celem wynalazku jest uzyskanie emulsji zawierających większe ilości bliźniaczych kryształów o równoległych płaszczyznach zbliźniaczenia.

Dalszym celem ulepszenia przemysłowego sposobu wytwarzania emulsji fotograficznej jest zwiększenie kontrastowości wytwarzanych materiałów fotograficznych, to jest uzyskanie materiałów fotograficznych o właściwościach pożądanych w zastosowaniu dla grafiki i radiografii. Można to osiągnąć częściowo w wyniku obniżenia zakresu od-rzutu uziarnienia, jak np. opisano w opisie patentowym Wielkiej Brytanii nr 1469480, a częściowo przez utrzymanie warunków zapewniających uzyskanie emulsji, w której zawartość jodków i rozrzut uziarnienia jodków różnych kryształów halogenków srebra będą wielkościami bardziej do siebie zbliżonymi.

Wiadomo jest, że stężenie dodawanego roztworu soli rozpuszczalnego jodku w różnych procesach wytwarzania emulsji wywiera wpływ na czułość i uziarnienie emulsji (Research Discs nr 13452 (1975)). Tak więc stosowanie fotograficznych emulsji, zawierających bliźniacze kryształy do wytworzenia materiałów fotograficznych o zwiększonej czułości i kontrastowości jest utrudnione wadami konwencjonalnych metod wytwarzania emulsji, zwłaszcza nieopanowanie procesu inkorporacji jodku do kryształów.

Zgodnie z wynalazkiem sposób wytwarzania emulsji halogenku srebra typu bliźniaczych kryształów przez strącanie kryształów halogenku srebra z roztworu azotanu srebra w koloidalnym środowisku obejmuje kolejne etapy, przy czym w etapie pierwszym miesza się w koloidalnym środowisku dyspersyjnym wodny roztwór soli srebra

i jodku metalu alkalicznego lub jodku amonu, w stałej temperaturze, korzystnie 65°C, po czym wytworzoną emulsję kryształów halogenku srebra zawierających co najmniej 90% molowych jodku i charakteryzujących się w przeważającej większości heksagonalną siecią krystaliczną miesza się w etapie drugim z wodnym roztworem soli srebra i wodnym roztworem bromku lub chlorku metalu alkalicznego lub amonu lub mieszaniną tych składników, korzystnie w temperaturze 65°C, przy utrzymaniu stałej wartości pAg i takiej określonej uprzednio szybkości dodawania tych roztworów, która zapewnia uformowanie w tym etapie głównie kryształów bliźniaczych halogenku srebra zawierających jodek i dodany halogenek lub dodane halogenki i ewentualnie w etapie trzecim dodaje się do koloidalnej zawiesiny następne ilości wodnego roztworu soli srebra i dalsze ilości halogenku metalu alkalicznego lub halogenku amonu i prowadzi dalszy wzrost kryształów i wytworzone rozpuszczalne w wodzie sole ewentualnie wyodrębnia się i chemicznie uczula emulsję.

W sposobie według wynalazku najpierw wytwarzane są kryształy o wysokiej zawartości jodku. Kryształy halogenku srebra zawierające duże ilości jodku, to jest od 90 do 100% molowych jodku, są w przeważającej większości krystalicznej o heksagonalnej sieci krystalicznej.

Techniki wytwarzania jodku srebra mającego w przeważającej większości postać kryształów heksagonalnych są dobrze znane i opisane np. przez B. L. Byerley’a i H. Hirsche w J. Phot. Sci. tom 18 str. 53 (1970). Takie kryształy mają postać heksagonalnych piramid lub podwójnych piramid. Kryształy tych ostrosłupów mają płaszczyznę łupliwości o płaszczyznach sieciowych (001). Kryształy jodku srebra o strukturze heksagonalnej sieci uwidacznia przedstawiona na rysunku fig. 2.

Natomiast kryształy halogenków srebra zawierające mniejsze ilości jodku (np. do około 45% molowych jodku) mają w przeważającej większości strukturę o sieci płasko-centrycznej i są kryształami o postaci ośmiościanu [o zewnętrznej postaci obejmującej płaszczyzny sieciowe (111)].

Wiadomo jest, że kształty tych kryształów mogą ulegać modyfikacji w wyniku zbliźniaczenia tak, że bliźniacze kryształy o płaszczyznach mających strukturę centrycznej sieci sześcienną mogą ulegać zdeformowaniu do płytek trójkątnych lub heksagonalnych, przy czym postać ta jest zależna od ilości i geometrii utworzonych płaszczyzn zbliźniaczenia.

W sposobie według wynalazku, w etapie drugim wodne roztwory soli srebra i bromku lub chlorku metalu alkalicznego lub amonu (lub mieszaniny tych składników) dodaje się do środowiska dyspersyjnego zawierającego kryształy jodku srebra charakteryzujące się w przeważającej większości strukturą heksagonalną, przy czym wytrąca się bromek srebra albo chlorek lub chlorobromek. Jednak ogólny proces rośnięcia kryształów jodku srebra o takiej strukturze jest trudny, a dodane zarodniki halogenku srebra tworzą bardzo małe kryształy o płaskocentrycznej sześcienną sieci jeśli zawartość jodku w tych kryształach jest bardzo mała. Przy przeprowadzaniu tego etapu utworzone uprzednio kryształy jodku srebra zostają rozpuszczone i jodek zostaje wbudowany do rosnących kryształów o płasko centrycznej sieci sześcienną. Elektronowe fotomikrografy wykazują, że w etapie drugim, gdy nie zachodzi okólny wzrost kryształów jodku srebra, to kryształy halogenku o płasko centrycznej sieci przestrzennej dodane w etapie drugim ukształtują się i rosną epitaksjalnie na płaszczyznach podstawowych kryształów jodku srebra wytwor-

rzonych w etapie pierwszym. Epitaksjalny wzrost jest możliwy między płaszczyzną (0001) Ag I i płaszczyznami (111) AgBr lub AgCl, ponieważ obie są homojonowymi płaszczyznami sieci heksagonalnej o zwartym rozmieszczeniu atomów.

W badaniach przeprowadzonych przy użyciu mikroskopu elektronowego stwierdzono, że wzrastające epitaksjalnie kryształy są w wysokim stopniu zbliżnione (rozpoznano na podstawie zaobserwowania równoległych prążków charakterystycznych dla różnych płaszczyzn zbliżnienia), przy przyłączaniu się do macierzystego kryształu jodku srebra.

Przypuszcza się, że proces tworzenia się bliźniaczych kryształów jest dopingowany ciągłym dostarczaniem jonów jodku do rosnącej (płasko-centryczno-sześcienniej) fazy albo przez dyfuzję masy poprzez dyspersyjne środowisko lub przez anionową dyfuzję poprzez węzły sieci kryształu. Na ogół na pojedynczej płaszczyźnie podstawy heksagonalnej piramidy kryształu jodku srebra formuje się jeden bliźniaczy kryształ (fcc) i bliźniacze kryształy formują się na każdej z dwóch podstawowych płaszczyzn podwójnej, heksagonalnej piramidy kryształu jodku srebra.

Podana na rysunku fig. 3a ilustruje wygląd heksagonalnej piramidy kryształu jodku srebra, fig. 3b wygląd podwójnej heksagonalnej piramidy kryształu jodku srebra. W miarę dalszego prowadzenia procesu wytrącania halogenku srebra i obniżenia się całkowitej ilości jodku w odniesieniu do całkowitej ilości halogenku w zawiesinie poniżej 30–40% molowych jodku, dominującym staje się proces rozpuszczania się pierwotnie utworzonych kryształów jodku i formowania się kryształów o „ciężkim” kształcie przedstawionych na rysunku fig. 4.

Fig. 4 ilustruje wygląd bliźniaczego kryształu o płasko-centrycznej sieci sześcienniej uformowanego na heksagonalnej piramidzie kryształu jodku srebra (fig. 4a) oraz dwa bliźniacze kryształy o płasko-centrycznej sieci sześcienniej, z których każdy uformowany jest na podstawowej płaszczyźnie heksagonalnej dwupiramidy, powstałej w wyniku odcięcia obu wierzchołków kryształu jodku srebra.

W etapie drugim następuje wzrost wielkości bliźniaczych kryształów o płasko-centrycznej sieci sześcienniej i zmniejszanie się wielkości kryształów jodku. Ten etap ilustruje fig. 5. W końcu następuje tu rozerwanie wiązań pomiędzy dwoma bliźniaczymi kryształami jodku srebra i kryształy te zostają rozdzielone. Resztki jodku srebra mogą albo pozostać na bliźniaczych płasko-centrycznych sześciennych kryształach lub pozostałości te mogą rozpuścić się.

Przedstawiona na rysunku fig. 6 ukazuje elektronową fotomikrografię „ciężkich” kryształów, uprzednio zilustrowanych fig. 4(b), w procesie rekrytalizacji.

Zbliźniaczone kryształy przedstawione na rysunku fig. 5 są formowane przy dokładnej regulacji szybkości dodawania wodnych roztworów soli srebra i bromku lub chlorku metalu alkalicznego lub bromku albo chlorku amonu (lub ich mieszaniny). Tak więc w sposobie według wynalazku staje się zbędne prowadzenie procesu dojrzewania ostwaldowskiego.

W sposobie według wynalazku jony jodku są dostarczane w etapie drugim zwanym w niniejszym opisie etapem rekrytalizacji, przez dalsze rozpuszczanie kryształów jodku srebra dla zapewnienia równowagi stężenia zgodnie z równaniem:  $[Ag^+][J^-] = K$ , w którym  $[Ag^+]$  i  $[J^-]$  oznaczają odpowiednio aktywności (stężenia w rozcieńczonym roztworze) jonów srebra i jodku, a  $K$  oznacza stałą ( $K$  oznacza stałą rozpuszczalności produktu).

Jak uprzednio stwierdzono wbudowywanie jodku do rosnących kryształów, przebiegające w etapie drugim zachęca do powstawania płaszczyzn ośmiościanu, a zwłaszcza powstawania zmiekkających uszkodzeń znanych jako płaszczyzny zbliżnienia. Poza tym, zgodnie z jednym z aspektów sposobu według wynalazku następuje zwłaszcza faworyzowanie wytwarzania kryształów o dwóch płaszczyznach zbliżnienia. Takie kryształy otrzymuje się w wyniku modyfikacji kryształów tak, że szereg spośród wytworzonych kryształów stanowią bliźniacze kryształy typu tabliczkowego jak ilustruje fig. 1.

