

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

240364

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 26 08 83
(21) (PV 6220-83)

(40) Zveřejněno 16 07 85

(45) Vydáno 15 08 87

(51) Int. Cl.⁴
G 03 C 1/08

(75)

Autor vynálezu

ARIENT JOSEF dr. ing. DrSc., PARDUBICE; DOSTÁL JOSEF ing.;
HRDLÍČKA JAROSLAV, HRADEC KRÁLOVÉ

(54) Způsob emulgace barvotvorných disperzních složek

1

2

Byl vypracován nový způsob emulgace dispersních barvotvorných složek za použití kombinace nízkovroucího ve vodě rozpustného nebo nerozpustného organického rozpouštědla s vysokovroucím rozpouštědlem na bázi alkylaryloxypolyethylenoxidů a dispergačního prostředku na bázi derivátů sulfonovaných alkylaryloxypolyethylenoxidů, přičemž poměr nízkovroucího rozpouštědla a vysokovroucího rozpouštědla k barvotvorné složce je 0,1—2 ku 0,5—2 ku 1.

Vynález se týká emulgace barvotvorných dispersních složek pro světlocitlivý halogenstříbrný i černobílý materiál.

Dispersní barvotvorné složky, tj. složky nerozpustné ve vodném prostředí (dříve nazývané složky chráněné) se musí uvádět do vodných roztoků želatiny zcela jiným technologickým postupem než je tomu u vodorozpustných barvotvorných složek. Dispersní barvotvorné složky je nutno pomocí nejrozličnějších přísad a za pomoci vhodných mechanických zařízení převést na emulze nebo disperze o určité velikosti částic, které potom vytvářejí s želatinovými roztoky nepravé roztoky.

Jednou z nejrozšířenějších a nejběžněji používanou metodou je emulsifikace barvotvorných složek v organických rozpouštědlech o b. v. 170 °C event. vyšším, které se nemísí s vodou, s nízkovroucími organickými rozpouštědly, které se nemísí anebo omezeně mísí s vodou nebo s vodorozpustnými organickými rozpouštědly. Rozpouštědla se používají v rozličných kombinacích.

Jako vysokovroucí rozpouštědla, která se nemísí s vodou, se používají

di-n-butylftalát,
benzylsulfát,
tri-o-kresylfosfát,
monofenyl-di-o-chlorfenylfosfát,
dioktylftalát,
dibutylsebakát,
acetyltributylcitrát,
tri-terc.-oktyltrimelitát,
n-nonylphenol,
dioktylbutylfosfát,
N,N-diethylaurylamid,
3-pentadecylfenyléter a
2,5-di-sek-amylfenolbutyléter

[patent US 2,322,027, patent DE 2,536,191].

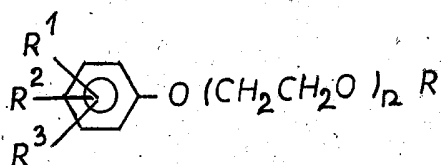
Výběr nízkovroucích rozpouštědel, jimiž se napomáhá převádění dispersních barvotvorných složek do roztoku vysokovroucích rozpouštědel, je velmi náročný, protože rozpouštědla musí splňovat celou řadu technologických, bezpečnostních, hygienických a ekonomických podmínek. V patentové literatuře je popsána celá řada rozpouštědel s vodou nemísitelných jako je ethylacetát, methylacetát, propylacetát, butylacetát, isopropylacetát, ethylpropionát, sek-butylalkohol, ethylmravenčan, butylmravenčan, nitromethan, tetrachlormethan i rozpouštědel ve

vodě nerozpustných (zcela nebo omezeně) jako je methylisobutylketon, beta-ethoxyethylacetát, cellosolve, karbitolacetát, methoxytriglykolacetát, acetylaceton, diacetonalkohol, butylkarbinol, methylkarbinol, methanol, ethanol, acetonitril, dimethylformamid, dioxan apod. patent DE 2,528,845 (1974), 2,532,225 (1974), 2,536,191 (1974), patent GB 1,142,553 (1967), patenty US 2,801,171, 2,801,171, 2,801,170, 2,949,360 a 3,468,666.

