



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

214599

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
G 03 C 1/02

(22) Přihlášeno 15 04 81

(21) (PV 2860-81)

(40) Zveřejněno 15 09 81

(45) Vydáno 30 03 84

(75)

Autor vynálezu

SÝKORA RADOMÍR RNDr., LELEKOVICE, RYŠAVÁ VĚRA prom. chem.,
DRAHONSKÝ JIŘÍ, ZÁPALKOVÁ KVĚTOSLAVA prom. chem., SPILLER
LUBOMÍR ing., BRNO

(54) Fotografické halogenstříbrné emulze s rhoditými solemi

Fotografické halogenstříbrné emulze s rhoditými solemi se vyznačují nestabilitou základních senzito-metrických parametrů, zvláště užitečného rozsahu expozic v průběhu skladování hotových materiálů. Výrazná je tato nestabilita u kyselých jemnozrn-ných emulzí, u kterých se v konečné fázi přípravy zvyšuje z provozních důvodů hodnota pH.

Nestabilita emulzí je odstraněna přísadou derivátů 3-pyrazolidonu, s výhodou 1-fenyl-3-pyrazolidonu v množství 10^{-4} až 10^{-2} mol/mol Ag, přidaných v konečné fázi přípravy emulze.

Vynález je použitelný ve fotografickém průmyslu, zvláště při výrobě pozitivních materiálů na papírové podložce.

Vynález řeší problematiku stability fotografických jemnozrnných halogenstříbrných emulzí, obsahujících rhoditě soli. Emulzifikace jemnozrnných emulzí je zpravidla vedena v kyselém prostředí. Koncentrace rhoditých solí určuje užitečný rozsah expozic této emulze a ovlivňuje její citlivost, velikost zrn určuje pak její krycí schopnost. Jemnozrnná halogenstříbrná emulze, srážená v kyselém prostředí za přítomnosti rhoditých solí se vyznačuje tím, že po vyvolání dává obraz se zvláště vysokou maximální odraznou optickou hustotou, zanedbatelným závojem a gradačními vlastnostmi, závislými na koncentraci rhoditých solí. Vynikající vlastnosti této emulze však nejsou stabilní a v průběhu přirozeného i umělého stárnutí fotomateriálů dochází k nárůstům užitečného rozsahu expozic i citlivosti, to znamená k poklesu účinnosti rhoditých solí. Tento pokles je závislý na konečné hodnotě pH emulze při polevu na podložku a zhoršuje se s nárůstem pH. Z toho důvodu bylo dosud nutné polévat emulzi při velmi nízkém pH, aby pokles účinnosti rhoditých solí byl omezen na minimum. Nízké pH emulze však podstatně omezuje účinné provozní využití jemnozrnných emulzí s vysokou krycí schopností, zvláště pro potíže s tvrzením těchto emulzí.

Od roku 1945, kdy bylo použití rhoditých solí ve fotografických emulzích zveřejněno, je problematika nestability těchto emulzí řešena až paten-tem DT 26 32 202 z roku 1976. Jako stabilizačních přísad je zde použito derivátů hydrochinonu a aminofenolu.

Nyní bylo překvapivě zjištěno, že výše uvedené nedostatky lze odstranit, jestliže se jako stabilizační přísady použijí deriváty 3-pyrazolidonu. Předmětem vynálezu jsou fotografické halogenstříbrné emulze s rhoditými solemi, vhodným ochranným koloidem, senzibilizátory, stabilizátory závoje, tvrdicími látkami a dalšími přísadami, které obsahují v případě chlorobromostříbrné emulze minimálně 30 molárních % chloridu stříbrného a v případě emulze chlorobromojodostříbrné minimálně 30 molárních % chloridu stříbrného a maximálně 5 molárních % jodidu stříbrného, 10^{-9} – 10^{-5} molu rhoditých solí a 10^{-4} – 10^{-2} molu derivátu 3-pyrazolidonu na mol stříbra.

Výhody vynálezu se projevují ve výrazném zlepšení stability základních senzitometrických parametrů emulze v průběhu přirozeného i umělého stárnutí v širokém rozmezí pH, optimálně při pH 4–6.

Novou přísadou stabilizované fotografické halogenstříbrné emulze, u nichž je žádaného kontrastu dosaženo účinkem rhoditých solí, vykazují zlepšení stability senzitometrických parametrů během skladování. Je u nich odstraněn nepříznivý vliv rhoditých solí na průběh stárnutí fotomateriálů, zvláště v oblasti gradačních hodnot. Specifický význam má toto zlepšení stability pro kyselé jemnozrnné fotografické halogenstříbrné emulze s vysokou krycí schopností, poněvadž nová stabilizační přísada zajistí jejich stabilitu i po zvýšení pH na konečnou hodnotu, zaručující spolehlivou rychlost

tvrdicího procesu. Provozní realizaci těchto emulzí s vysokou krycí schopností, politých na podkladovou surovinu, lze dosáhnout snížení dosud používaných plošných obsahů stříbra minimálně o 20 % při zachování všech kvalitativních ukazatelů.

Vynález osvětlí následující příklady.