Wiadomo jest, że nie jest możliwe wytworzenie płaszczyzn zbliżniaczonych jeśli zewnętrzne płaszczyzny kryształu są płaszczyznami sieci sześcienniej (100) Berry i Skilman Photographic Science and Engineering 6, str. 159 (1962), ale jest to możliwe tylko wówczas gdy zewnętrzne płaszczyzny obejmują co najmniej część płaszczyzn sieci ośmiościanu (111). Tak więc wprowadzenie jodku do etapu rekrytalizacji wywiera efekt zachęcający do tworzenia się kryształów bliźniaczych i nawet w takich warunkach gdy kryształy wcale nie zawierają jodku przebiega normalne tworzenie się zewnętrznych krawędzi sześciennych.

W etapie drugim kiedy w wyniku wytrącania się zostają usuwane z roztworu jony jodku, jony te są natychmiast zastępowane nowymi jonami w wyniku następującego procesu rozpuszczania się kryształów jodku srebra tak, że zależnie od szybkości dodawania roztworów srebra i halogenków kryształy jodku srebra zasadniczo ulegają rozpuszczeniu pod koniec procesu strącania lub rekrytalizacji etapu drugiego. Jednakże możliwe jest, że pod koniec etapu drugiego kiedy zostaną wydzielone kryształy epitaksjalne niektóre z bliźniaczych mieszanych kryształów halogenku mogą zawierać osadzone na nich małe ilości nierozpuszczalnego jodku srebra.

Jednakże kryształy halogenku srebra emulacji fotograficznych wytworzonych sposobem według wynalazku mogą być w przeważającej ilości pożądanymi kryształami typu bliźniaczych tabliczek jeśli etap wzrostu (etap drugi) prowadzony jest w warunkach faworyzujących postać ośmiościanu i zazwyczaj w podanych warunkach ponad 50% wagowych lub liczby kryształów halogenku srebra stanowią kryształy o tej właśnie postaci.

Korzystnie etap rekrytalizacji (etap drugi), w którym wytwarzane są zarodniki bliźniaczych kryształów prowadzi się przez dodawanie wodnych trzy- pięcio- molarnych roztworów azotanu srebra i bromku amonu lub chlorku amonu albo ich mieszaniny do mieszanej zawiesiny jodku srebra w roztworze żelatyny, w ustalonej temperaturze i wartości pH utrzymywanej w zakresie 5,0 do 11,0, a zwłaszcza w zakresie 6,0–10,0. Stała temperatura, w której prowadzona jest reakcja może być wybrana z szerokiego zakresu temperatur np. od 35 do 90°C. Bardzo dogodnie jest utrzymywanie w tym etapie stałej szybkości dodawania roztworu azotanu srebra przy ewentualnym prowadzeniu koniecznej regulacji szybkości dodawania roztworu halogenku. Jednakże jak stwierdzono szybkość dodawania wodnych roztworów w etapie drugim musi być tak regulowana, aby kryształy halogenku srebra uformowane w końcowej fazie tego etapu były w przeważającej ilości kryształami bliźniaczymi.

Jest oczywiste, że etapy pierwszy i drugi nie muszą być prowadzone w bezpośredniej kolejności. Na przykład koloidalną zawiesinę jodku srebra można wytworzyć najpierw i przechować. Jeśli potrzebne są zupełnie małe kryształy halogenku srebra, to etap trzeci nie jest konieczny.

Jednakże etap trzeci stosowany jest szczególnie przy wytwarzaniu emulsji jednorodnych bliźniaczych kryształów halogenków srebra jak niżej opisano.

W etapie pierwszym korzystnie formowane są czyste kryształy jodku srebra, ale kryształy jodku srebra mogą zawierać do 10% molowych innych halogenków (chlorków lub bromków), zachowując jeszcze swoją heksagonalną postać. Tak więc jest zrozumiałe, że określenie kryształy jodku srebra obejmuje kryształy zawierające do 10% molowych innych halogenków. Jest oczywiste, że niewielką część wytworzonych kryształów (to jest do 10% wagowych ilości kryształów) w etapie pierwszym mogą stanowić kryształy o płasko-centrycznej sieci sześciennej nie wywierające istotnego wpływu na przebieg procesu zgodnie z wynalazkiem.

W etapie drugim korzystnie nie wprowadza się do roztworu halogenku żądanej dodatkowej ilości jodku ale nie wyklucza się dodania go w małej ilości (np. do 10% molowych halogenku wprowadzanego w tym etapie może stanowić jodek).

Korzystne jest, aby średnia wielkości liniowej kryształów jodku srebra wytworzonych w etapie pierwszym mieściła się w granicy 0,05—5,0 mikrona, a zwłaszcza 0,1—0,4 mikrona.

Zawartość jodku srebra w środowisku dyspersyjnym w momencie rozpoczynania etapu drugiego, korzystnie powinna odpowiadać 0,05—2,0 mola/litr, a zwłaszcza 0,10—1,0 mola/litr.

Szczególny sposób wykonania wynalazku polega na tym, że w celu wytworzenia w etapie drugim populacji kryształów o najwyższej jednorodności odpowiednich do wytwarzania emulsji o jednakowej wielkości kryształów należy określić doświadczalnie szybkość wprowadzania roztworów halogenku srebra w etapie drugim. Optymalne szybkości przepływu strumienia zależą w tym przypadku od rodzaju halogenku i od zależności szybkości wzrostu kryształów od ilości kryształów w wodnej zawieszce, zmniejszania się wymiarów kryształów jodku srebra, utrzymania pH w wyżej podanym zakresie, jak i temperatury. Na przykład wytwarzanie emulsji chlorojodosrebrowych lub bromochlorojodosrebrowych wymaga zwiększenia szybkości dodawania składników niż przy wytwarzaniu równoważnych im emulsji bromojodosrebrowych.

Korzystne jest aby objętości dodanego w procesie rekrytalizacji (w etapie drugim) azotanu srebra i halogenków amonu lub metalu alkalicznego były takie, aby ogólna ilość dodanego jodku srebra wynosiła 0,01—20% molowych ogólnej ilości halogenku srebra zawartej w końcowej emulsji. Ustalenie odpowiedniej szybkości wyprowadzania strumienia roztworu przeprowadza się aż do zasadniczo całkowitego zakończenia rozpuszczania się jodku srebra określając okres czasu, w którym zostanie wprowadzona ilość azotanu srebra równoważna 1—3 równoważnikom jodku srebra. Optymalną szybkość można więc wydedukować z elektronowych fotomikrografii robionych w różnych okresach rekrytalizacji, w miarę jak oznaczany kształt kryształów jodku srebra pozwala na odróżnienie ich od kryształów halogenku srebra o normalnej płaskocentrycznej sieci sześciennej.

Z uprzednio podanej dyskusji mechanizmu procesu według wynalazku jest widoczne, że elektronowe fotomikrografie próbek emulsji ekstrahowanych w etapie drugim w czasie eksperymentalnego wytwarzania emulsji przy zmiennych szybkościach wprowadzanego strumienia roz-

tworów mogą stanowić inny dodatkowy wskaźnik dla określenia optymalnej szybkości.

Szczególną cechą sposobu według wynalazku jest to, że szybkość wprowadzania roztworów w etapie drugim powinna być tak uregulowana aby uformowane w tym etapie kryształy halogenku srebra były w przeważającej ilości kryształami typu bliźniaczego i aby nie powstawały tu zasadniczo żadne nowe niezbliniaczone kryształy.

Korzystnie powinny być dobrane takie szybkości dodawania roztworów aby istniejąca już bliźniacza populacja kryształów nie ulegała procesowi ostwaldowskiego dojrzewania. Uprzednie eksperymentalne określenie szybkości jest konieczne dla upewnienia się, że można stosować optymalny zakres szybkości wprowadzania strumienia jak podany w opisie patentowym Wielkiej Brytanii nr 1469480.

Nadmiernie mała szybkość wprowadzania roztworów w etapie drugim powoduje niezakończenie procesu rekrytalizacji kryształów jodku srebra uformowanych w etapie pierwszym i nadmierne rozszerzenie składu ziarnowego wytworzonych bliźniaczych kryształów, w wyniku ostwaldowskiego dojrzewania.

Nadmiernie duża szybkość wprowadzania roztworów w etapie drugim może doprowadzić do zasadniczego przekształcenia zarodników niezbliniaczonych kryształów, co można łatwo wykryć ze względu na ich charakterystyczną postać regularnych sześciątów lub ośmiościanów. W tym przypadku tylko część otrzymanych w wyniku tego procesu kryształów jest uformowana pod bezpośrednim wpływem jodku srebra, co doprowadza w szerokim zakresie do wprowadzenia jodku do kryształów i uzyskania w końcu emulsji o dwumodalnym składzie ziarnowym. Te dwa efekty mogą spowodować zanik kontrastowości wytworzonej emulsji. Populację bardziej jednolitych pod względem kształtu i rozmiaru bliźniaczych kryształów otrzymuje się w wyniku odpowiedniego wyboru szybkości dodawania roztworów w etapie drugim.

W celu zwiększenia szybkości dodawania roztworów wodnych w etapie drugim przy zapewnieniu, że kryształy otrzymane pod koniec etapu drugiego będą w przeważającej ilości kryształami typu bliźniaczego, korzystnie zaleca się wprowadzanie w etapie pierwszym i drugim małych ilości halogenków metali alkalicznych o średnicach różniących się znacznie od średnic kationów normalnie stosowanych soli potasu, sodu lub amonu. Tak więc optymalną szybkość dodawania roztworów w etapie drugim można znacznie zwiększyć przez wprowadzenie w etapie pierwszym, podczas wytwarzania kryształów jodku srebra, małej ilości halogenku metalu alkalicznego o średnicy mniejszej niż średnica atomu srebra, np. takiego jak litu lub przez wprowadzenie, w czasie etapu rekrytalizacji (etap drugi) małej ilości halogenku metalu alkalicznego o średnicy większej niż średnica atomu srebra, np. takiego jak rubid. Wymiary średnic kationów podaje R. A. Robinson i R. H. Stokes w *Electrolyte solutions* str. 461, 2 wydanie Butterwortha.

