

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

70033

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 57b, 1/02

Zgłoszono: 21.12.1970 (P. 145 124)

Pierwszeństwo: 22.12.1969 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

MKP G03c 1/02

Zgłoszenie ogłoszono: 05.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 01.12.1975



Twórcy wynalazku: Michael Sydow, Wilfried Nepker, Klaus-Dieter Strube

Uprawniony z patentu: VEB Filmfabrik Wolfen Fotochemische
Werke Berlin, Berlin (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób otrzymywania fotograficznych emulsji żelatynowych o dużej zawartości srebra

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania emulsji żelatynowych o dużej zawartości srebra.

Znane są sposoby otrzymywania emulsji fotograficznych, w których z dojrzewaniem fizycznym halogenku srebra łączy się strącanie halogenków.

Strącanie polega na tym, że ochronne działanie koloidalne rozpuszczonej żelatyny zostaje w takim stopniu zmniejszone przez dodanie odpowiednich emulsji lub nastawienie odpowiedniej wielkości pH, że halogenek srebra ulega sedymentacji.

Jako środki koagulujące stosuje się: siarczan sodowy lub siarczan amonowy, sulfonowane polimery o dużym ciężarze cząsteczkowym, bezwodnik kwasu ftalowego itp.

Większa część rozpuszczalnych soli zostaje usunięta wraz z roztworem, znajdującym się nad strąconym halogenkiem srebra. Sam osad uwalnia się z resztek szkodliwych soli przez wielokrotne przemywanie.

Znane są sposoby, polegające na ponownym zdyspergowaniu osadu w 10% roztworze żelatyny i poddaniu go dojrzewaniu chemicznemu po dodaniu określonych substancji, jak np. rodanku złota. Przy takim postępowaniu przemyty osad emulsji halogenosrebrowej, otrzymanej ze 100 części wagowych azotanu srebra i 60 do 90 części wagowych halogenku metalu alkalicznego lub halogenku amonowego, zadaje się w zwykły sposób 300 do 1500 częściami 10% roztworu żelatyny przed poddaniem jej dojrzewaniu chemicznemu. Uzyskuje się przy tym stosunek ilościowy srebra do żelatyny od 0,5 do 2,0 g srebra na 1 g żelatyny. Zamiast żelatyny można stosować inne tworzące warstwę środki wiążące. Jednakże znane środki zastępujące żelatynę działają hamująco na dojrzewanie chemiczne.

Żelatyna spełnia przy dojrzewaniu chemicznym rolę wielofunkcyjną. Jest ona nośnikiem określonych tak zwanych środków towarzyszących, odznaczających się aktywnością fotograficzną, wywierających decydujący wpływ na właściwości sensytmetyczne emulsji fotograficznej. Poza tym służy ona jako koloid ochronny dla zdyspergowanego halogenku srebra. Wreszcie żelatyna — ze względu na swą łatwość termoodwracalnego tworzenia żelu i ze względu na swą przepuszczalność dla kąpeli fotograficznych — stanowi najlepszy dotychczas środek wiążący, służący do wytwarzania filmów.

Znany jest też sposób ponownego zdyspergowania w wodzie osadu, przemytego po strąceniu i poddaniu go dojrzewaniu chemicznemu w rozcieńczonym roztworze wodnym chlorku złota. Po uzyskaniu optymalnej czułości może być dodana jednocześnie żelatyna, aby zapobiec sedymentacji halogenku srebra.

Meyer i Dubiel opracowali sposób postępowania, w którym halogenek srebra poddaje się wielodniowemu działaniu żelatyny zhydrolizowanej enzymatycznie, po uprzednim wytrąceniu go w końcu dojrzewania fizycznego przez silne rozcieńczenie i po przemyciu. Działaniem hydrolizatów żelatyny czułość halogenu srebra wzrasta jak przy dojrzewaniu chemicznym.