Příklad 1

Byla připravena halogenstříbrná zvětšovací emulze tvrdé gradace s obsahem 66,3 molárních % AgCl 33,6 molárních % AgBr a 0,1 molárních % AgJ. Srážení bylo prováděno při pH 3,8 za přítomnosti $5 \cdot 10^{-7}$ molu $RhCl_3$ /mol Ag. Jako ochranného koloidu bylo použito želatiny. Po skončení fyzikálním a chemickým zrání se upravil přebytek volných halogenidů na hodnotu vodivosti 22 mS cm^{-1} . Po přidání senzibilizátorů, stabilizátorů závoje se zvýšilo pH na 4,5 a polily na papírovou podložku 2 zkoušky – jedna bez, druhá s novou stabilizační přísadou. V senzitometrické vývojce byl zpracován materiál čerstvý, dále materiál šest měsíců skladovaný za normálních laboratorních podmínek a materiál ponechaný 3 dny při 50°C v termostatu (TH). Stanovení základních senzitometrických parametrů, uvedených v následujících tabulkách, bylo provedeno podle ČSN 66 6605.

1-fenyl-3-pyrazolidon	mol/mol Ag	0	$2 \cdot 10^{-3}$
Užitečný rozsah expozic	materiál čerstvý	0,7	0,7
	po 6 měsících	1,0	0,7
	po TH	1,0	0,7
Citlivost	materiál čerstvý	71	71
	po 6 měsících	112	80
	po TH	112	80

U uvedeného příkladu se hodnoty hustoty závoje rD_0 a maximální odrazné hustoty $rD \text{ max}$ nemění a činí pro plošný obsah stříbra $1,1 \text{ g/m}^2$ $rD_0 = 0,00$ a $rD \text{ max} = 2,19$.

Příklad 2

Byla připravena halogenstříbrná emulze podle příkladu 1 s tím rozdílem, že konečná hodnota pH emulze byla zvýšena na 5,3.

1-fenyl-3-pyrazolidon	mol/mol Ag	0	$2 \cdot 10^{-3}$
Užitečný rozsah expozic	materiál čerstvý	0,7	0,7
	po 6 měsících	1,1	0,7
	po TH	1,2	0,8
Citlivost	materiál čerstvý	80	80
	po 6 měsících	140	80
	po TH	160	80

U uvedeného příkladu se hodnoty hustoty závoje rD_0 a maximální odrazné hustoty rD_{max} nemění a činí pro plošný obsah stříbra $1,0 \text{ g/m}^2$ $rD_0 = 0,00$ a $rD_{max} = 2,16$.

Příklad 3

Byla připravena halogenstříbrná emulze podle příkladu 1 s tím rozdílem, že koncentrace $RhCl_3$ byla snížena na $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/mol Ag}$. Hodnota konečného pH byla upravena na 5,2.

1-fenyl-3-pyrazolidon	mol/mol Ag	0	$1 \cdot 10^{-2}$
Užitečný rozsah expozic	materiál čerstvý	1,0	1,0
	po 6 měsících	1,3	1,1
	po TH	1,2	1,0
Citlivost	materiál čerstvý	100	100
	po 6 měsících	200	125
	po TH	250	125

U uvedeného příkladu se hodnoty hustoty závoje rD_0 a maximální odrazné hustoty rD_{max} nemění a činí pro plošný obsah stříbra $1,1 \text{ g/m}^2$ $rD_0 = 0,00$ a $rD_{max} = 2,14$.

Příklad 4

Byla připravena halogenstříbrná emulze podle příkladu 1 s tím rozdílem, že byly přidávány různé deriváty 3-pyrazolidonu. Výsledky termostátových zkoušek jsou uvedeny v tabulce:

Derivát 3-pyrazolidonu	Užitečný rozsah expozic	Citlivost			
		Materiál			
		čerstvý	po TH	čerstvý	po TH
bez přísady		0,7	1,0	71	125
1-fenyl-4-metyl-3-pyrazolidon $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/mol Ag}$		0,7	0,7	71	80
1-fenyl-4,4-dimetyl-3-pyrazolidon $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/mol Ag}$		0,8	0,8	80	90
1-fenyl-2-acetyl-3-pyrazolidon $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/mol Ag}$		0,7	0,7	80	80

Tento vynález je možno v plném rozsahu využít při výrobě pozitivních halogenstříbrných emulzí, které svým složením odpovídají vynálezem vymezeným podmínkám. Aplikací je možno dosáhnout výrazného snížení spotřeby deficitního dusičnanu stříbrného při zachování všech kvalitativních ukazatelů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Fotografické halogenstříbrné emulze s rhoditými solemi, s vhodným ochranným koloidem, senzibilizátory, stabilizátory závoje, tvrdícími látkami a dalšími přísadami, vyznačené tím, že emulze chlorobromostříbrné obsahují minimálně 30 molárních % chloridu stříbrného a emulze

chlorobromojodostříbrné minimálně 30 molárních % chloridu stříbrného a maximálně 5 molárních % jodidu stříbrného, 10^{-9} až 10^{-5} molu rhoditých solí a 10^{-4} až 10^{-2} molu derivátu 3-pyrazolidonu, s výhodou 1-fenyl-3-pyrazolidonu, na mol stříbra v emulzi.