Przypuszcza się, że w czasie procesu wytrącania zostają okładowane na odpowiednich płaszczyznach sieci krystalicznej halogenku srebra powodując zwiększenie szybkości przemiany sieci heksagonalnej kryształów utworzonych w etapie pierwszym.

Inne metody zwiększenia epitaksialnego wzrostu (lub szybkości rozpuszczania kryształów jodku srebra) w etapie drugim polegają na prowadzeniu etapu drugiego w obecności środków zwilżających, takich jak kondensaty tlenu polialkilenu lub rozpuszczalników jodku srebra.

Przypuszcza się, że cienki poliaktilenu mogą przyspieszać konwersję jodku srebra w jodobromek srebra lub w jodochlorek przez tworzenie kompleksu z jonami jodku lub wypieranie żelatyny z powierzchni kryształów, które następnie ulegają rekrytalizacji podczas gdy wprowadzanie rozpuszczalnika jodku srebra do środowiska dyspersyjnego dokonywane w czasie prowadzenia etapu drugiego może oddziaływać na przyspieszenie konwersji przez bezpośredni wpływ na rozpuszczalność.

Wysokie stężenie amoniaku jest czynnikiem zachęcającym do tworzenia się kryształów jodobromku srebra o sześciennym kształcie i z tego względu korzystne jest aby etap rekrytalizacji (etap drugi) dla emulsji jodobromosrebranych był prowadzony przy niskim stężeniu amoniaku. I odwrotnie, dla emulsji jodochlorkowych lub chlorkowych odpowiednie jest stosowanie wysokich stężeń amoniaku zachęcających powstawanie postaci ośmiościennych (Berg i wsp. *Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden*, tom 2, str. 640) i dlatego też przy wytwarzaniu emulsji bliźniaczych kryształów jodochlorkosrebranych etap rekrytalizacji (etap drugi), zgodnie z wynalazkiem, powinien być prowadzony korzystnie przy stężeniu amoniaku rzędu 0,5–1 molarnego. Zazwyczaj uzyskuje się takie stężenie dogodnie przez dodanie stosownego roztworu amoniaku do roztworu chlorku metalu alkalicznego lub chlorku amonu. Jednakże bliźniacze sześciennie kryształy emulsji jodochlorkosrebranych można wytworzyć i w obecności amoniaku.

Sposób według wynalazku jest szczególnie odpowiedni dla wytwarzania emulsji bliźniaczych halogenków srebra typu układu koloidalnego zawierającego cząstki o tej samej wielkości. W związku z tym właściwy jest etap trzeci sposobu według wynalazku, podczas którego to etapu dodawane są dalsze ilości roztworów srebra i halogenku metodą dwustrumieniowego wtryskiwania przy kontrolowanej wartości pAg. Korzystnie w czasie tego etapu wprowadza się taką ilość halogenku, aby zawartość jodku w końcowych kryształach wynosiła 1–10% molowych tej ilości jodku jaka, jak stwierdzono, powinna być zawarta w najbardziej korzystnych emulsjach o wysokiej czułości.

Sposób wytwarzania emulsji bliźniaczych ośmiościennych kryształów halogenku srebra o jednakowej wielkości cząstek opisany jest w opisie patentowym Wielkiej Brytanii nr 1469480, a kryształy halogenku srebra wytworzone po przeprowadzeniu etapu drugiego zgodnie ze sposobem według wynalazku, mogą być stosowane do zwiększania wymiarów kryształów wytworzonych według sposobu opisanego w powyższym opisie patentowym nr 1469480.

Zgodnie ze szczególną cechą sposobu według wynalazku sposób ten obejmuje wytwarzanie emulsji halogenku srebra o jednakowej wielkości cząstek typu bliźniaczych kryształów prowadzone w etapach 1, 2, 3 oraz ewentualnie 4, jak niżej opisano, a w którym to etapie 3 do bliźniaczych kryształów dodaje się ilości wodnych roztworów azotanu srebra i amoniaku lub halogenku metalu alkalicznego w takiej proporcji, aby nie zachodziło tworzenie się dalszych zarodników krystalizacji, przy czym pAg utrzymuje się na stałym poziomie w zakresie 5–12 oraz stałą temperaturę z zakresu 35–90°C.

Wybór wartości pAg zależy od żądanej postaci kryształów, np. fig. 6 ukazuje bliźniacze sześciennie kryształy uformowane przy wytwarzaniu emulsji w etapie wzrostu (etap 3) prowadzonym przy wartości pAg 6,0.

Układ koloidalny zawierający cząsteczki bliźniaczych

kryształów sześciennych o jednakowej wielkości jak ukazuje fig. 7, charakteryzuje się szczególnie dużą jednorodnością pod względem wielkości kryształów i ilości bliźniaczych tworów. Fig. 8 ilustruje przykład odpowiedniej emulsji wytworzonej przy prowadzeniu etapu wzrostu (etap 3) przy pAg 10, oraz wygląd bliźniaczych kryształów tej emulsji, przedstawiający układ koloidalny, w którym ośmiościennie cząstki mają jednakowe wymiary.

Korzystnie dla wytworzenia emulsji bliźniaczych kryształów ośmiościennych o jednakowej wielkości cząstek etap 3 prowadzi się przy stałym pAg 9–11.

Dla wytworzenia układu koloidalnego o jednakowej wielkości cząstek stanowiących bliźniacze kryształy sześciennie etap 3 korzystnie prowadzi się przy stałym pAg z zakresu 6–9 i stężeniu amoniaku 0–0,5 molarnym. Jest również możliwe wytworzenie bliźniaczych kryształów halogenku srebra o przejściowej postaci czternastościennej przez odpowiednie dobranie warunków stosowania roztworów.

W celu wytworzenia emulsji o jednakowej wielkości cząstek korzystnie w etapie 1 wytwarza się emulsję jodku srebra o jednakowej wielkości cząstek przez wprowadzanie wodnych roztworów soli srebra i jodku metalu alkalicznego lub jodku amonu do roztworu zawierającego ochronne koloidy w stałej temperaturze i danej wartości pAg. Ostateczny rozmiar kryształów jodku srebra korzystnie wynosi 0,05–5,0 mikronów.

Jako roztwór halogenku korzystnie stosuje się sam jodek amonu, ale można stosować do 10% molowych chlorku amonu lub bromku amonu.

W celu zwiększenia szybkości wytwarzania emulsji dodawanie prowadzi się korzystnie w temperaturze co najmniej 60°C przy regulacji wartości pAg roztworu w zakresie 3–5 lub 11–13. Bardziej korzystne jest utrzymywanie wartości pAg w zakresie około  $11,8 \pm 0,3$ . Emulsję jodku srebra tego typu przedstawia fig. 2. Wartość pAg utrzymuje się dogodnie w żądanym zakresie za pomocą urządzenia wyposażonego w odpowiedni układ elektrod i automatyczną regulację szybkości przepływu strumienia roztworu.

Jak już ustalono korzystne wymiary kryształów jodku srebra wytworzonych w etapie 1 wynoszą 0,05–5,0 mikronów. Tak więc otrzymana emulsja jest układem koloidalnym zawierającym cząstki o jednakowej wielkości. Stwierdzono że średnia wielkość kryształów jodku srebra uformowanych w etapie 1 wywiera wpływ na wielkość bliźniaczych kryształów formowanych w etapie drugim.

Jedną z metod zwiększania wymiarów kryształów jodku srebra formowanych w etapie 1 polega na prowadzeniu etapu 1 w obecności rozpuszczalnika jodku srebra.

Rozpuszczalność jodku srebra może być również regulowana za pomocą zmiany temperatury ilości nadmiaru jodku oraz ilości rozpuszczalnika jodku srebra w środowisku dyspersyjnym.

Jest również oczywiste, że skład ziarnowy bliźniaczych kryształów w wytworzonej emulsji zależy również od składu ziarnowego uzyskanego w etapie 1. Tak więc, aczkolwiek dla zastosowań w materiałach wysoko kontrastowych takich jak filmy rentgenowskie korzystne jest aby wytworzone w etapie 1 kryształy jodku srebra były kryształami o jednakowej wielkości cząstek to dla zastosowania w materiałach o niskiej kontrastowości takich jak filmy do kamer filmowych, korzystne jest wytwarzanie emulsji bliźniaczych kryształów halogenku srebra zgodnie ze sposobem według wynalazku w postaci układu polidysper-

syjnego bliźniaczych kryształów, to jest zawierającego cząstki o bardzo szerokim zakresie różnej wielkości wytworzone w etapie 1.

Alternatywnie taki skład ziarnowy o bardzo szerokim rozrzucie wielkości cząstek można uzyskać przez mieszanie monodispersyjnych emulsji jodku srebra o różnych rozmiarach kryształu przed rozpoczęciem etapu 2. Tak więc regulację rozmiarów i składu ziarnowego kryształów jodku srebra wytworzonych w etapach 2 i 3 można przeprowadzić przez dobór warunków prowadzenia etapu 1 prowadzących do uzyskania kryształów jodku srebra o żądanych rozmiarach jak i składzie ziarnowym.

Rozpuszczalne w wodzie sole wytworzone sposobem według wynalazku można wyodrębnić za pomocą wielu znanych metod. Takimi często stosowanymi metodami są koagulacja halogenku srebra i koloidalnego czynnika dyspersyjnego, usunięcie koagulatu z wodnego środowiska, przemycie go i ponowne zdyspergowanie w wodzie.

Kryształy halogenku srebra można poddać chemicznemu uczuleniu w każdym etapie wzrostu, za pomocą wielu znanych metod.

Jednakże stwierdzono, że dla niektórych zastosowań pożyteczne jest chemiczne uczulenie kryształów jodku srebra w etapie 1. Z tego też względu korzystna realizacja wytwarzania sposobem według wynalazku emulsji halogenosrebrowych typu bliźniaczych kryształów obejmuje etapy 1, 2, 3 i 4 jak uprzednio podano oraz chemiczne uczulenie w etapie 1. Uzyskane kryształy halogenku srebra zawierają co najmniej 90% molowych jodku. Stwierdzono, że podczas etapu 2, gdy kryształy te ulegną rozpuszczeniu przy tworzeniu się bliźniaczych kryształów, to produkty chemicznego uczulenia są przenoszone na kryształy bliźniacze wraz z następującą inkorporacją jodku, powodując zwiększenie fotograficznej czułości wytworzonych kryształów.

