

FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

270 388

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
G 03 C 1/02

(21) PV 7755-88.A
(22) Přihlášeno 25 11 88

(40) Zveřejněno 14 11 89
(45) Vydáno 17 05 91

(75) Autor vynálezu

STÁVEK JIŘÍ ing. CSc., KOBYLÍ NA MORAVĚ,
ŠÍPEK MILAN doc. ing. CSc., PRAHA,
MAREŠ MIROSLAV ing.,
VALUŠ JOSEF ing. CSc.,
PETERA JIŘÍ ing., HRADEC KRÁLOVÉ

(54)

Způsob přípravy fotografických
halogenidostříbrných emulzí

(57) Nukleace se provádí v prostředí ochranného koloidu želatiny vyrobené z rybích kostí či kůže, v intervalu pBr 0,8 až 2,7, pH 1 až 11, při teplotách 1 až 50 °C. Snížení teploty během nukleace umožňuje snížit distribuční funkci velikostí tabulárních krystalů a přípravu hexagonálních tabulárních halogenidostříbrných krystalů.

Vynález se týká způsobu výroby fotografických halogenidostříbrných emulzí, které sestávají z ochranného koloidu a tabulárních krystalů halogenidů stříbra.

Fotografické emulze s tabulárními krystaly vykazují řadu výhodných vlastností, jichž lze využít pro zlepšení vlastností fotografického obrazu, ke zvýšení světelné citlivosti a k úspoře stříbra.

Tabulární krystaly halogenidů stříbra jsou definovány takto:

1. jsou to krystaly halogenidů stříbra ohraničené paralelními krystalickými plochami (111) nebo (100), přičemž průměr krystalu značně převyšuje jeho tloušťku,
2. maximální tloušťka tabulárních krystalů je $h < 0,5 \text{ } \mu\text{m}$ a průměr $d > 0,6 \text{ } \mu\text{m}$. Průměrem tabulárního krystalu se rozumí průměr kruhu, který má stejnou plochu jako je projekční plocha tabulárního krystalu. Tloušťkou krystalu se rozumí vzdálenost dvou paralelních ploch. Zavádí se pojem střední poměr stran, který charakterizuje tabulární krystaly z hlediska jejich geometrie:

$$f = \frac{1}{n} \sum_{n=1}^n \frac{d_1}{h_1}$$

Pro soubor tabulárních krystalů se vyžaduje střední poměr stran alespoň $f > 5 : 1$.

3. pro soubor tabulárních krystalů v emulzi se vyžaduje, aby s celkové projekční plochy všech halogenidostříbrných krystalů přítomných v emulzi alespoň 50 % projekční plochy připadlo na tabulární krystaly.

V režimu dvouproudového srážení nebo Ostwaldova růstu lze připravit soubory tabulárních krystalů o středním poměru stran $f > 5 : 1$ až $f < 200 : 1$. Pro praktické využití jsou vhodné ty emulze s tabulárními krystaly, jejichž střední poměr stran leží v intervalu $f > 5 : 1$ až $f < 20 : 1$. Pro praktické použití je výhodné, když na tabulární krystaly připadá více než 90 % z celkové projekční plochy všech krystalů v emulzi.

Pro mnohé výhodné vlastnosti emulzí s tabulárními krystaly halogenidů stříbra byla věnována značná pozornost přípravě těchto fotografických emulzí. Přehled o stavu poznání přípravy tabulárních krystalů halogenidů stříbra lze získat např. v literárních přehledech:

Stávek J., Šípek M.: Způsoby výstavby objemu krystalů halogenidů stříbra, Závěrečná zpráva 82226/03/85, VŠOHT Praha 1985

Breslav J. A., Pejsachov V. V., Kaplun L. J.: Příprava a vlastnosti tabulárních mikrokryсталů halogenidů stříbra, Usp. Nauč. Fot., Moskva, Nauka, 1986.

