



URZĄD PATENTOWY
PRL
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

57099

57b, 1/04

Patent dodatkowy
do patentu

KL 57 b, 10

Zgłoszono: 22.IX.1965 (P 110 955)

Pierwszeństwo:

MKP G 03 c

1/04

Opublikowano: 31.III.1969

UKD

Współtwórcy wynalazku: doc. dr Władysław Markocki, mgr inż. Mieczysław Borzych, mgr inż. Władysław Zajackowski, mgr Henryk Szews

Właściciel patentu: Bydgoskie Zakłady Fotochemiczne, Bydgoszcz (Polska)

Sposób otrzymywania halogenosrebrowych emulsji fotograficznych o zmiennej gradacji

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania halogenosrebrowych emulsji fotograficznych o zmiennej gradacji.

Dla umożliwienia uzyskania prawidłowych pozytywów z negatywów różniących się kontrastowością produkowane są zestawy materiałów pozyty- 5 wowych o różnych wartościach rozpiętości kopiowania. Produkowane są również materiały światłoczułe o zmiennej gradacji, których rozpiętość kopiowania zmienia się w zależności od barwy światła użytego do kopiowania. Warstwa światłoczuła takich materiałów składa się najczęściej z 10 dwóch emulsji, z których jedna jest czuła tylko na promieniowanie krótkofalowe na przykład do 500 nm długości fali, druga zaś jest uczulona przez dodatek odpowiedniego barwnika na fale dłuższe na przykład aż do 600 nm. Naświetlając tego rodzaju warstwę światłoczułą światłem niebieskim 15 uzyskujemy obraz na obu emulsjach składowych, podczas gdy przy naświetlaniu światłem żółtym do głosu dochodzi jedynie emulsja składowa uczulona na fale dłuższe niż niebieskie.

Przy odpowiednim doborze właściwości sensy- 20 tometrycznych obu emulsji składowych dyspersja światłoczułości kryształów halogenków srebra emulsji mieszanej staje się funkcją długości fali, czyli barwy światła użytego do kopiowania i wraz z nią ulega zmianie rozpiętość kopiowania.

Najbardziej istotną trudność przy sporządzaniu emulsji o zmiennej gradacji stanowi uzyskanie 25

2

selektywnego uczulenia spektralnego kryształów jednej tylko składowej emulsji, bowiem po ich 30 zmieszaniu barwnik wykazuje tendencję do dyfuzji i może nastąpić jego częściowa desorpcja z kryształów emulsji do której go dodano i zaadsorbowanie się na kryształach drugiej emulsji, przez co barwoczułość emulsji składowych może się wyrównać.

Znanych jest kilka sposobów zapewniających zachowanie różnicy czułości spektralnych obu emulsji na przykład:

1. wykorzystuje się różną zdolność uczulenia barwnikami kryształów chlorku srebra i mieszanych kryształów chloro-bromosrebrowych (patent francuski nr 835404 z dnia 18.03.38 r.)
- 15 2. wykorzystuje się większą zdolność adsorbowania barwnika przez większe kryształy emulsji chlorobromosrebrowych (R.S. Gotter — Photographic Journal, t. 83 (1943 s. 296—298)
- 20 3. emulsje składowe wylewa się w osobnych warstwach, co zmniejsza prawdopodobieństwo przedyfundowania barwnika uczulającego z kryształów emulsji do której go dodano do drugiej emulsji na skutek znacznego powiększenia odległości między nimi.

Wyżej opisane metody, pozwalające na uzyskanie 30 prawidłowych pozytywów, mają szereg wad. Stosowanie przez fotoamatora pełnego zestawu materiałów pozytywowych o różnych kontrastowościach jest kosztowne i nieopłacalne.

Ujemnymi cechami materiałów otrzymywanych według metod 1 i 2 (materiały o zmiennej gradacji) jest stosowanie jako elementów światłoczułych kryształów chloro- i chloro-bromosrebranych charakteryzujących się niską czułością. W metodzie 3 istnieje wprawdzie możliwość stosowania wysokoczułych kryształów jodo-bromosrebranych, jednakże proces wytwarzania materiału, w związku z oblewem dwu warstw emulsyjnych, jest znacznie kosztowniejszy oraz kłopotliwy w produkcji. Ponadto przy długotrwałym przechowywaniu materiału, co często zdarza się w warunkach fotografii amatorskiej, istnieje jednak możliwość przedyfundowania części barwnika uczulającego z jednej warstwy do drugiej.