Znane są cztery metody chemicznego uczulenia emulsji halogenku srebra. Są to uczulenie złotem i innymi szlachetnymi metalami, uczulenie ciężkimi metalami, np. solami bizmutu i ołowiu, uczulenie siarką i innymi tlenowcami oraz uczulenie redukcyjne. W sposobie według wynalazku można stosować każdą z tych metod.

Również można stosować te metody łącznie w tym samym okresie czasu, np. równoczesne uczulanie złotem i siarką. Taki sposób uczulania ilustruje niżej podany przykład wytwarzania emulsji A.

Jako szczególnie użyteczną metodę uczulania kryształów halogenku srebra poleca się uczulanie metalami VIII grupy naturalnego układu pierwiastków. Przykładami odpowiednich związków metali stosowanymi w tej metodzie są wielowartościowe kationy łącznie z dwuwartościowymi kationami (np. ołów), i trójwartościowymi jonami (np. antymon, bizmut, arsen, złoto, iryd i rod) oraz czterowartościowymi jonami (np. osm, iryd i platyna).

Spośród stosowanych typowych związków metali szlachetnych wymienia się takie, jak sześciochloropalladan amonu i potasu, sześciochloroplatynian amonu, potasu lub sześciobromoplatynian sodu, chlorodanian amonu, chlororutenian amonu, chloroirydian amonu i potasu, czterochloroplatynian amonu, potasu oraz czterochloropalladan sodu.

Jako uczulacze z grupy związków złota wymienia się dwucyjanozłocin potasu, tiocyjanozłocin, siarczek złota, selenek złota, chlorozłocin potasu, etylenodwuaminę, chlorek złotawy jak i inne organiczne związki złota, wy-

mienione w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3753721.

Spośród związków stosowanych do redukcyjnego uczulenia wymienia się hydrazynę, tiomocznik oraz sole cynawe. Do wywołania chemicznego uczulenia można stosować oba związki siarkowe, takie jak tiosiarczan i związki selenu jak selenosiarczan.

Jest oczywiste, że bliźniacze kryształy uformowane pod koniec etapu 2 sposobu według wynalazku są kryształami bardzo małymi, które często są zużytkowywane jako zarodniki krystalizacji. Te kryształy mogą rozrastać się do użytecznych rozmiarów w czasie etapu 3. Jednakże, jak stwierdziliśmy, możliwe jest przedłużenie etapu 2 tak, że w końcowej fazie tego etapu można już uzyskać użyteczne kryształy. Tym niemniej w sposobie według wynalazku, etap 2, może być łączony z etapem 3 bez konieczności przerywania dodawania wodnych roztworów.

Jednak zbliźniaczone kryształy uformowane pod koniec etapu 2 są zazwyczaj zarodkami krystalizacji tak, że jodek srebra pochodzący z rozpuszczonych kryształów uformowanych w etapie 1 zawarty jest w tych zarodkach krystalizacji, a po etapie wzrastania kryształów (etap 3) będzie on zawarty również w rdzeniu kryształu. Tak więc po „przeniesieniu” produktów chemicznego uczulenia z chemicznie uczulonych kryształów jodku srebra uformowanych w etapie 1, chemicznie uczulone bliźniacze kryształy uformowane w etapie 2 rosną w etapie 3 prowadzonym korzystnie sposobem według wynalazku i te bliźniacze kryształy stanowią rdzeń kryształów uformowanych po zakończeniu tego etapu 3. Dlatego też, jeśli np. uformowane w etapie 1 kryształy jodku srebra zostają chemicznie uczulone w etapie 1 przez okluzję szlachetnymi metalami, np. rodem, to w czasie prowadzenia etapu 2 rod zostanie okludowany w rosnących zbliźniaczonych kryształach. W ten sposób po zakończeniu etapu 3 rod będzie stanowił część rdzenia ostatecznego kryształu halogenku srebra. Tak więc sposób według wynalazku dostarcza nową metodę chemicznego uczulania rdzeniowego lub rdzeniowo powłokowego emulsji halogenosrebrowych.

Z możliwości takiego chemicznego uczulenia wynikają różne korzyści np. zastosowanie takiego sposobu powoduje, że bliźniacze kryształy zostają uczulone bez występowania rozległego zadymienia pojawiającego się wówczas jeśli chemiczne uczulenie prowadzi się w etapie 2. Tak więc możliwe jest chemiczne uczulanie jodku srebra w takich warunkach, które są nieodpowiednie dla innych halogenków srebra jeśli uczulenie prowadzi się w etapie 2.

Chemiczne uczulenie jodku srebra w etapie 1 może być przeprowadzone w dowolnym momencie etapu 1, np. w momencie rozpoczęcia formowania się kryształów jodku srebra lub po całkowitym już zakończeniu formowania się kryształów jodku srebra w tym etapie.

Chemiczne uczulenie przeprowadza się przez dodanie do reagentów emulsji różnych chemicznych środków uczulających, takich jak wyżej wymienione. Związki te mogą być dodawane sposobem ciągłym w czasie całego etapu 1 lub w dowolnym okresie etapu 1, np. z roztworem wprowadzanych surowców lub ewentualnie proces krystalizacji można wstrzymać, a częściowo rozrosłe kryształy poddać działaniu odpowiednich reagentów, po czym ponownie rozpocząć etap wzrostu kryształów.

Jak uprzednio wspomniano przy wytrącaniu jodku srebra do kryształów jodku srebra można domieszać kilka procentów molowych innych halogenków np. bromku srebra lub chlorku srebra. Celem tego procesu jest polepszenie

wydajności chemicznego uczulenia lub czułości emulsji jodku srebra jak podano przez James'a i Vanselow'a w *Photographie Science and Engineering* 5, 1 (1961).

Spółród wielu czynników stosowanych podczas chemicznego uczulania zaleca się np. dodawanie stabilizatorów w celu skutecznego zakończenia uczulenia (chemicznego wytrawienia) lub prowadzenie uczulenia w obecności osłabiaczy, takich jak kwasy nukleinowe lub cysteina. Dla uzyskania optymalnej charakterystyki można dobrać odpowiednie warunki chemiczne. Na przykład korzystne jest uczulanie siarką i solami złota przy ustalonej wartości pAg, np. 8—9 oraz pH np. 5—7 w podwyższonej temperaturze (50—60°C), a w przypadku uczulania metalami ciężkimi przy stosowaniu np. soli bizmutu lub ołowiu przy stosunkowo niskiej wartości pH, np. 3.

Chemicznie uczulone emulsje jodku srebra, wytworzone w etapie 1, można oddzielić od rozpuszczalnych w wodzie soli lub od nadmiaru czynników uczulających przez flokulację oraz przemywanie przeprowadzane przed rozpoczęciem etapu 2 według dowolnych znanych metod.

Stwierdzono, że wytworzona sposobem według wynalazku nieuczulona emulsja halogenku srebra wykazuje wysoką czułość wewnętrzną w porównaniu z emulsjami niezbliźniaczonych kryształów halogenku srebra, jak i wysoką siłę krycia i kontrastowość i jest odpowiednia jako bezpośredni materiał pozytywow.

Skuteczność wewnętrznego uczulenia emulsji można zwiększyć przez dodanie jednego lub kilku reagentów powszechnie stosowanych dla emulsji negatywowych. W szczególności można to osiągnąć przez optyczne uczulenie tych emulsji barwnikami ogólnie stosowanymi dla powierzchniowego uczulania emulsji negatywowych o podobnej jakości, ponieważ utajony obraz nie podlega desensybilizacji wywołanej przez barwniki.

Obraz utajony powstając w wyniku naświetlenia uczulonych wewnątrznie emulsji można wywołać za pomocą dowolnej techniki stosowanej dla utajonych obrazów. Zazwyczaj stosuje się tu standardowy wywołacz z dodatkiem pewnych ilości albo wolnego jodku albo rozpuszczalnika halogenku srebra, takiego jak tiosiarczan metalu alkalicznego. Ewentualnie, przed wywołaniem, można powierzchnię rozjaśnić za pomocą czynników utleniających w celu usunięcia powierzchniowego obrazu (*Sutherns J. Phot. Sci.* 9, 217 (1961)).

Jeśli otoczka warstwy halogenku srebra jest cienka (rzędu 15 płaszczyzn sieci krystalicznej) to możliwe jest wywołanie powierzchniowe; takim sposobem uzyskuje się konwencjonalny obraz powierzchniowy ale jednocześnie unika się desensybilizacji na skutek dodania dużych ilości barwnika do powierzchniowo uczulonych emulsji.

Przez zastosowanie powierzchniowego wywołacza zawierającego pewne czynniki wpływające na zadymienie lub tworzenie zarodków krystalizacji) staje się możliwe wytworzenie bezpośrednio pozytywowego obrazu na wyżej opisanych wewnątrznie uczulonych emulsjach. Czynniki wpływającymi na powstawanie zarodków krystalizacji lub na zadymienie są ogólnie stosowane związki zawierające hydrazynę lub hydrazon albo pierścień heterocykliczny zawierający azot albo ich mieszaniny.

Odpowiednie pochodne hydrazyny są omówione w opisach patentowych Wielkiej Brytanii nr nr 702162, 712355, 1269640 i 1385039, a związki typu hydrazonów w opisie patentowym Wielkiej Brytanii nr 1371366, przy czym te ostatnie mogą również działać jak barwniki uczulające. Przykłady układów heterocyklicznych zawierających w pierś-

cieniu azot są podane w opisach patentowych Wielkiej Brytanii nr nr 1363772, 1362859, 1283835 i w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki Płn. nr 3850638.

Poza organicznymi środkami regulującymi zadymienie wymienia się związki nieorganiczne, z których w pewnych przypadkach stosuje się typowe chelaty związków kompleksowych cyny lub bromu, jak np. opisano we francuskim opisie patentowym nr 1579422 i opisach patentowych St. Zjedn. Ameryki Płn. nr nr 3617282 i 3246987.