Velkou obtíž při přípravě tabulárních krystalů halogenidů stříbra představuje vyřešení těchto problémů:

1. relativně široká distribuce velikostí tabulárních krystalů,
2. vznik a růst netabulárních krystalů,
3. vznik a růst tabulárních krystalů s různým počtem rovin dvojčatění.

Z těchto tří nežádoucích vlastností pak vyplývají nevýhody fotografických tabulárních halogenidostříbrných emulzí:

1. nelze zvýšit gradaci charakteristické křivky,
2. široká distribuce velikostí krystalů neumožní nalézt optimální podmínky chemické sensibilizace pro malé i velké tabulární krystaly, neboť optimální podmínky pro chemické zrání velkých a malých krystalů se značně liší.

Při vzniku a růstu tabulárních krystalů halogenidů stříbra se v krystalu může vytvářet několik rovin dvojčatění. Vlivem počtu rovin dvojčatění na výsledný tvar tabulárních krystalů se zabýval J. Maskasky v J. Imag. Sci. 31, 1, str. 15-26, 1987. Pokud jsou v krystalu tyto roviny dvojčatění dvě, pak výsledný růstový tvar je hexagonální tabulární

krystal. Je-li počet dvojčatění tři nebo pět, pak vzniká tabulární krystal trojúhelníkového tvaru.

Protože optimální podmínky pro chemické zrání hexagonálních a trojúhelníkových tabulárních krystalů se liší, nelze nalézt optimum chemického zrání pro oba typy tabulárních krystalů.

Srovnají-li se rozměry trojúhelníkových a hexagonálních tabulárních krystalů při stejných projekčních plochách obou typů krystalů, pak vyplývá, že velikost trojúhelníkových tabulárních krystalů je 1,23 krát větší než hexagonálních. Tudiž pro zlepšení zrnitosti obrazu bude výhodnější používat pouze hexagonální tabulární krystaly halogenidů stříbra.

Cílem vynálezu je příprava negativních a přímopositivních halogenidostříbrných emulzí s krystaly halogenidů stříbra se stejnou růstovou formou a úzkou distribucí velikostí částic. Takové emulze pak vykazují zvýšenou světelnou citlivost, gradaci, menší zrnitost, lepší ostrost obrazu, vyšší krycí sílu, lepší celkovou kvalitu obrazu a stálost vůči tlakové desenzibilizaci.

Předmětem vynálezu je nalezení podmínek přípravy pro vznik a růst halogenidostříbrných krystalů v ochranném koloиду s těmito vlastnostmi:

1. alespoň 90 % celkové projekční plochy připadá na tabulární krystaly halogenidů stříbra,
2. alespoň 70 % celkové projekční plochy připadá na tabulární hexagonální krystaly halogenidů stříbra,
3. za hexagonální krystal se požaduje takový krystal, u něhož poměr nejdelší hrany k nejmenší je menší než 2 : 1 (viz obr. 1),
4. distribuce velikostí tabulárních krystalů je menší než $C_v < 20 \%$, přičemž variační koeficient je definován:

$$C_v = \frac{\text{směrodatná odchylka}}{\text{střední velikost krystalů}} \times 100,$$

5. soubory tabulárních krystalů halogenidů stříbra vykazují střední poměr stran větší než $f > 5 : 1$.

Při přípravě tabulárních krystalů halogenidů stříbra je kritickým krokem stadium nukleace, kdy je potřebné vytvořit v krystalech defekt dvojčatění (nejvýhodnější dvě roviny dvojčatění pro růst hexagonálních tabulárních krystalů), přičemž distribuce velikostí krystalů s defektem dvojčatění by měla být co nejužší.

Z literatury je velmi dobře znám vliv pBr a pI na vznik a růst tabulárních krystalů, viz např. DOS 36 44 159. Stejně tak byly studovány: vliv pH, typu a koncentrace želatiny na vznik defektu dvojčatění, viz např. Eur. Pat. Appl. 0 228 256.