Wady powyższe są wyeliminowane w materiale o zmiennej gradacji otrzymywanym sposobem według wynalazku.

Sposób sporządzania mieszaniny dwóch emulsji gwarantująca zachowanie trwałej różnicy barwoczułości obu składowych emulsji, będący przedmiotem niniejszego wniosku opiera się na następującej zasadzie:

Kryształy bromku srebra lub mieszane kryształy bromku i jodku srebra w zależności od warunków ich otrzymywania mogą wykazywać różne zewnętrzne formy krystalograficzne ograniczone ścianami 1,1,1 (ośmiościan i jego pochodna) lub ścianami 1,0,0 (sześciątło) (W. Markocki i W. Romer, Korpusskularphotographie IV. München, 1962, s. 149–161). Stwierdzono, że jeżeli dodamy barwnika sensybilizującego do emulsji zawierającej kryształy obu wymienionych typów to znacznie wyższe uczulenie spektralne uzyskują kryształy ograniczone ścianami 1,0,0, niż kryształy ograniczone ścianami 1,1,1. Uzyskamy w ten sposób emulsję, której dyspersja czułości kryształów a zatem i rozpiętości kopiowania staje się funkcją długości fali światła użytego do kopiowania, czyli emulsję o zmiennej gradacji. Dobierając odpowiednio właściwości sensytemetryczne emulsji składowych możemy otrzymać zarówno emulsję, której rozpiętość kopiowania będzie wzrastała wraz z rosnącą długością fali światła użytego do kopiowania, jak i malała.

Do uzyskania dostatecznej w praktyce różnicy barwoczułości obu składowych emulsji nie jest konieczne, aby kryształy jednej z nich ograniczone były wyłącznie ścianami 1,0,0, a drugiej 1,1,1, wystarczy, aby częstotliwość występowania ścian jednego i drugiego typu na kryształach obu emulsji znacznie się różniła na przykład jak to ma miejsce w przypadku emulsji sporządzonych metodą amoniakalną (w przeważającej mierze kryształy ograniczone ścianami 1,0,0) i bezamoniakalną (w przeważającej mierze kryształy ograniczone ścianami 1,1,1).

Zgodnie z wynalazkiem emulsję amoniakalną względnie obie emulsje składowe sensybilizuje się spektralnie barwnikiem uczulającym poza zakres czułości własnej emulsji składowych dodanego do nich w ilości od 0,01% do 0,3% w stosunku do ilości halogenku srebra. Mieszając następnie takie emulsje i wylewając na podłoże papierowe lub inne uzyskuje się materiał o zmiennej gradacji.

Dla objaśnienia sposobu według wynalazku służą poniższe przykłady, nie ograniczając go jednak w jakiegokolwiek mierze.

Przykład I. Otrzymywanie emulsji amoniakalnej.

Roztwór I 45°C

Woda destylowana	14000 ml
Bromek potasu	800 g
Jodek potasu	10 g
Kwas cytrynowy	50 g
Żelatyna	2000 g

Roztwór II 40°C

Woda destylowana	5000 ml
Azotan srebra	1000 g
Amoniak 25%	do rozpuszczenia osadu

Roztwór III 18°C

Kwas octowy 1:2	2100 ml
-----------------	---------

Przy ciągłym mieszaniu wlewa się szybko do roztworu I roztwór II. Do otrzymanej mieszaniny wlewa się w 4-tej minucie roztwór III. Po 30 minutach mieszaninę schładza się do skrzepnięcia, następnie płucze się do uzyskania wartości $pBr = 2$, po czym dodaje się 20 ml 5% roztworu jodku potasu i 900 g żelatyny suchej, całość topi się i przeprowadza się tak zwane dojrzewanie chemiczne przez utrzymywanie emulsji w temperaturze 50°C przez 20 do 60 minut.

Otrzymywanie emulsji bezamoniakalnej.