Zadymienie można również wywołać za pomocą zastosowania wstępnej kąpieli zawierającej czynnik wywołujący zadymienie lub przez bezpośrednią inkorporację tego czynnika do warstwy emulsyjnej lub do warstwy przylegającej do warstwy emulsyjnej.

Zadymienie można również wywołać przez naświetlenie warstwy emulsyjnej równomiernym światłem przed lub w czasie powierzchniowego wywołania, jak opisano w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3796577.

Sposób według wynalazku może być stosowany do wytwarzania bezpośredniej emulsji pozytywowej, według dowolnej ze znanych technik, jak opisano np. w opisie patentowym Wielkiej Brytanii nr 723019 i w publikacji Vanasche'a i wsp. w *J. Phot. Sci.* 22, 121 (1974).

Emulsja halogenku srebra wytworzona sposobem według wynalazku jest poddawana zadymieniu za pomocą obróbki różnymi redukującymi czynnikami jak np. pochodne tiomocznika, hydrazyny soli cynawych i innymi związkami o podobnym działaniu, łączonymi ze związkiem metalu bardziej elektrododatniego niż srebra, korzystnie złota i/lub platyny. Do emulsji dodaje się również związek będący wychwytywaczem elektronów korzystnie z grupy tych związków, które są również optycznymi sensybilizatorami, przy czym jeśli jest to pożądane do tej bezpośredniej pozytywowej emulsji wprowadza się ogólnie znane składniki, jak np. rozpuszczalne halogenki w celu zwiększenia czułości, barwniki uczulające jak i desensybilizujące w celu zwiększenia zakresu spektralnego oraz związki powodujące zwiększenie kontrastowości. Emulsja taka po naświetleniu i obróbce powierzchniowym wywołaczem daje bezpośrednio pozytywową obraz. Powierzchniowe zadymienie można również chronić przed utlenieniem tlenem powietrza przez pokrycie emulsji cienką warstwą halogenku srebra, tak aby nie utrudniała ona dostępu konwencjonalnym powierzchniowym wywołaczom.

W celu zmienienia własności wytworzonych kryształów halogenku srebra można zmieniać rodzaje halogenków wprowadzanych w czasie etapu 2 lub też wprowadzić całkowicie zupełnie inne halogenki albo zmienić proporcje poszczególnych halogenków przy przejściu z etapu 2 do etapu 3. Tak więc możliwe jest uzyskiwanie warstw o specjalnej proporcji halogenków w wytworzonych, ostatecznych kryształach przez szczegółowe ustalenie rodzaju i ilości halogenków lub ich mieszanin, które mają być wprowadzane w kolejno prowadzonych etapie 2 lub 3 sposobu według wynalazku.

Jeśli emulsje wytworzone sposobem według wynalazku mają być użyte jako negatywowy materiał fotograficzny to w etapie 3 przeprowadzanym po etapie rekrytalizacji (etap 2) korzystne jest dodanie halogenków w takiej ilości, aby do 10% molowych jodku zostało wytrącone w postaci otoczki otulającej „rdzeń” tych bliźniaczych kryształów, które uformowano w etapie 2 oraz do 10% molowych chlorku, który wytrącając się otuliłby najbardziej zewnętrzną część otoczki kryształów. Tak więc emulsje jodochloro-bromosrebrów można wytworzyć zgodnie z wynalazkiem

za pomocą kryształów zawierających „wewnętrzny” jodek (w uzupełnieniu tego jodeku, który stanowi jodek srebra oryginalnych kryształów), jak i powierzchniową „warstwę” chlorku.

Jeśli wytworzone sposobem według wynalazku emulsje mają być stosowane jako bezpośredni materiał wprost-pozytywowy w innych zastosowaniach wymagających kryształów o wewnętrznej czułości, to korzystne jest aby halogenkiem strącanym w czasie pierwszej części lub w czasie całego etapu 2 był w przeważającej ilości chlorek, a halogenkiem strącanym w czasie całego lub końcowego okresu prowadzenia etapu wzrostu kryształów (etapu 3) był głównie bromek. Tak więc emulsje jodochlorobromosrebr-owe wytworzone zgodnie z wynalazkiem zawierają kryształy o „wewnętrznej warstwie” chlorku i zewnętrznej warstwie „bromku”. Takie „rdzeniowo-otoczkowe” emulsje są dobrze znane i są one również opisane w opisie patentowym Wielkiej Brytanii nr 1027146.

Kryształy halogenku srebra można poddać chemicznemu uczuleniu w etapie 4 za pomocą jednego z dobrze znanych, omówionych wyżej, chemicznych sensybilizatorów. Rozpuszczalne w wodzie sole wytworzone w czasie prowadzenia procesu zgodnie z wynalazkiem, można usunąć za pomocą jednej z dobrze znanych metod. Metody te często obejmują koagulację halogenku srebra i czynniki dyspersyjne koloidy, usunięcie koagulatów z wodnego środowiska, przemycie go i ponowne zdyspersgowanie w wodzie.

Jak już uprzednio podano, emulsje wytworzone sposobem według wynalazku, zwłaszcza te emulsje, które są uczulane chemicznie w etapie 1 wykazują tendencję do tworzenia obrazu utajonego we wnętrzu kryształów i emulsje te są szczególnie odpowiednie do obróbki rozpuszczającymi wywołaczami dla uzyskania obrazu negatywowego względnie po poddaniu obróbce wywołania zadyfrazującego tworzą bezpośredni obraz pozytywowy jak pokazano na przedstawionej na rysunku fig. 11.

Jednak po odpowiednim, powierzchniowym uczuleniu chemicznym w ewentualnie przeprowadzonym etapie 4 sposobu według wynalazku, za pomocą wyżej opisanych środków można uzyskać emulsje wykazujące o wiele większą tendencję do tworzenia powierzchniowego obrazu utajonego uwidacznianego po obróbce negatywowym wywołaczem standardowego typu.

W zależności od rodzaju i zakresu chemicznego uczulenia przeprowadzanego w etapie 1 i etapie 4 można precyzyjnie regulować ukierunkowanie procesu w stronę powstawania utajonego obrazu wewnątrz lub zewnątrz kryształu.

Na przykład chemiczne uczulenie w etapie 1 można przeprowadzić przez dodanie odpowiedniej ilości rodu lub soli rodu, a chemiczne powierzchniowe uczulanie kryształów w etapie 2 można przeprowadzić przez przedłużenie procesu trawienia solami siarki i złota.

Taki proces prowadzony zgodnie ze sposobem według wynalazku, jest szczególnie odpowiedni do wytwarzania emulsji zawierających głównie chlorki srebra, dogodnych dla uzyskiwania negatywowego obrazu za pomocą obróbki standardowymi wywołaczami, ale emulsje te umożliwiają uzyskanie bardziej kontrastowych zdjęć w porównaniu z podobnymi emulsjami wytworzonymi z pominięciem etapu 1. Jest oczywiste, że można tu stosować szereg różnych znanych metod uczulania wewnętrznego i powierzchniowego.

Jest również oczywiste, że fotograficzną kontrastowość można regulować przez zmieszanie dwóch lub kilku emulsji wytworzonych zgodnie z wynalazkiem, ale uczulonych

chemicznie w różnym rozmiarze różnymi metodami albo w etapie 1 lub w etapie 4.

Emulsje wytwarzane sposobem według wynalazku można uczulać optycznie przez dodanie do emulsji optycznych uczulaczy, np. barwników karbocyjaninowych lub marscyjaninowych.

Emulsje mogą zawierać substancje dodatkowe ogólnie stosowane w fotograficznych emulsjach, jak np. środki zwilżające, takie jak addukt tlenku polialkilenu, środki stabilizujące, takie jak tetraazajden, związki kompleksujące metale i modyfikatory wzrostu lub postaci kryształu ogólnie stosowane dla halogenku srebra, takie jak adanina.

Korzystnym środowiskiem dyspersyjnym jest żelatyna lub mieszanina żelatyny i rozpuszczalnego w wodzie lateksu, np. polimeru winyloakrylanu z lateksem. Jest bardziej korzystne jeśli lateks zawarty w końcowej emulsji dodawany jest po przeprowadzeniu wszystkich etapów wzrostu kryształów. Jednakże łącznie z żelatyną mogą być stosowane inne rozpuszczalne w wodzie koloidy, np. kazeina, poliwinilopirrolidon lub alkohol poliwinylowy.

Emulsje halogenosrebr-owe wytworzone sposobem według wynalazku mogą wykazywać przy wywoływaniu zadaną wysoką zdolność krycia i kontrastowość, jak ilustrują niżej podane przykłady. Tak więc emulsje halogenosrebr-owe wytworzone sposobem według wynalazku mogą być stosowane w różnych typach materiałów fotograficznych, takich jak filmy rentgenowskie, filmy do zdjęć czarno-białych jak i kolorowych oraz papiery fotograficzne i bezpośrednie materiały pozytywowe.

Wynalazek obejmuje więc emulsje chlorosrebr-owe wytworzone sposobem według wynalazku jak i fotograficzne materiały zawierające co najmniej taką jedną emulsję. Wynalazek ilustrują podane przykłady.

Przykład I. Ilustruje sposób wytwarzania emulsji odpowiedniej dla negatywowych obrazów, stanowiącej układ koloidalny o jednakowej wielkości ośmiościennych bliźniaczych kryształów, powierzchniowo uczulonych siarką i solami złota.

Wytwarzanie emulsji bliźniaczych ośmiościennych kryształów jodobromku srebra.

Etap 1. Wytwarzanie emulsji jodosrebr-owej o jednakowej wielkości kryształów.

1 litr 5% obojętnej żelatyny w temperaturze 65°C miesza się przy 200 obrotach mieszadła na minutę z 2 ml n-oktanolu jako środka zapobiegającego spienieniu, po czym do mieszanej dalej żelatyny wprowadzono 4,7 M roztwory azotanu srebra i jodku potasu, przy dodawaniu 3000 ml roztworu w ciągu godziny, aż do wprowadzenia 150 ml roztworu azotanu srebra. Następnie wprowadzono te roztwory przy szybkości przepływu 2100 ml na godzinę aż do wprowadzenia 525 ml azotanu srebra. Wartość pAg emulsji utrzymywano w zakresie 11,8±0,2. Otrzymała emulsja jodosrebr-owa zawierała kryształy o wielkości 0,18 mikrona.