Některé práce se zabývají studiem mechanismu vzniku a růstu tabulárních krystalů. Jedním z možných mechanismů, kterým lze objasnit vznik defektu dvojčatění a růst tabulárních krystalů je koagulace mikrokystalů, viz např. V. E. Walworth, W. D. Slafer, A. B. Holland: J. Imag. Sci. 31, 3, 108 (1987) a Kaplun L. J., Sergeeva I. T., Breslav J. A., Andrejanov V. V. ve Sborníku naučných trudov, str. 5-15, GOSNIIMFOTOPROJEKT, Moskva 1987.

V práci Breslava a kol. závislost vzniku defektu dvojčatění a růstu tabulárních krystalů na koncentraci mikrokystalů halogenidů stříbra o velikosti 20 až 200 nm názorně ukazuje, jak výrazně lze napomoci vzniku defektu dvojčatění zvýšením počtu částic mikrokystalů halogenidů stříbra v jednotce objemu emulze. V dalším kroku se provede Ostwaldovo zrání, kdy částice bez defektu dvojčatění se rozpouštějí, čímž se příznivě ovlivní procentický podíl tabulárních krystalů v emulzi.

Halogenidostříbrné emulze s vysokou koncentrací částic lze připravit několika způsoby. Pro přípravu tabulárních krystalů se ukázalo jako nejvýhodnější regulovat koncentraci částic v jednotce objemu poklesem teploty systému. Ukázalo se, že snižováním teploty

systému během nukleace začínají převažovat v systému hexagonální tabulární krystaly halogenidů stříbra.

Nukleace při nízké teplotě nabízí tyto výhody:

1. narůstá podíl tabulárních krystalů, tyto krystaly jsou malé, menší než $0,1 \mu\text{m}$,
2. vzniklá nuklea s defektem dvojčatění jsou stabilní, neboť při nízké teplotě je potlačeno Ostwaldovo zrání. Rychlost růstu vzniklých nukleí je při nízké teplotě malá, proto vznikající nuklea mají úzkou distribuční funkci velikosti částic,
3. při nízké teplotě probíhá nukleace ve prospěch vzniku tabulárních krystalů s potlačením tvorby jiných růstových forem.

Jako ochranného koloidu pro přípravu fotografických halogenidostříbrných emulzí se používá želatina. Obvykle používaná želatina, vyráběná ze zvířecích kostí či kůže, má přechod sol - gel v oblasti 31 až 33°C . Je-li třeba provést srážení při nižší teplotě, je nutné snížit koncentraci želatiny v roztoku. Např. v roztoku $0,8\%$ hmotnostních klesá přechod sol-gel na cca 25 až 28°C . Koncentraci želatiny však nelze snižovat libovolně, neboť méně koncentrované roztoky želatiny strácejí své ochranné koloidní účinky.

Jinou možností snížení přechodu sol - gel je použití želatiny s nízkou molekulární hmotností v rozsahu cca $2\,000$ až $100\,000$. Takové želatiny se připravují štěpením za použití např. enzymů. Tento proces je však obtížně regulovatelný.

Novost vynálezu spočívá v tom, že alespoň pro stadium nukleace tabulárních krystalů halogenidů stříbra bylo použito nového typu želatiny, která byla vyrobena z kostí ryb. Želatina připravená z této suroviny se liší od všeobecně používaných želatin z kostí a kůže zvířat složením a zastoupením aminokyselin. Toto jiné chemické složení želatiny vyrobené z kostí ryb posměňuje i některé vlastnosti této želatiny jako např. vodné roztoky této želatiny mají přechod sol - gel 8 až 10°C . Zředěnější roztoky (1% hmotnostní) této želatiny lze ochladit až na 3°C .

Celý proces vzniku a růstu tabulárních krystalů lze provést podle všeobecně známého postupu pro přípravu tabulárních krystalů. Současný stav poznání přípravy tabulárních krystalů halogenidů stříbra je vyložen v DOS 37 07 135. Za vhodných podmínek proběhne nukleace, poté následuje Ostwaldovo zrání a nakonec růst tabulárních krystalů.

