



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

243387

(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

G 03 C 1/06

(22) Přihlášeno 01 04 85  
(21) PV 2351-85

(40) Zveřejněno 31 08 85

(45) Vydáno 15 09 87

(75)

Autor vynálezu

VOBOŘIL IVAN; DOSTÁL JOSEF ing., HRADEC KRÁLOVÉ; VÍT VÁCLAV ing.,  
SEMDRAŽICE

(54) Způsob přípravy chloro-bromostříbrných fotografických disperzí  
pro barevné pozitivní materiály s nízkým obsahem stříbra

Řešení se týká způsobu přípravy chloro-  
-bromostříbrných fotografických disperzí  
pro barevné pozitivní materiály s nízkým  
obsahem stříbra, který je vyznačen tím, že  
se disperze sráží současným přítokem roztoků  
dusičnanu stříbrného a halových solí do  
předlohy, která obsahuje vodné koloidní  
prostředí, bez měření velikiny pAg v reakční  
směsi a následné regulace množství přivá-  
zených roztoků, kde žádeucí morfologie a  
parametrů disperze je dosaženo přítomnos-  
tí solí Cd, Pb, Zn, Tl nebo Bi v reakční  
směsi.

Vynález se týká způsobu přípravy chloro-bromostříbrných fotografických disperzí pro barevné pozitivní materiály s nízkým obsahem stříbra.

Běžně používaným způsobem při přípravě chloro-bromostříbrných disperzí pro barevné pozitivní materiály je klasické jednotryskové srážení, při kterém se do předlohy obsahující roztok halogenidů a ochranného koloidu přidává roztok dusičnanu stříbrného.

Tak zpravidla vzniká halogenid stříbrný, jehož mikrokrystaly nemají krystalograficky definovatelné plochy a výsledná disperze se vyznačuje širokou distribuční křivkou velikostí mikrokrystalů.

Druhým používaným způsobem je novější dvoutryskové srážení, při kterém do předlohy obsahující ochranný koloid současně přitékají roztoky dusičnanu stříbrného a halových solí. Roztok jedné přitékající komponenty, zpravidla halogenidů, je regulován v závislosti na požadované koncentraci iontů  $Ag^+$  (veličina pAg) v předloze.

Tímto způsobem vznikají zpravidla mikrokrystaly halogenidu stříbrného o krystalograficky definovatelných plochách (většinou kubické, oktaedrální nebo dodekaedrické struktury) s velmi úzkou distribuční křivkou velikostí mikrokrystalů.

Nevýhodou jednotryskového srážení fotografických disperzí, které je popsáno v řadě publikací, jako např. C. E. K. Mees a T. H. James "Theory of the Photographic Process", 3. vydání Macmillan New York (1966), P. Glafkides, "Chimie Photographique", P. Montel, Paříž (1957) a H. Friesser "Die Grundlagen der photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden", Akademische Verlagsgesellschaft (1968), je nízká strmost výsledných disperzí, kterou je pak nutno kompenzovat vysokým obsahem stříbra ve výsledném barevném pozitivním materiálu.

Při dvoutryskovém srážení, které je popsáno v řadě publikací, jako např. "Fundamental Aspects of Growth and Shape of Photogr. Silver Halide Crystal" uveřejněné ve sborníku 5. mezinárodní konference z 18. 7. 1965 v Bernu, H. Klein, Moisar "Properties of Photographic Emulsions Grains" J. Phot. Sci. 12 242-251 (1964) a v řadě patentových spisů, jako např. US 3 999 048 a DE 2 534 965, znamená úzká distribuční křivka rozdělení velikostí částic fotografické disperze vysokou strmost a v důsledku toho i nižší obsah stříbra na plochu ve výsledném fotografickém materiálu.

Proti jednotryskovému srážení je ale dvoutryskové velmi náročné na přesnou regulaci přítoku jednotlivých fotograficky účinných komponent, na intenzitu míchání, typ míchadla, řešení reakční nádoby, na reprodukovatelnosti měření a regulaci veličiny pAg.