Etap 2. Rekrystalizacja. 812 g emulsji jodosrebr-owej wytworzonej w etapie 1 wprowadzono do 500 ml destylowanej wody zawierającej 120 g obojętnej ościnowej żelatyny, wytworzonej metodą alkaliczną, zmieszanej z 2 ml n-oktanolu w temperaturze 65°C przy 200 obrotach mieszadła na minutę. Następnie do mieszanej dalej emulsji jodosrebr-owej wprowadzono 4,7 molarne roztwory azotanu srebra i bromku amonu przy utrzymywaniu pAg do 8,6 i dodawaniu tych roztworów w następujących warunkach:

|                    |                             |
|--------------------|-----------------------------|
| szybkość przepływu | objętość dodanych roztworów |
| 600 ml/godzinę     | 200 ml                      |

960 ml/godzinę 400 ml  
1500 ml/godzinę 800 ml

Następnie dodano 120 ml destylowanej wody zawierającej 80 g obojętnej żelatyny i dalej kontynuowano dwustrumieniowe wprowadzanie roztworów przy szybkości przepływu 1500 ml/godzinę, aż do wprowadzenia dalszej 400 ml porcji roztworu azotanu srebra. Wartość pAg utrzymywano przy  $8,6 \pm 0,2$ .

Część emulsji halogenosrebrzej poddano badaniu mikroskopowemu stwierdzając obecność stosunkowo bardzo małej ilości niezblizniaczonych kryształów. Tak więc etap 2 przeprowadzono przy tak dobranych szybkościach dodawania soli srebra i bromku amonu, że kryształy uformowane pod koniec tego etapu były głównie kryształami blizniaczymi.

Etap 3. Dalszy wzrost kryształów. pAg emulsji doprowadzono do wartości 9,8 i przy mieszaniu z szybkością 200 obrotów mieszadła na minutę, w temperaturze  $65^{\circ}\text{C}$ , przy utrzymywaniu pAg 9,8 dodano 4,7 M roztwory azotanu srebra i bromku amonu przy szybkości wprowadzania strumienia wynoszącej 2400 ml/godzinę, aż do wprowadzenia 2000 ml roztworu azotanu srebra. Otrzymano emulsję, w której średnia wartość wielkości kryształów wynosiła 0,54 mikrona przy 16% odchylenia. Fig. 9 przedstawia fotomikrografię elektrobową tych kryształów uwidaczniającą, że są to przede wszystkim kryształy typu blizniaczego.

Etap 4. Uczulanie emulsji. Emulsję skoagulowano za pomocą znanych metod, po czym przemyto i zdyspergowano ponownie w żelatynie zużywając łącznie 210 g oseinowej żelatyny z alkalicznej obróbki, po czym mieszano ją w temperaturze  $57^{\circ}\text{C}$  przy pH 6,3 i 8,8 w obecności 14 mg tiosiarczianu sodu i 2,6 dwuwodzianu soli sodowej czterochlorozłocianu na mol halogenku srebra. Otrzymałą emulsję poddano stabilizacji 7-hydroksy-5-metylo-2-metylotio-1, 3, 4-triazaindoliny. Uczuloną emulsję pokryto fotograficznie odpowiednie podłoże przy nanoszeniu 24 mg Ag/dm<sup>2</sup>.

Właściwości fotograficzne. Próbkę uzyskanych warstw fotograficznych naświetlono w ciągu 0,02 sekund dla zarejestrowania obrazu, po czym wywołano w temperaturze  $20^{\circ}\text{C}$  w ciągu 4 minut działając wywoływaczem metol/hydrochinon.

Otrzymane wyniki ilustruje fig. 10 (W badaniu jako emulsję porównawczą zastosowano emulsję nisko-czułą).

| Emulsja             | ilość na-<br>niesionego<br>srebra | $D_{\text{maks}}$ | Gamma |
|---------------------|-----------------------------------|-------------------|-------|
| emulsja badana      | 24 mg/dm <sup>2</sup>             | 2,6               | 1,43  |
| emulsja porównawcza | 22 mg/dm <sup>2</sup>             | 1,9               | 0,84  |

Użyty w tym przykładzie film o niskiej czułości jest przykładem materiału handlowego wytworzonego przez wprowadzenie 1,5 mola 3 M roztworu azotanu srebra do 3 litrów 3,3% roztworu żelatyny zawierającego 2,25 moli 3 M bromku amonu, 0,11 moli 1,2 M jodku potasu i 2,8 moli 11,8 M roztworu amoniaku. Po dojrzaniu średnia wielkość kryształu emulsji wynosiła 0,50 mikrona.

Dyskusja fotograficznych wyników. Uzyskane wyniki fotograficzne na emulsji wytworzonej według przykładu wskazują, że uzyskano emulsję o czułości porównywalnej z czułością emulsji odniesienia o zwiększonej sile krycia i wyższej kontrastowości.

Przykład II. Wytwarzanie emulsji A, B, C i D.

Emulsja A. Przykład ilustruje wytwarzanie emulsji halogenosrebrzych typu blizniaczych ośmiościennych kryształów o jednakowej wielkości. Te blizniacze kryształy o wewnętrznej czułości wytworzono przez rekrytalizację kryształów jodku srebra, które były chemicznie uczulone solami siarki i srebra w podwyższonej temperaturze. Emulsja ta jest odpowiednia jako materiał wprostpozytywow.

Wytwarzanie emulsji jodosrebrzej o jednakowej wielkości kryształu. 1 litr 5% roztworu wodnego żelatyny obojętnej miesza się w temperaturze  $65^{\circ}\text{C}$ , przy 200 obrotach na minutę z 2 ml n-oktanolu jako środka przeciwpianowego. Następnie do roztworu żelatyny przy mieszaniu wprowadza się 4,7 M roztwory wodne azotanu srebra i jodku potasu z szybkością podawania 3000 ml/godzinę, aż do wprowadzenia 150 ml roztworu azotanu srebra, przy utrzymywaniu pAg 11,8 w czasie tego procesu strącania. Wzrost kryształów jodku srebra w tym etapie przerywa się i emulsję poddaje się chemicznemu uczuleniu przez trawienie emulsji w ciągu 100 minut, w temperaturze  $57^{\circ}\text{C}$  przy pH 6,3 i pAg 8,8 w obecności 14 mg tiosiarczianu sodu i 2,4 mg dwuwodzianu czterochlorozłocianu sodowego na 1 mol halogenku srebra.

Strącanie przeprowadza się ponownie 4,7 M roztworami azotanu srebra i jodku potasu, do dawanych przy przepływie 2100 ml/godzinę aż do wprowadzenia 525 ml roztworu azotanu srebra. Ponownie utrzymując pH 11,8. Wielkość median kryształów jodosrebrzych tej emulsji wynosi 0,18 mikrona.

Rekrytalizacja (etap 2). Etap rekrytalizacji prowadzi się dokładnie tak, jak opisano w przykładzie I.

Emulsję koaguluje się za pomocą konwencjonalnych metod myje i ponownie dysperguje razem z 210 g oseinowej żelatyny z alkalicznej obróbki. W tym przypadku emulsji nie poddaje się żadnemu uczuleniu, tj. opuszcza się etap 4. Emulsję doprowadza się do pH 6,3 i pAg 8,8 i oblewa na materiale fotograficznym w warstwie odpowiadającej 30 g Ag/dm<sup>2</sup>.

Emulsja B. Przykład ilustruje wytwarzanie emulsji jodochlorobromosrebrzej, według wynalazku, zawierającej blizniacze kryształy jodochlorobromosrebrze o jednakowej wielkości. Blizniacze kryształy zawierają rdzeń jodochlorosrebrzy o zewnętrznej otoczce z bromku srebrowego. Kryształy te wytwarza się przez rekrytalizację kryształów jodku srebra chemicznie uczulonych solami rodzaju dodanymi w czasie procesu strącania.

Etap 1. Wytwarzanie emulsji jodosrebrzej o jednakowej wielkości kryształów halogenku srebra. Zgodnie z wynalazkiem wytwarza się blizniacze kryształy o rdzeniu z jodochlorku srebra i otoczki z bromku srebra. Emulsję wytwarza się przez rekrytalizację kryształów jodku srebra chemicznie uczulonych dodaniem soli rodzaju w czasie procesu strącania.

Wytwarzanie jodosrebrzej emulsji o jednakowej wielkości kryształów etap 1. Tę emulsję wytwarza się dokładnie według sposobu podanego dla wytwarzania emulsji A, w etapie 1 z tym, że omija się proces uczulania solami siarki i złota, a zamiast tego, po zakończeniu etapu wzrostu kryształów jodku srebra do wielkości mediany 0,18 mikronów do emulsji jodosrebrzej dodaje się 50 ml wodnego roztworu  $5 \cdot 10^{-6}$  g sześciochlororodanlanu sodu w 10 N chlorku litu w celu inkorporacji rodzaju do powierzchniowej warstwy kryształów jodosrebrzych, korzystnie w postaci zaadsorbowanego jonowego kompleksu rodzaju. Emulsję miesza się w temperaturze  $65^{\circ}\text{C}$  w celu przeprowadzenia adsorpcji i chemicznego uczulenia.

Rekrytalizacja (etap 3). 812 g emulsji jodosrebrzej

wytworzonej w etapie 1 dodaje się do 500 g destylowanej wody zawierającej 120 g obojętnej, osseinowej żelatyny z obróbki alkalicznej, którą mieszało w temperaturze 65°C z 2 ml oktanolu przy 200 obrotach na minutę. Następnie mieszając, do emulsji jodosrebrowej wprowadza się wodne 4,7 M roztwory azotanu srebra i chlorku amonu przy przepływie 600 ml/godzinę aż do wprowadzenia 600 ml roztworu azotanu srebra, przy utrzymywaniu pAg 7,3±0,2. Wodne 4,7 M roztwory azotanu srebra i bromku amonu wprowadza się do mieszanej emulsji przy przepływie strumienia z szybkością 1500 ml/godzinę, aż do wprowadzenia jeszcze 800 ml roztworu azotanu srebra. W czasie tego etapu strącania utrzymuje się pAg = 7,7±0,2. Następnie dodaje się 250 ml destylowanej wody zawierającej 200 g obojętnej żelatyny i prowadzi dalej dwustrumieniowy proces dodawania roztworu przy szybkości przepływu 2000 ml/godzinę, aż do wprowadzenia jeszcze 400 ml roztworu azotanu srebra, przy utrzymywaniu pAg = 8,6±0,2.