Roztwór I 45°C

Woda destylowana	5000 ml
Bromek potasu	1100 g
Jodek potasu	10 g
Żelatyna	345 g

Roztwór II 11°C

Woda destylowana	5500 ml
Azotan srebra	1000 g

Roztwór III

Żelatyna	500 g
----------	-------

Roztwory I i II zlewa się razem przez 5 minut do zbiornika ciągle mieszając powstałą mieszaninę. Po 20 minutach dodaje się żelatynę a po dalszych 15 minutach schładza się do skrzepnięcia. Emulsję płucze się następnie do wartości $pBr = 4$, po czym topi się ją i następnie utrzymuje w temperaturze 52°C przez 40 do 90 min.

Emulsje otrzymane w sposób wyżej wymieniony charakteryzują się podobnym kontrastem. Czułość emulsji składowych reguluje się czasem dojrzewania chemicznego i może się kształtować w taki sposób, iż obie emulsje mają taką samą czułość, względnie emulsja lepiej uczulająca się barwnikiem sensybilizującym posiada czułość niższą.

W obu przypadkach do emulsji dobrze uczulającej się barwnikiem sensybilizującym dodaje się sensybilizatora optycznego np. 1,1' — dwuetyloindobenzoksokarbocyaniny w ilości 0,1 do 1,5 g na 1 kg azotanu srebra, po czym miesza się ją z emulsją gorzej uczulającą się i wylewa na podłoże papierowe.

Uzyskany materiał charakteryzuje się gradacją, która zależna jest od rodzaju światła zastosowanego przy kopiowaniu. W przypadku gdy obie emulsje składowe posiadają tę samą czułość, emulsję kontrastową uzyskuje się przy naświetlaniu światłem niebieskim a emulsję miękką przy naświetlaniu światłem białym. Jeśli emulsja lepiej uczulająca się optycznie posiada czułość niższą to efekt będzie odwrotny.

Przykład II. Otrzymywanie emulsji amoniakalnej:

Roztwór I 48°C

Woda destylowana	20000 ml
Bromek potasu	750 g
Jodek potasu	10 g
Żelatyna	500 g

Roztwór II 18°C

Woda destylowana	6000 ml
Azotan srebra	1000 g
Amoniak 25%	do rozpuszczenia osadu

Roztwór III

Żelatyna	2500 g
----------	--------

Roztwór IV 21°C

Woda destylowana	2000 ml
Kwas siarkowy 25%	1500 ml
Kwas cytrynowy 10%	750 ml

Przy ciągłym mieszaniu, do roztworu I wlewa się roztwór II i dodaje żelatynę. Po 30 minutach dodaje się roztwór IV, schładza do skrzepnięcia i płucze się do uzyskania wartości $pBr = 2$. Z kolei emulsję stapia się, dodaje 1000 g żelatyny i 150 ml 1% roztworu jodku potasu po czym prowadzi się dojrzewanie chemiczne w 48°C przez 20 do 60 minut.

Otrzymanie emulsji bezamoniakalnej:

Roztwór I 67°C

Woda destylowana	16 000 ml
------------------	-----------

Bromek potasu	600 g
Jodek potasu	20 g
Żelatyna	500 g

5 Roztwór II 67°C

Woda destylowana	11 000 ml
Azotan srebra	1000 g

Roztwór III

10 Żelatyna	2300 g
-------------	--------

Przy ciągłym mieszaniu, do roztworu I wlewa się przez 1 minutę roztwór II. Po 4 minutach dodaje się żelatynę III. W 90 minutach schładza się do skrzepnięcia i płucze do uzyskania wartości $pBr = 4$, następnie stapia się i prowadzi dojrzewanie chemiczne w temperaturze 50°C przez 15 do 45 minut. Dalej postępuje się jak w przykładzie 1.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania halogenosrebranych emulsji fotograficznych o zmiennej gradacji przez zmieszanie ze sobą emulsji składowych po uprzedniej sensybilizacji spektralnej jednej lub obu emulsji składowych **znamienny tym**, że miesza się ze sobą emulsje w których kryształy halogenków srebra jednej emulsji składowej ograniczone są wyłącznie lub w przeważającej mierze ścianami 1,0,0, zaś kryształy drugiej emulsji wyłącznie lub w przeważającej mierze ścianami 1,1,1.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jedną lub obie emulsje składowe sensybilizuje się sensybilizatorem optycznym uczulającym poza zakres czułości własnej emulsji.
3. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że stosuje się emulsję lub emulsje składowe zawierające 0,01 do 0,3% sensybilizatora optycznego w stosunku do halogenku srebra.