Z tohoto důvodu je dvoutryskové srážení fotografických disperzí investičně značně náročné, jak strojním vybavením, tak i příslušnou regulační elektronikou a měřicí technikou.

Uvedené nevýhody stávajících způsobů odstraňuje nový způsob přípravy fotografických disperzí podle vynálezu. Předmětem vynálezu je způsob přípravy chloro-bromostříbrných fotografických disperzí pro barevné pozitivní materiály s nízkým obsahem stříbra na jednotkové ploše politého fotomateriálu, který se vyznačuje tím, že se disperze sráží současným přítokem roztoku dusičnanu stříbrného a roztoku halových solí do předlohy, která obsahuje vodné koloidní prostředí, bez měření veličiny pAg reakční směsi a následné regulace množství přiváděných roztoků, přičemž žádoucí morfologie a parametrů disperze je dosaženo přítomností solí Cd, Pb, Zn, Tl nebo Bi v reakční směsi.

Obsah bromidu v disperzi je v rozmezí 3 až 30 %, s výhodou 8 až 16 %. Množství solí Cd, Pb, Zn, Tl nebo Bi při srážení disperzí je v rozmezí 0,001 až 0,1, s výhodou pak 0,01 až 0,05 mol/mol Ag.

Jako soli Cd je využito chloridu, bromidu nebo jodidu kadmátého, jako soli Pb dusič-

nanu olovnatého, jako soli Zn chloridu zinečnatého, jako soli Tl dusičnanu thalného a jako soli Bi dusičnanu vizmutitého. Odstranění vodorozpuštěných anorganických solí vzniklých při tvorbě disperze lze realizovat klasickým praním želatinového gelu disperze chladnou vodou nebo dekantací vodou po vydělení pevné fáze halogenidu stříbra pomocí flokulantu.

Jako flokulanty lze použít anionické polymery, např. polystyrolsulfonové kyseliny, sulfonované styrolové polymery a kopolymery, jak je uvedeno v patentovém spise DE 1 085 422, anionické povrchové aktivní látky, sulfonované naftely, jejich deriváty, anorganické soli, organická rozpouštědla, jako např. aceton, etanol a další, jak je uvedeno v patentových spisech US 2 618 556, 2 565 418, 3 241 969.

Jako flokulanty lze použít i deriváty želatiny např. ftalyl želatiny, tak jak je popsáno v patentovém spise US 2 614 928, 2 614 929, 2 728 662 a dalších, s výhodou pak fenylkarbamoyl derivát želatiny.

Pro redispersaci disperze lze použít želatinu, deriváty želatiny, hydrolyzované želatiny, tak jak je popsáno v patentových spisech US 3 778 278, polymerní látky přírodního původu jako např. albumin, agar, arabská guma, kasein, dextrans, hydrofilní polymery celulózy, estery celulózy, tak jak je popsáno v řadě patentových spisů, např. v US 2 327 808, syntetické polymery, jako např. akrylamidové polymery, kopolymery, polyvinylalkoholy a jejich deriváty, polyvinylacetyly, alkylované a sulfoalkylované akryláty a metakryláty, polyvinylpyrrolidony, polyvinylpyridiny, kopolymery kyseliny maleinové, vinylaminové kopolymery, polyalkyleniminy a jejich kopolymery, vinylimidazoly a další, tak jak je uvedeno např. v patentových spisech US 2 253 078 a 2 484 456.

Fotografické disperze podle vynálezu lze chemicky sensibilizovat obvyklými chemickými sensibilizátory obsahující síru, selen, nebo telur, jako např. aktivní želatina, thio-sulfát, thio-močovina, thio- a dithiokarbamidany, thioacetamidy, allylthioethiokyanát, S-allyl-thio-močovina a allylseleno-(teluro)-močovina, redukčními látkami, jako např. chloRIDEM cínatým, aminometansulfonovými kyselinami, polyaminy, dioxydem thio-močoviny, hydrasidy a dalšími látkami tak, jak je uvedeno v řadě patentových spisů, např. v US 1 623 499, 2 399 083, 3 297 447, 3 501 313, 3 518 689.