Nukleace se provádí za těchto podmínek: hodnota $p\text{H}$ může být v rozmezí $0,8$ až $2,5$; hodnota $p\text{I}$ v rozmezí $4,5$ až $1,5$ (viz DOS 36 44 159). Koncentrace želatiny $0,05$ až 2% hmotnostních. V příkladech v DOS 37 07 135 je koncentrace želatiny $0,8\%$ hmotnostních a teplota, při níž byla provedena nukleace 30°C . Mámi použitá želatina umožňuje snížit nukleační teplotu až na 1°C . Koncentrace vodíkových iontů - $p\text{H}$ - se pohybuje v rozmezí $p\text{H} = 1$ až 10 .

Po ukončení nukleace se provede Ostwaldovo zrání (rozpouštění netabulárních krystalů). Ostwaldovo zrání se provede takto:

1. zvýšení reakční teploty na 40 až 80°C ,
2. úprava koncentrace želatiny na 1 až 10% hmotnostních, přičemž přidávaná želatina může být vyrobena jak z ryb tak i z kostí či kůže zvířat,
3. přítokem dusičnanu stříbrného nastavit vyšší $p\text{H}$ v rozmezí $1,5$ až $3,0$. Neutralizace bromidových iontů snižuje rozpustnost systému, neboť Ostwaldovo zrání při nízkém $p\text{H}$ vede k rozšíření distribuční funkce velikostí částic.

Po ukončení Ostwaldova zrání může začít růst tabulárních krystalů. Do krystalizátoru přitékají dva či více proudů stříbrných a halogenidových iontů. Pro urychlení růstu se může do krystalizátoru přidat rozpouštědlo jako třeba: thioether, amoniak, rhodanid a pod. Rychlost přítoku do krystalizátoru je třeba regulovat tak, aby nebyla překročena tzv. kritická rychlost přítoku, kdy vznikají nová stabilní nuklea. Výstavbu objemu tabulárních krystalů lze měnit v širokém rozmezí: složení halogenidů např. poměr jodidu k bromidu lze zvýšit až k mezi rozpustnosti jodidu v krystalické mřížce bromidu stříbrného. Stejně tak

lze během růstu tabulárních krystalů přidávat různé dopanty jako např. ionty kovů kadmia, olova, thalia, erbia, bismutu, iridia, zlata, platiny a pod.

Volbou výstavby objemu tabulárních krystalů stříbra se mohou připravit fotografické emulze jak pro negativní emulze tak i pro přímopositivní emulze.

Po ukončení růstu tabulárních krystalů a po odstranění rozpustných solí se provedou další kroky výroby fotografického materiálu jako např. chemická a optická sensibilizace, přidavek dalších potřebných komponent - stabilizátory, barvotvorné složky, DIR složky atd. Po polevu se získaný sáznamový materiál vyhodnotí podle všeobecně známých postupů ve fotografické chemii.

Podstata vynálezu bude objasněna na následujících příkladech.

Příklad 1

V krystalizátoru byly nastaveny tyto podmínky:

objem nastaven na 1000 ml

pBr = 1,3 pI = 3,3 pH = 6,0 t = 30 °C

8 g želatiny vyrobené z rybích kostí.

Do krystalizátoru bylo přivedeno 20 ml 2M AgNO₃ a 20 ml 2M KBr rychlostí 15 ml/min.

Poté byla teplota systému zvednuta na 70 °C a bylo přidáno 200 ml 10% želatiny (ftaloylderivát) a 150 mg 3,6-dithiooctan-1,8-diolu. Pak byla nastavena hodnota pBr = 2,5 přítokem 2M AgNO₃ rychlostí 1 ml/min.

Pak byly do systému přiváděny 2M roztoky AgNO₃ a 2M KBr v množství 500 ml/min během 80 minut a to tak, že objemová rychlost přítoku reaktantů byla zvyšována lineárně z počáteční hodnoty 1 ml/min na konečných 15 ml/min.