Z bezpośrednim otrzymywaniem żelatyny ze zwierzęcych kości i skór związane są wady, polegające przede wszystkim na zmiennej zawartości substancji towarzyszących, odznaczających się aktywnością fotograficzną. Przy stosowaniu żelatyny w dotychczasowy sposób uzyskuje się rozmaite właściwości fotograficzne pomimo stosowania identycznych recept otrzymywania emulsji.

Szczególnie wyraźny wpływ na właściwości sensytometryczne materiału fotograficznego wywiera żelatyna, użyta do dojrzewania chemicznego. Jednak częsta zmiana szarży wywiera niekorzystny wpływ na powtarzalność właściwości fotograficznych. Dlatego też nie brakło prób, mających na celu wyłączenie wpływu żelatyny nowych substancji towarzyszących na proces dojrzewania chemicznego.

Sposób, polegający na prowadzeniu dojrzewania chemicznego przemycanego koagulatu w wodnym roztworze złota bez dodatku żelatyny przy realizacji technicznej napotyka na trudności, związane z sedymentacją halogenu srebra. Obok złej przeciętnie czułości kwantowej, spowodowanej niejednakowym stopniem dojrzewania chemicznego całego halogenu srebra, sposób ten powoduje duże straty srebra.

Sposób prowadzenia dojrzewania chemicznego wobec żelatyny zhydrolizowanej enzymatycznie odznacza się przede wszystkim tą wadą, że enzymy, konieczne do zhydrolizowania żelatyny, adsorbują się bardzo silnie na powierzchni ziarn kryształów halogenu srebra. Należy więc liczyć się z częściowym rozkładem hydrolitycznym żelatyny, dodanej później jako środek tworzący warstwę – hydroliza ta pociąga za sobą zmniejszoną przyczepność emulsji do podłoża.

Celem wynalazku jest takie otrzymywanie fotograficznego materiału zdjęciowego o wysokiej czułości, przy zastosowaniu nieskomplikowanej aparatury i w warunkach ekonomicznych, aby zmienne właściwości żelatyny nie wpływały na charakterystykę tego materiału. Celem wynalazku jest prowadzenie dojrzewania chemicznego emulsji o dużej koncentracji, bogatej w srebro, przy czym uzyskuje się podobne lub lepsze właściwości fotograficzne.

Zadanie to zgodnie z niniejszym wynalazkiem rozwiązano w ten sposób, że emulsję amoniakalną lub bezamoniakalną otrzymaną ze 100 g azotanu srebra, po przeprowadzonym w zwykły sposób procesie wytrącania i przemyciu, dysperguje się ponownie w 60 do 300 częściach 4 do 10% roztworu żelatyny. Po zdyspergowaniu do emulsji dodaje się kwas czterochlorozłotowy, rodanek amonowy lub potasowy, jak również tiosiarczan sodowy lub czterotioan sodowy. Na koniec emulsję poddaje się dojrzewaniu chemicznemu w zwykłej temperaturze (przeważnie 35–60°C). Czas dojrzewania, potrzebny do uzyskania optymalnych właściwości fotograficznych wynosi w zależności od rodzaju emulsji – od 1 do 5 godzin. Po osiągnięciu żądanych właściwości proces dojrzewania przerywa się przez dodanie odpowiedniego stabilizatora, jak np. 5-metylo-7-hydroksy-1,3,4-trójazaindolizyny. Proces dojrzewania można również przerywać nagłym obniżeniem temperatury.

Tak otrzymaną emulsję można użyć natychmiast do następującego procesu odlewu lub w zwykły sposób zamrozić i przechowywać w chłodni.

Emulsje bardzo bogate w srebro, dojrzewane zgodnie z poniższym wynalazkiem, wykazują takie same lub lepsze właściwości fotograficzne jak emulsje dojrzewane przy klasycznych stężeniach srebra i stosunkach ilościowych srebra do żelatyny.