Lze je i sensibilizovat kovy platinové řady, jako např. zlato, rhodium, iridium, platina, paladium, ruthenium ve formě organických a anorganických komplexních solí, tak jak je uvedeno v řadě patentových spisů, např. v US 2 399 083, 2 448 060, 2 540 068, 3 367 778.

Ke stabilizaci fotografických disperzí podle našeho vynálezu lze použít běžné stabilizátory proti závoji v procesu stárnutí nebo závoji při zpracování za vyšších teplot, tak jak je uvedeno v patentových spisech US 2 444 605, 2 444 606, 2 450 397, 2 713 541, 2 708 161.

Fotografické disperze podle vynálezu lze spektrálně sensibilizovat, lze u nich použít běžná tvrdidla, aktivátory vyvolávání a smáčedla, tak jak je uvedeno v řadě patentových spisů, např. US 2 441 389 a 3 046 132.

Do fotografických disperzí podle vynálezu lze použít vodenerozpuštěné a vodorozpuštěné barvotvorné azurové, purpurové i žluté sěšky, DIR i DAR sěšky, tak jak je např. uvedeno v patentových spisech US 3 341 331 a 2 875 057.

Polevy fotografických barevných pozitivních materiálů podle vynálezu se provádějí na obvyklých barytevaných papírových podložkách nebo na laminovaných papírových podložkách bez nebo s reflexní vrstvou.

Výhodou barevných pozitivních materiálů podle vynálezu je možnost snížení obsahu stříbra na plochu při zachování hodnoty maximální optické hustoty jednotlivých vrstev  $D_{max}$ , zachování

hodnoty středního gradientu  $G$  a hodnoty citlivosti  $S$  a závoje  $D_0$ , proti klasicky připravovaným fotografickým disperzím a snížení investiční náročnosti, nároků na obsluhu, měření a regulaci proti disperzím připravovaným dvoutryskovým srážením.

Na připojeném obrázku jsou zobrazeny distribuční křivky velikosti mikrokrystalů disperzí připravených v následujících příkladech.

#### Příklad 1

Porovnávací disperze připravená klasickým způsobem - disperze A

|            |                           |         |
|------------|---------------------------|---------|
| Roztok I   | voda dest.                | 212 ml  |
|            | KBr                       | 1,415 g |
|            | NaCl                      | 12,89 g |
|            | RhCl <sub>3</sub> 0,001 % | 0,4 ml  |
|            | želatina                  | 1,56 g  |
| Roztok II  | voda dest.                | 206 ml  |
|            | AgNO <sub>3</sub>         | 14,06 g |
| Roztok III | voda dest.                | 103 ml  |
|            | AgNO <sub>3</sub>         | 6,86 g  |

Po vyhřátí roztoku I na 45 °C byl po dobu 30 s přidáván roztok II. Následovale krátké zrání a po něm byl během 1 min přidáván roztok III. Distribuční křivka velikosti mikrokrystalů je znázorněna na obr. 1 (křivka a).

Disperze byla stabilizována 1-fenyl-5-merkaptotetrazolem a 6-methyl-4-hydroxy-1,3,3a,7-tetraazaindenem.

#### Příklad 2

Porovnávací disperze připravená krystalizací s konstantním pAg - disperze B

|            |                   |         |
|------------|-------------------|---------|
| Roztok I   | voda dest.        | 300 ml  |
|            | NaCl              | 1,75 g  |
|            | želatina          | 3 g     |
| Roztok II  | AgNO <sub>3</sub> | 21,23 g |
|            | voda dest. do     | 125 ml  |
| Roztok III | KBr               | 1,48 g  |
|            | NaCl              | 6,57 g  |
|            | voda dest. do     | 125 ml  |

Po vyhřátí roztoku I na 55 °C byly do něj současně přiváděny roztoky II a III tak, aby hodnota pAg reakční směsi činila  $9,1 \pm 0,1$ . Hodnota pAg byla udržována konstantním průtokem roztoku II a regulovaným průtokem roztoku III.