Etap 3 dalszego wzrostu kryształów. Dalsze dojrzewanie tej emulsji prowadzi się dokładnie według opisanego wyżej etapu 3 dla emulsji A i na fotopodłożu nanosi emulsję w warstwie odpowiadającej zawartości 30 mg Ag/dm<sup>2</sup>.

Emulsja C. Ten przykład ilustruje wytwarzanie emulsji sposobem według wynalazku. Wytwarzana emulsja jodobromosrebrowa zawiera bliźniacze ośmiościenne kryształy o jednakowej wielkości, wewnętrznie uczulone, otrzymane przez rekryształizację kryształów jodosrebrowych uzyskanych bez chemicznego uczulenia w etapie 1 lub w etapie 4. Emulsja ta jest odpowiednia jako materiał wprostpozytywowy.

Emulsję jednakowej wielkości bliźniaczych ośmioścennych kryształów wytwarza się dokładnie według sposobu opisanego w przykładzie I, z tym że opuszcza się proces chemicznego uczulenia solami złota i siarki opisany w etapie 4. Po koagulacji emulsję doprowadza się do pH 6,3 i pAg 8,8, po czym myje i oblewa w warstwie zawierającej 30 mg Ag/dm<sup>2</sup>.

Wytwarzanie emulsji porównawczej.

Emulsja D tj. emulsja bromosrebrowa zawiera jednakową wielkość kryształów sześciennych (nie zawiera kryształów bliźniaczych) o średniej długości krawędzi 0,39 mikrona. Tę emulsję wytwarza się przy regulowaniu pAg za pomocą metod opisanych w opisie patentowym Wielkiej Brytanii nr 1335925 ale z tą różnicą, że w celu uzyskania emulsji odwracalnej o zadowalającej charakterystyce, emulsję poddano uczuleniu wewnętrznemu i powierzchniowemu. Wytwarzanie tej emulsji prowadzono w etapach:

1. — wzrostu kryształów do uzyskania średniej długości krawędzi rzędu 0,12 mikrona,
2. — gotowanie przy pH 6,3 i pAg 7,8 w temperaturze 70°C w ciągu 40 minut przy dodatku 14 mg tiosiarczanu sodu i 0,6 mg dwuwodzianu czterochlorozłocinu sodowego na 1 mol halogenku srebra,
3. — prowadzenie dalszego wzrostu sześciennych kryształów do uzyskania kryształów o średniej długości krawędzi 0,39 mikrona,
4. — dalsze gotowanie emulsji w ciągu 40 minut w temperaturze 57°C przy pH = 6,3 i pAg 8,8 przy dodatku 12,5 mg tiosiarczanu sodu i 1,8 mg dwuwodzianu czterochlorozłocinu sodu na 1 mol halogenku srebra.

Otrzymaną emulsję porównawczą nanosi się na fotograficzne podłoża w warstwie odpowiadającej 30 mg Ag/dm<sup>2</sup>. Jeśli etap 2 zostanie opuszczony to uzyska się emulsję o stałej wartości D<sub>maks</sub>, natomiast przy pominięciu uczule-

nia powierzchniowego w etapie 4 uzyskuje się emulsję o bardzo niskiej wartości D<sub>maks</sub>.

Wyniki badań właściwości fotograficznych. Paski materiału fotograficznego zawierającego jako warstwę światłoczułą wyżej opisaną emulsję naświetlono dla zarejestrowania obrazu, w ciągu 0,2 sekund światłem z lampy wolframowej o natężeniu 1000 luksów skali intensywności sensy-tometru.

W celu bezpośredniego otrzymania obrazu pozytywowego próbki te wywoływano w wywołyvaczu wprostpozytywowym w ciągu 8 minut w temperaturze 20°C o składzie:

|                               |          |
|-------------------------------|----------|
| 1-fenyl-3-pirazolidon         | — 0,25 g |
| hydrochinon                   | — 10,0 g |
| siarczyn sodu (bezwodny)      | — 25,0 g |
| węglan sodu                   | — 12,5 g |
| wodorotlenek sodu             | — 10,0 g |
| bromek potasu                 | — 0,7 g  |
| 5-metylobenzotriazol          | — 0,7 mg |
| N-formylo-N-p-tolilohydrazyna | — 50 mg  |
| woda do 1 litra               | — 50 mg  |

po czym utrwalono, przemyto i wysuszono znanymi sposobami. Wyniki fotograficzne przedstawia fig. 11.

Dyskusja otrzymanych wyników. Wyniki uzyskane przez wywołanie w wywołyvaczu wprostpozytywowym przedstawiono na rysunku fig. 11. Przedstawione dane wskazują, że większa czułość wewnętrzna emulsji A i B przejawia się w odpowiedniej poprawie charakterystyki obrazu wprostpozytywowego w porównaniu z emulsjami C, a zwłaszcza D. Z wykresu jest widoczne, że otrzymana sposobem według wynalazku emulsja bliźniaczych kryształów charakteryzuje się wybitną światłoczułością w rejestrowaniu pozytywowego obrazu, uzyskiwaną bez powierzchniowego uczulania, które konieczne jest w przypadku emulsji D zawierającej niezbliźniaczone kryształy.

Zwiększona czułość wewnętrzna odpowiedzialna za wysoką światłoczułość dla pozytywowego obrazu jest rezultatem chemicznego uczulenia przeprowadzonego zgodnie z wynalazkiem w etapie 1 w przypadku emulsji A i B w porównaniu z emulsją C i może być wykazana przez użycie wywołyacza rozpuszczalnikowego.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania fotograficznych emulsji chlorowco-srebrowych typu bliźniaczych kryształów, przez strącanie kryształów halogenku srebra z roztworów azotanu srebra w koloidalnym środowisku, znamienny tym, że proces prowadzi się w kolejnych etapach, przy czym w etapie pierwszym miesza się w koloidalnym środowisku dyspersyjnym wodny roztwór soli srebra i jodku metalu alkalicznego lub jodku amonu w stałej temperaturze, korzystnie 65°C, po czym wytworzoną emulsję kryształów halogenku srebra zawierających co najmniej 90% molowych jodku i charakteryzujących się w przeważającej większości heksagonalną siecią krystaliczną miesza się w etapie drugim z wodnym roztworem soli srebra i metalu alkalicznego lub bromku albo chlorku amonu lub ich mieszanin korzystnie w temperaturze 65°C, przy utrzymaniu stałej wartości pAg i takiej korzystnie określonej doświadczalnie szybkości dodawania soli srebra i halogenku metalu alkalicznego lub halogenku amonu, która zapewnia uformowanie w tym etapie głównie kryształów bliźniaczych halogenku srebra, zawierających jodki i halogenki lub halogenki i ewentualnie w etapie trzecim dodaje się do koloidalnej zawiesiny następne ilości soli srebra lub halogenku metalu alkalicznego lub halogenku amonu i prowadzi dalszy wzrost zbliżnia-

czonych kryształów i wytworzone, rozpuszczalne w wodzie sole ewentualnie wyodrębnia się i chemicznie uczula wytworzoną emulsję.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wytwarza się emulsję chlorowcosrebrą zawierającą bliźniacze kryształy ośmiościennie.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wytwarza się emulsję chlorowcosrebrą zawierającą bliźniacze kryształy sześciennie.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że etap drugi rozpoczyna się przy zawartości 0,05—2,0 moli jodku srebra na litr środowiska dyspersyjnego.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że etap drugi rozpoczyna się przy zawartości 0,10—1,0 mola jodku srebra na litr środowiska dyspersyjnego.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że etap pierwszy prowadzi się do wytworzenia kryształów jodku srebra o średnim wymiarze liniowym 0,05—0,5 mikrona.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że etap pierwszy prowadzi się do wytworzenia kryształów o średnim wymiarze liniowym 0,1—0,4 mikrona.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w etapie drugim do zawiesiny jodku srebra w roztworze żelatyny, mieszając, dodaje się wodne 3—5 M roztwory azotanu srebra i bromku amonu lub chlorku amonu przy stałej temperaturze i pAg utrzymywanym w zakresie 5,0—11,0.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że pAg utrzymuje się w zakresie 6,0—10,0.

10. Sposób według zastrz. 8 albo 9, **znamienny tym**, że utrzymuje się stałą temperaturę zakresu 35—90°C.

11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że strumień roztworu soli srebra wprowadza się ze stałą szybkością, ustaloną uprzednio na drodze eksperymentalnej.

12. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w etapie drugim wprowadza się taką ilość soli srebra i amoniaku lub halogenku metalu alkalicznego aby ilość jodku srebra stanowiła 0,01—20% molowych całkowitej ilości halogenków srebra zawartych w końcowej emulsji.

13. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że etap drugi prowadzi się w obecności środków zwilżających.

14. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że jako środek zwilżający stosuje się addukty tlenku polialkilenu.

15. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w etapie trzecim dodaje się do zawiesiny bliźniaczych kryształów następne ilości wodnych roztworów azotanu srebra i amoniaku lub halogenku metalu alkalicznego, wprowadzane w takiej ilości aby nie następowało dalsze powstawanie zarodków krystalizacji, przy utrzymywaniu roztworu w stałej temperaturze z zakresu 35—90°C.

16. Sposób według zastrz. 15, **znamienny tym**, że chlorowcosrebrą emulsję ośmiościennych bliźniaczych kryształów o jednakowej wielkości cząstek wytwarza się w etapie trzecim przy utrzymywaniu stałej wartości pAg w zakresie 9—11.

17. Sposób według zastrz. 15, **znamienny tym**, że chlorowcosrebrą emulsję sześciennych bliźniaczych kryształów o jednakowej wielkości cząstek wytwarza się przy prowadzeniu etapu trzeciego przy stałej wartości pAg z zakresu 6—9 i stężeniu amoniaku w zakresie roztworu 0—0,5 M.

18. Sposób według zastrz. 1 albo 15, **znamienny tym**, że stosuje się emulsję jodosrebrą wytworzoną w etapie pierwszym, która zawiera kryształy o jednakowej wielkości cząstek o wymiarze mediany kryształów jodku srebra 0,05—0,5 mikrona.