Do odlewu na odpowiednie podłoże ustala się wymagane stosunki ilościowe pomiędzy srebrem i żelatyną, jak również wymagane stężenie srebra przez rozcieńczanie emulsji czystym roztworem żelatyny. Zamiast czystych roztworów żelatyny mogą być również stosowane roztwory innych substancji tworzących warstwę mieszącą się z żelatyną, jak na przykład roztwory alkoholu poliwinylowego, octanu poliwinylowego i innych, przy czym na przykład zawartość alkoholu poliwinylowego nie może przekraczać 30% zawartej w roztworze żelatyny.

Jeżeli dojrzewanie chemiczne jest przerywane wyłącznie przez obniżenie temperatury, to przed ustaleniem żadanego stosunku srebra do żelatyny lub przed dodaniem innej odpowiedniej substancji tworzącej warstwę dodaje się stabilizator, jak na przykład 5-metylo-7-hydroksy-1,3,4-trójazaindolizynę. Gatunki żelatyny, użytej do ustalania żadanego stosunku ilościowego żelatyny i srebra mogą wykazywać o wiele większy rozrzut charakterystyki niż żelatyny, stosowane bezpośrednio do dojrzewania chemicznego.

Postępowanie zgodne z niniejszym wynalazkiem pozwoliło wykluczyć czynnik zakłócający, występujący dotychczas przy otrzymywaniu fotograficznych światłoczułych materiałów zdjęciowych opartych na halogenkach srebra, a wynikający z nierównomierności składu poszczególnych żelatyn.

Metody technologiczne, stosowane do dojrzewania chemicznego, jak również sposób dojrzewania fizycznego nie mają znaczenia dla prowadzenia postępowania, zgodnego z niniejszym wynalazkiem. Można stosować na przykład emulsje otrzymane w wyniku dojrzewania fizycznego, amoniakalnych lub bezamoniakalnych, strącanych w różny sposób.

Wynalazek zostanie zilustrowany przykładem strącanej emulsji rentgenowskiej, przy czym zwraca się uwagę, że strącanie nie wymaga jakiegokolwiek zabezpieczenia.

Emulsję otrzymuje się w zwykły sposób .z:

Roztwór A:

azotan srebra	100 g
woda	100 cm ³
amoniak stęż. (25%)	100 cm ³

Roztwór B:

bromek amonowy	60 g
jodek potasowy	1 g
żelatyna	9 g
woda	450 cm ³

po czym strącanie odbywa się w temperaturze 50°C, a 75 cm³ roztworu A dodaje się w ciągu 30 sek. do roztworu B. Następnie miesza się w ciągu 5 minut. Pozostały roztwór A dodaje się następnie do roztworu B w ciągu 30 minut, miesza się przez 10 minut i chłodzi do temperatury 30°C. Po dojrzewaniu fizycznym następowало strącanie, przy czym najpierw pH emulsji ustalano w zakresie 7,0–7,2 przez dodanie 80% kwasu octowego. Następnie mieszając dodaje się 100 do 150 cm³ ciepłego 40% roztworu siarczanu sodowego. Na koniec emulsję pozostawia się w spokoju tak długo, aż wytrącony osad osiadzie. Pozostały roztwór dekantuje się a osad stabilizuje się po 5-minutowym mieszaniu ze 100 cm³ 25% roztworu siarczanu sodowego. Po zdekantowaniu roztworu siarczanu sodowego osad przemywa się trzykrotnie 300 cm³ wody.

Po dojrzewaniu fizycznym opisany wyżej osad emulsji poddaje się następującej obróbce. Po ochłodzeniu do 35°C, pH emulsji ustala się na 7,5 przez dodanie 80% kwasu octowego. Następnie dodaje się 5 cm³ 10% roztworu zhydrolizowanego (za pomocą wodorotlenku sodowego) polimeru, składającego się z równych części styrenu, bezwodnika maleinowego i octanu winylowego. Po dalszym obniżeniu pH do wartości 5,5–6,0 wypada bromek srebra. Po osadzeniu się osadu usuwa się pozostały roztwór, a osad dwukrotnie przemywa 500 cm³ wody w temperaturze 30°C.

Powyższy sposób może być bliżej wyjaśniony poniższymi przykładami, nie obejmującymi jednakże całości kształtu wynalazku.