Distribuční křivka velikosti mikrokrystalů je znázorněna na obr. 1 (křivka b). Disperze byla stabilizována stejným způsobem jako v příkladu 1.

#### Příklad 3

Disperze podle vynálezu - disperze C

|            |  |         |
|------------|--|---------|
| Rostok I   | voda dest.                             | 115 ml  |
|            | NaCl                                   | 1,41 g  |
|            | želatina                               | 9,35 g  |
| Rostok II  | AgNO <sub>3</sub>                      | 21,23 g |
|            | voda dest. do                          | 250 ml  |
| Rostok III | KBr                                    | 1,89 g  |
|            | NaCl                                   | 7,59 g  |
|            | CdCl <sub>2</sub> 2,5 H <sub>2</sub> O | 0,82 g  |
|            | RhCl <sub>3</sub> 0,001 %              | 0,4 ml  |

Po vyhřátí roztoku I na 51 °C byly do něj současně přiváděny roztoky II a III tak, aby doba přidávání roztoku III byla o 10 až 15 % delší než u roztoku II. Hodnota pAg nebyla regulována, její přibližně stejná hodnota je během srážení udržována přebytkem halových solí.

Distribuční křivka mikrokrystalů je znázorněna na obr. 1 (křivka g). K úzké distribuci přispívá přítomnost iontů Cd<sup>++</sup>. Disperze byla stabilizována stejným způsobem jako v příkladu 1.

#### Příklad 4

Disperze podle vynálezu - disperze D

|            |                   |         |
|------------|-------------------|---------|
| Rostok I   | voda dest.        | 150 ml  |
|            | NaCl              | 1 g     |
|            | želatina          | 8 g     |
| Rostok II  | AgNO <sub>3</sub> | 16,9 g  |
|            | TlNO <sub>3</sub> | 0,538 g |
|            | voda dest. do     | 100 ml  |
| Rostok III | KBr               | 1,44 g  |
|            | NaCl              | 5,72 g  |
|            | voda dest. do     | 110 ml  |

Po vyhřátí roztoku I na 50 °C byly do něj současně přiváděny roztoky II a III tak, aby doba přidávání roztoku III byla asi o 5 až 10 % delší než u roztoku II. Hodnota pAg nebyla regulována, je udržována přebytkem halových solí.

Distribuční křivka mikrokrystalů je shodná s příkladem 3. K úzké distribuci přispívá přítomnost iontů Tl<sup>+</sup>. Stabilizace byla provedena stejným způsobem jako v příkladu 1.

Fotografická disperze z příkladů 1 až 4 byly polity na skleněné desky tak, aby plošný obsah Ag činil 6 g/m<sup>2</sup>. Po usušení byly desky naexponovány a zpracovány v metol-hydrochinnové vývojce 6 min při 20 °C. Získané výsledky uvádí tabulka 1.

Tabulka 1

|                                    | Disperze A | Disperze B | Disperze C | Disperze D |
|------------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| D <sub>min</sub> -D <sub>sup</sub> | 0,03       | 0,01       | 0,01       | 0,01       |
| D <sub>max</sub>                   | 4,9        | 5,9        | 5,8        | 5,85       |
| G                                  | 4,5        | 6,2        | 6          | 6          |
| relativní citlivost                | 100        | 92         | 100        | 95         |

Z výsledků je zřejmé, že disperze C a D, připravené podle vynálezu, mají parametry podobné disperze B, připravená složitou řízenou krystalizací a vysoce překračují parametry srovnávací disperze A, připravená klasickou metodou.