Během růstové fáze tabulárních krystalů byla udržována hodnota na pBr = 2,5.

Po ukončení srážení byl odebrán vzorek a pomocí elektronové mikroskopie byly vyhodnoceny charakteristiky získané fotografické emulze. Výsledek je uveden v tabulce I.

Příklad 2

Postup v tomto příkladu je shodný s postupem v příkladu 1 s tím rozdílem, že teplota během nukleace byla 3 °C. Výsledek vlastností připravené fotografické emulze je uveden v tabulce I. (viz též obr. 2).

Tabulka I

Geometrické charakteristiky připravených fotografických emulzí s tabulárními krystaly halogenidů stříbra

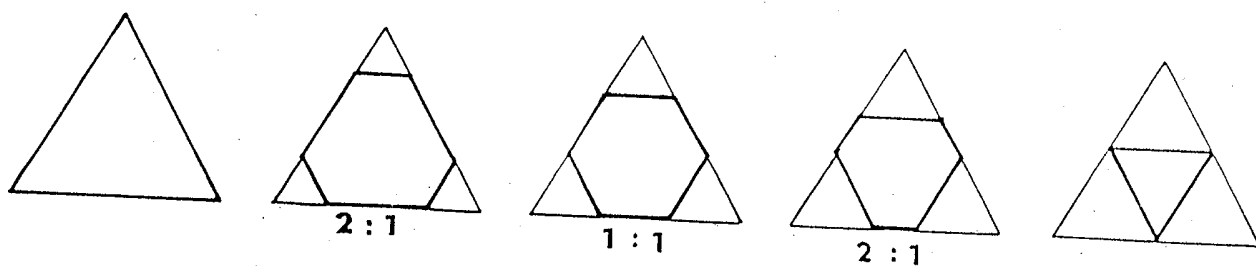
No	střední velikost krystalu	střední tloušťka krystalu	% proj. plochy T-krystalů	C _v
1	1,25	0,27	90 %	18
2	1,38	0,18	94 %	12

Účinek předkládaného vynálezu je v tom, že snížením teploty ve fázi nukleace se sníží i variační koeficient rostoucích tabulárních krystalů halogenidů stříbra.

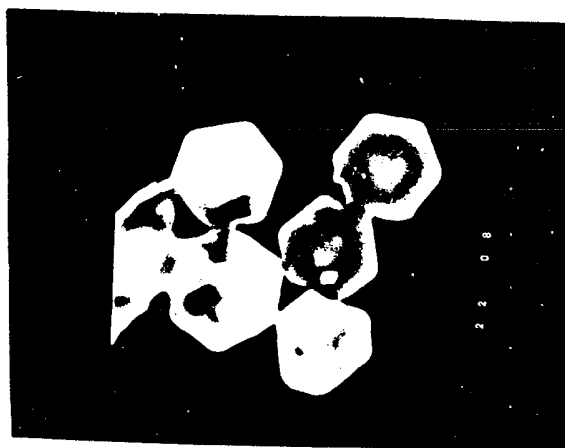
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby fotografických halogenidostříbrných emulzí, které sestávají z ochranného koloidního prostředí a tabulárních krystalů halogenidů stříbra, jejichž velikost je větší než $0,5 \mu\text{m}$ a tloušťka je menší než $0,35 \mu\text{m}$ a o středním poměru stran $f > 5 : 1$, přičemž projekční plocha tabulárních krystalů představuje alespoň 50 % z celkové projekční plochy všech krystalů přítomných v emulzi, vyznačující se tím, že nukleace probíhá v ochranném koloidu želatiny vyrobené z rybích kostí či kůže v rozsahu teplot 1 až 50°C při koncentraci želatiny 0,05 až 10 % hmotnostních a při pBr 0,8 až 2,7, koncentrace jodidových iontů maximálně 0,1 mol/l a pH 1 až 11.

1 výkres



Obr. č. 1



Obr. č. 2