Przykład I. Osad, otrzymany w sposób wyżej opisany, zawieszono w 200 cm³ wody destylowanej i zadano 29 g żelatyny. Emulsję ogrzano do temperatury 45°C i wartość pH doprowadzono do 7,1 a pBr do 2,6. W końcu dopełniono wodą do objętości 290 cm³. Dojrzewanie chemiczne następuje po dodaniu 0,5 mg tiosiarczanu sodowego i 5 cm³ roztworu, zawierającego 40 g rodanku potasowego i 130 mg złota w formie kwasu czterochlorozłotowego w 1 litrze. Dojrzewanie jest zakończone po 180 minutach. Przerwanie dojrzewania następuje przez dodanie 200 mg 5-4-trójazaindolizyny. Tak otrzymana emulsja została przed oblewem na odpowiednie podłoże rozcieńczona 10% roztworem żelatyny w stosunku objętościowym 1 : 1.

Światłoczułość przy gęstości 1,0 ponad gęstość optyczną zadymienia = 57,5 do 58,5 BEZ.

Gradacja mierzona na odcinku pomiędzy gęstościami optycznymi 0,5 i 2,0 ponad gęstość optyczną zadymienia = 2,60 do 2,80.

Zadymienie – po 10 minutach wywoływania w zwykłym wywoływaczu rentgenowskim wynosiła 0,05 do 0,08.

Przykład II: Osad otrzymany w sposób wyżej opisany zadano w temperaturze pokojowej 20 g żelatyny i w temperaturze 45°C dopełniono wodą destylowaną do objętości 200 cm³. Po doprowadzeniu pBr do wartości 2,5 i pH do wartości 7,0 nastąpiło dojrzewanie chemiczne, poprzedzone dodaniem 0,3 mg tiosiarczanu sodowego i 3 cm³ roztworu, zawierającego 40 g rodanku potasowego i 130 mg złota w formie kwasu czterochlorozłotowego w 1 litrze. Po 200 minutach dojrzewanie zostało zakończone. Przerwanie dojrzewania nastąpiło przez szybkie ochłodzenie do 30°C. Otrzymana w ten sposób emulsja została przed oblewem na odpowiednie podłoże rozcieńczona 10% roztworem żelatyny w stosunku objętościowym 1 : 1. Jednocześnie dodano 200 mg 5-metylo-7-hydroksy-1,3,4-trójazaindolizyny. Tak otrzymana emulsja wykazywała następujące właściwości fotograficzne:

Światłoczułość przy gęstości 1,0 ponad gęstość zadymienia = 58 do 59 BEZ.

Gradacja mierzona na odcinku pomiędzy gęstościami optycznymi 0,5 i 2,0 ponad gęstość optyczną zadymienia wynoszącą 2,60 do 2,80.

Zadymienie po 10 minutach wywoływania w zwykłym wywołyvaczu rentgenowskim wynosiło 0,05 do 0,07.

Przykład III. Osad, otrzymany w sposób wyżej opisany, zawieszono w 250 cm³ wody destylowanej i zadano 7,2 g żelatyny. Emulsję ogrzano do temperatury 45°C. Po doprowadzeniu pH do wartości 7,1 a pBr do wartości 2,5 następuje dojrzewanie chemiczne, poprzedzone dodaniem 0,7 g tiosiarczanu sodowego i 2 cm³ roztworu, zawierającego 40 g rodanku potasowego i 130 mg złota w formie kwasu czterochlorozłotowego w 1 litrze. Dojrzewanie zostaje zakończone po 160 minutach. Przerwanie dojrzewania następuje przez szybkie ochłodzenie do temperatury 30°C. Tak otrzymana emulsja zostaje rozcieńczona 10% roztworem żelatyny odpowiednio do przykładu II.