Získané fotografické disperze z příkladů 1 - 4 byly sensibilovány 3-allyl-3'-ethyl-4'-5'-difenyl-4-keto-5-(1''-ethylidihydrochinonylidon-4''-ethyliden)thiazolino-thiazolocyenin bromidem barevné složky 1-hydroxy-2-(hexadecenylamino)-4-sulfonafalen. Po přidání polevo- vých přísad a tvrdidel, byl proveden polev na barytované papírovou podložku. Polevy byly sensitometricky exponovány a zpracovány následujícím postupem:

1. Vývojka - 5 min při 20 °C

|  |          |
|--|----------|
| Složení: hydroxyl aminsulfát               | 1,2 g    |
| N-etyl-N-(β-hydroxyetyl)-1,4-diaminobenzen | 4,5 g    |
| hexameta fosforečnan sodný                 | 2 g      |
| uhlíčitan draselný                         | 75 g     |
| siřičitan sodný                            | 0,5 g    |
| bromid draselný                            | 0,5 g    |
| voda dest. do                              | 1 000 ml |

2. Praní - 0,5 min

3. Přerušovací a ustalovací lázeň - 4 min při 20 °C

|                          |          |
|--------------------------|----------|
| Složení: Thiosíran sodný | 200 g    |
| siřičitan sodný          | 10 g     |
| dvojsiřičitan draselný   | 25 g     |
| voda dest. do            | 1 000 ml |

4. Bělící a ustalovací lázeň - 5 min při 20 °C

|                            |          |
|----------------------------|----------|
| Složení: chelaton 3        | 5 g      |
| chelatonát železitotosodný | 50 g     |
| uhlíčitan sodný            | 2 g      |
| siřičitan sodný            | 15 g     |
| thiosíran sodný            | 150 g    |
| thiomčovina                | 2 g      |
| voda dest. do              | 1 000 ml |

5. Praní - 15 min

6. Stabilizační lázeň - 1 min při 20 °C

|                      |          |
|----------------------|----------|
| Složení: octan sodný | 15 g     |
| formaldehyd (40%)    | 30 ml    |
| voda dest. do        | 1 000 ml |

Získané výsledky uvádí tabulka 2.

Tabulka 2

|            | obsah Ag/m <sup>2</sup> | obsah složky/m <sup>2</sup> | D <sub>min</sub> -D <sub>sup</sub> | D <sub>max</sub> | G   | relativní S |
|------------|-------------------------|-----------------------------|------------------------------------|------------------|-----|-------------|
| Disperze A | 0,8                     | 0,44                        | 0,09                               | 2,3              | 3   | 100         |
| Disperze B | 0,4                     | 0,41                        | 0,07                               | 2,4              | 3,1 | 94          |
| Disperze C | 0,4                     | 0,41                        | 0,07                               | 2,3              | 3   | 100         |
| Disperze D | 0,4                     | 0,41                        | 0,07                               | 2,3              | 3   | 97          |

Z tabulky je zřejmé, že disperze připravené podle vynálezu umožňují dosáhnout stejných nebo zlepšených parametrů barevného pozitivního materiálu při značně sníženém obsahu Ag/m<sup>2</sup>.

proti klasicky pripravovaným disperzím.

### P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy chloro-bromostříbrných fotografických disperzí pro barevné pozitivní materiály s nízkým obsahem stříbra, vyznačený tím, že se disperze sráží současným přítokem roztoků dusičnanu stříbrného a halových solí do předlohy, obsahující vodné koloidní prostředí, bez měření veličiny pAg reakční směsi a následné regulace množství přiváděných roztoků, kde žádoucí morfologie a parametrů disperze je dosaženo přítomností solí Cd, Pb, Zn, Tl nebo Bi v reakční směsi.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že obsah bromidu v disperzích je v rozmezí 3 až 30 %, s výhodou 8 až 16 %.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že množství solí Cd, Pb, Zn, Tl nebo Bi při srážení disperzí je v rozmezí 0,001 až 0,1, s výhodou 0,01 až 0,05, molu na mol stříbra.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že jako soli Cd je využito chloridu, bromidu, nebo jodidu kademnatého, jako soli Pb dusičnanu olovnatého, jako soli Zn chloridu zinečnatého, jako soli Tl dusičnanu thalného a jako soli Bi dusičnanu vizmutitého.

1 výkres