19. Sposób według zastrz. 18, **znamienny tym**, że etap pierwszy prowadzi się w temperaturze co najmniej 60°C przy pAg 11—13.

20. Sposób według zastrz. 19, **znamienny tym**, że pAg utrzymuje się w zakresie  $11,8 \pm 0,3$ .

21. Sposób wytwarzania fotograficznych emulsji chlorowcosrebrowych typu bliźniaczych kryształów przez strącanie kryształów halogenku srebra i roztworów azotanu srebra w koloidalnym środowisku, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w kolejnych etapach, przy czym w etapie pierwszym miesza się w koloidalnym środowisku dyspersyjnym wodny roztwór soli srebra i jodku metalu alkalicznego lub jodku amonu, w stałej temperaturze, korzystnie 65°C, przy stałej wartości pAg i w dowolnym momencie tego etapu lub po jego zakończeniu wprowadza się środki uczulające emulsję i uczula chemicznie wytworzone kryształy halogenku srebra zawierające co najmniej 90% M jodku, charakteryzujące się w przeważającej większości heksagonalną siecią krystaliczną, po czym ewentualnie po wyodrębnieniu tych kryształów i ich przemyciu miesza je w etapie drugim, w środowisku dyspersyjnym, z wodnym roztworem soli srebra i metalu alkalicznego lub bromku albo chlorku amonu lub ich mieszanin, korzystnie w temperaturze 65°C, przy utrzymaniu stałej wartości pAg i takiej, korzystnie określonej uprzednio doświadczalnie, szybkości dodawania soli srebra i halogenku metalu alkalicznego lub halogenku amonu, która zapewnia uformowanie w tym etapie głównie bliźniaczych kryształów halogenku srebra, zawierających jodki i halogenki lub halogenek i ewentualnie w etapie trzecim dodaje się do koloidalnej zawiesiny następne ilości soli srebra lub halogenku metalu alkalicznego lub halogenku amonu i prowadzi dalszy wzrost kryształów i wytworzone rozpuszczalne w wodzie sole, ewentualnie wyodrębnia się i chemicznie uczula wytworzoną emulsję.

22. Sposób według zastrz. 21, **znamienny tym**, że chemiczne uczulenie w etapie pierwszym przeprowadza się za pomocą złota lub innego szlachetnego metalu.

23. Sposób według zastrz. 22, **znamienny tym**, że jako inne szlachetne metale stosuje się platynę, iryd lub rod.

24. Sposób według zastrz. 21, **znamienny tym**, że chemiczne uczulenie w etapie pierwszym przeprowadza się za pomocą związku metalu ciężkiego.

25. Sposób według zastrz. 24, **znamienny tym**, że jako związki metalu ciężkiego stosuje się sole ołowiu lub bizmutu.

26. Sposób według zastrz. 21, **znamienny tym**, że chemiczne uczulenie w etapie pierwszym przeprowadza się uczulaczem siarkowym lub selenowym.

27. Sposób według zastrz. 21, **znamienny tym**, że chemiczne uczulenie w etapie pierwszym przeprowadza się metodą redukcyjnego uczulenia.

28. Sposób według zastrz. 27, **znamienny tym**, że redukcyjne uczulenie przeprowadza się solami cynowymi, tiomocznikiem, hydrazyną lub formaldehydem.

29. Sposób według zastrz. 27, **znamienny tym**, że w etapie pierwszym chemiczne uczulenie przeprowadza się dwoma typami chemicznych uczulaczy.

30. Sposób według zastrz. 29, **znamienny tym**, że jako uczulanie dwoma typami uczulaczy stosuje się uczulanie złotem i siarką.

31. Sposób według zastrz. 22 albo 26, **znamienny tym**, że uczulenie przeprowadza się przy stałej wartości pAg zakresu 8—9 i stałej wartości pH 5—7 w podwyższonej temperaturze 50—60°C.

23

32. Sposób według zastrz. 25, znamienny tym, że uczulenie prowadzi się przy pH około 3.

33. Sposób według zastrz. 21, znamienny tym, że kryształy halogenku srebra wytworzone w etapie drugim stanowią rdzeń kryształów końcowej emulsji, a halogenek wprowadzany w etapie trzecim tworzy otoczkę.

34. Sposób według zastrz. 33, znamienny tym, że w czasie co najmniej części etapu pierwszego strąca się w przeważającej części chlorek, a w czasie etapu trzeciego halogenkiem strącanym przynajmniej w końcowym momencie tego etapu jest w przeważającej części bromek.

35. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że powierzchnię kryształów halogenku srebra uczula się chemicznie w etapie czwartym.

24

36. Sposób według zastrz. 35, znamienny tym, że chemiczne uczulenie przeprowadza się siarką i złotem.

37. Sposób według zastrz. 1 albo 21, znamienny tym, że powierzchnię kryształów poddaje się zadymieniu w etapie czwartym.

38. Sposób według zastrz. 37, znamienny tym, że zadymienie przeprowadza się za pomocą działania czynnika redukującego razem z metalem bardziej elektrododatnim niż srebro.

39. Sposób według zastrz. 38, znamienny tym, że związek wychytujący elektrony odsorbuje się na powierzchni kryształu halogenku srebra.

Fig. 1

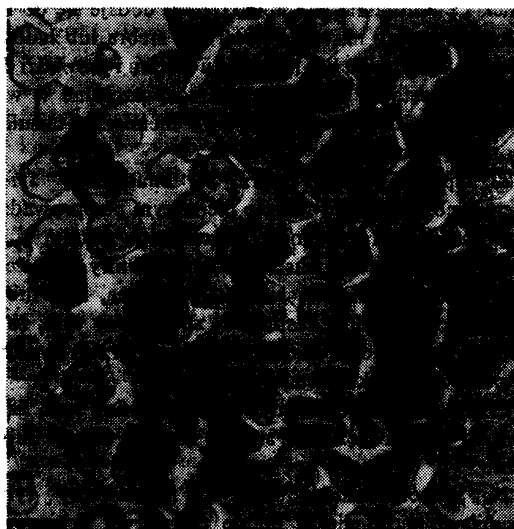
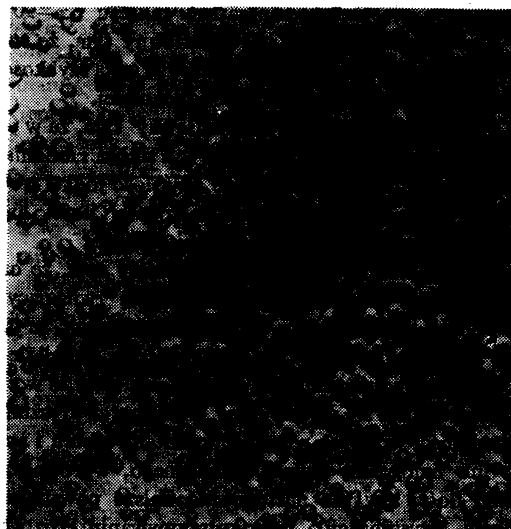


Fig. 2



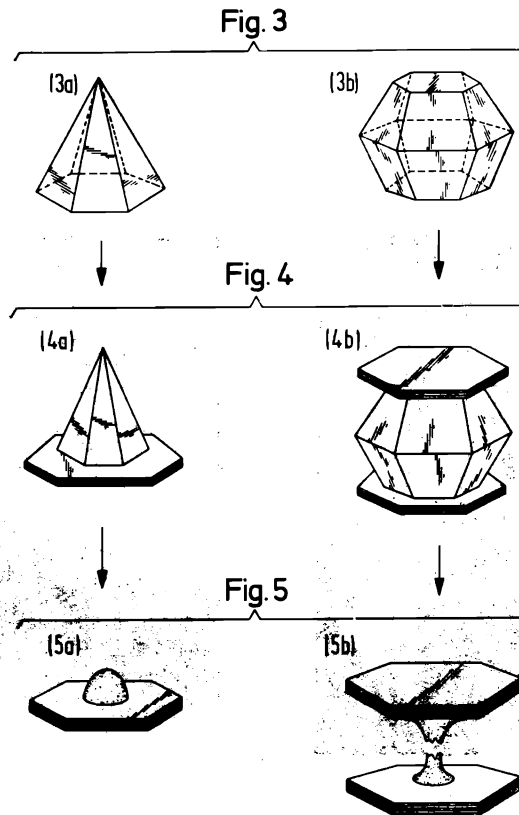


Fig. 6



Fig. 7



Fig.8

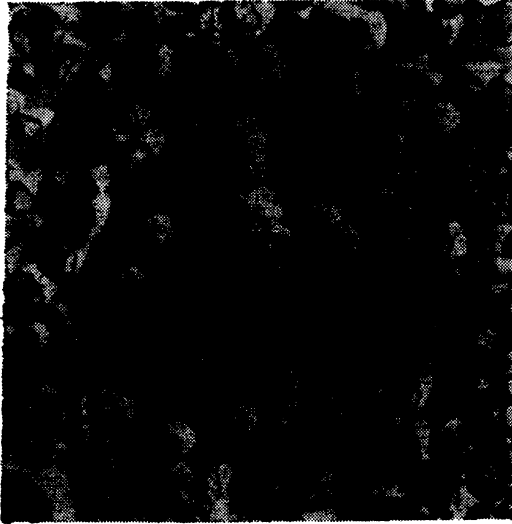


Fig.9

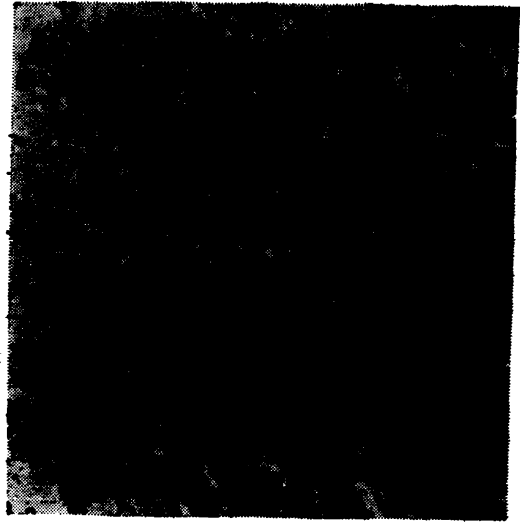


Fig.10