Tak otrzymana emulsja wykazuje następujące właściwości fotograficzne:

Światłoczułość	— 57,5 do 59 BEZ
Gradacja	— 2,60 do 2,80
Zadymienie	— 0,05 do 0,07

Przykład IV. Osad, otrzymany w sposób uprzednio opisany, zadano 70 cm³ 10% roztworu żelatyny. Emulsję, po dodaniu 0,2 mg tiosiarczanu sodowego i 1 cm³ roztworu, zawierającego 40 g rodanku potasowego i 130 mg złota w formie kwasu czterochlorozłotowego w 1 litrze poddano dojrzewaniu w ciągu 140 minut w temperaturze 59°C przy pH — 7,2 i pBr — 2,5. Przerwanie dojrzewania nastąpiło przez dodanie stabilizatora, jak opisano w poprzednich przykładach.

Tak otrzymana emulsja została przed oblewem na odpowiednie podłoże rozcieńczona w stosunku objętościowym 1 : 5 5% roztworem żelatyny zawierającym 1,5% alkoholu poliwinylowego.

Tak otrzymana emulsja ma następujące właściwości fotograficzne:

Światłoczułość	— 57,5 do 58,5 BEZ
Gradacja	— 2,60 do 2,80
Zadymienie	— 0,04 do 0,06

Przykład V. Osad, otrzymany w sposób wyżej opisany zadano 70 cm³ roztworu żelatyny. Emulsję, po dodaniu 0,2 cm³ tiosiarczanu sodowego i 0,8 cm³ roztworu, zawierającego 40 g rodanku potasowego i 130 mg złota w formie kwasu czterochlorozłotowego w 1 litrze, poddano dojrzewaniu przy pBr — 2,5, pH — 7,2 i temperaturze 55°C w ciągu 170 minut. Dojrzewanie przerwano przez dodanie stabilizatora jak opisano w poprzednich przykładach.

Tak otrzymaną emulsję przed oblewem na odpowiednie podłoże rozcieńczono w stosunku objętościowym 1 : 5 4% roztworem żelatyny, zawierającym 4% alkoholu poliwinylowego. Właściwości sensytmetyczne identyczne jak w przykładzie V.

Emulsje, otrzymane w przykładach I—V, mogą być przygotowane do oblewu na odpowiednie podłoże, w żądanym stosunku ilościowym srebra do żelatyny, jak podano w poniższej tabeli. Ilości cm 10% roztworu żelatyny, potrzebne do uzyskania odpowiedniego rozcieńczenia.

Przykład:	gAg/gŻel.	4gAg/gŻel.	2gAg/gŻel.	1gAg/gŻel.	0,5gAg/gŻel.
1	2,18	—	26	344	979
2	3,17	—	118	435	1070
3	8,83	87	246	565	1195
4	9,10	89	248	566	1200
5	22,60	131	288	606	1245

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania fotograficznych emulsji żelatynowych o dużej zawartości srebra, znamieny tym, że po dojrzewaniu fizycznym wytrącony i przemyty halogenek srebra dysperguje się ponownie w 4—10% roztworze żelatyny przy stosunku srebra do żelatyny wynoszącym 3 do 30 g srebra na 1 g żelatyny i stężeniu halogenku srebra od 2,0 do 6,8 moli/litr, wartości pBr w zakresie 2,4—2,7, wartości pH w zakresie 6,5—7,5, po czym po dodaniu tiosiarczanu sodowego i/lub czterotioianu sodowego, rodanku potasowego i/lub amonowego, jak również złota w formie kwasu czterochlorozłotowego emulsję poddaje się dojrzewaniu chemicznemu w temperaturze od 30°C do 60°C w ciągu 60 do 300 minut, które przerywa się przez dodanie stabilizatora lub szybkie

ochłodzenie do 30°C, następnie po rozcieńczeniu wodnym roztworem żelatyny lub innego polimeru odpowiedniego do tworzenia warstwy, emulsję wylewa się na odpowiednie podłoże.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że emulsję bogatą w srebro rozcieńcza się 4–10% roztworem żelatyny.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że 4–10% roztwór żelatyny zawiera do 4% alkoholu poliwinylowego.