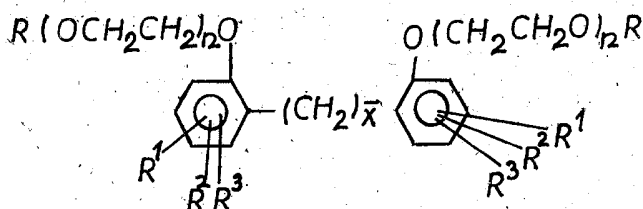
Jako nejpoužívanější rozpouštědlo nízkovroucí se v současné době používá ethylacetát. Množství ethylacetátu potřebné k převedení složky do roztoku vysokovroucích rozpouštědel se pohybuje od 3- do 10násobku hmotnostního množství složky. Je to tedy množství příliš velké, než aby mohlo být vymýváno do pracích vod a musí se proto oddestilovat a příslušným způsobem regenerovat. Tato v provozech výroby fotografických materiálů neběžná technologie není vítaná, a to tím spíše, že i v sebelépe odpařeném materiálu zůstává 2 až 5 % zůstatkového ethylacetátu, který může být při sušení konečného fotografického materiálu příčinou výbuchu nebo požáru. Použití ethylacetátu je dáno jeho výbornými technologickými vlastnostmi, je univerzálně použitelný prakticky pro všechny barvotvorné složky a je vhodný do kombinací téměř se všemi vysokovroucími rozpouštědly. Jeho nevýhodou je výše popsáný složitý způsob jeho odstraňování z fotografických emulzí a nízký stupeň bezpečnosti celého technologického procesu.

Z vysokovroucích rozpouštědel se nejvíce používá dibutylftalát, tri-o-kresylfosfát, cellosolveftalát apod. K usnadnění dispergace, event. emulgace barvotvorných složek se přidávají k emulgované směsi dispergátory jako je např. ditolylmethandisulfonová kyselina, dinaftylmethandisulfonová kyselina, 1-(4-sulfofenyl)-3-methyl-4-oktylpyrazolon-5- apod.

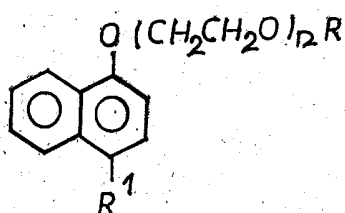
Obsáhlým zkoumáním nízkovroucích rozpouštědel bylo nyní nalezeno, že pro účinnou emulgaci barvotvorných složek v želatinových nebo fotografických emulzích je z nízkovroucích rozpouštědel vhodný butylalkohol, isopropanol, terc.butylalkohol a alifatické alkoholy C₅₋₇ s rovným i rozvětveným řetězcem a jako vysokovroucí rozpouštědla jsou vhodné sloučeniny na bázi alkylaryloxy-polyethylenoxidu typu



nebo



nebo



kde

R = H, alkyl C₁₋₄, aryl nebo aralkyl C₁₋₄,

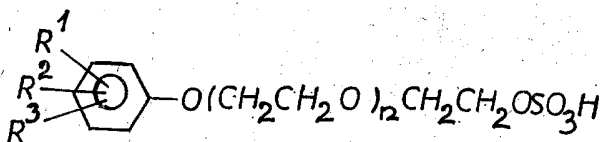
acyl, aminoalkyl;

R¹, R², R³ = H, alkyl C₁₋₈

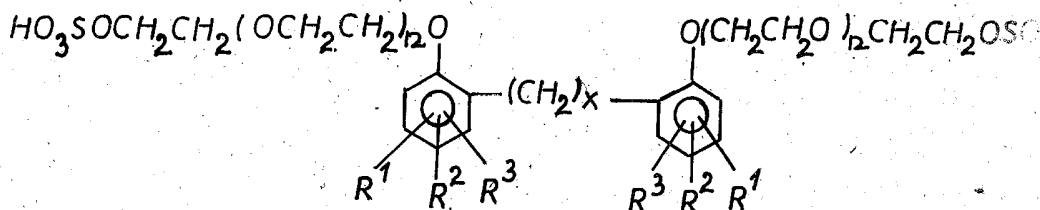
n = 2 až 100

x = 0 až 10

Dále bylo nalezeno, že účinnost emulga-
ce se podstatně zvýší použitím emulgátorů
na bázi sulfatovaných alkylaryloxypolyethy-
lenoxidu typu



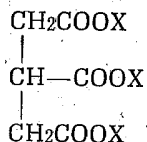
nebo



kde

R¹, R², R³ = H, alkyl C₁₋₈, alkylfenyl, kde
alkyl = C₁₋₈, nebo naftyl,
n = 2 až 100 a
x = 0 až 10

nebo



kde

X = H nebo $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$
a
n = 2 až 100.

Předností dispergace podle našeho vynálezu oproti stávající tzv. ethylacetátové technologii je celá řada: v důsledku velké rozpouštěcí mohutnosti v našem vynálezu navrhovaných vysokovroucích rozpouštědel se podstatně sníží množství pomocného nízkovroucího rozpouštědla, což samo o sobě představuje značný ekonomický efekt, ale především se tím vyloučí nutnost odstraňování nízkovroucího rozpouštědla, které zůstává částečně v emulzi a částečně se odpaří v průběhu sušení fotografického materiálu.

Dále se docílí vysokého obsahu barvotvorné složky (5 až 10 g složky na 100 g emulgátoru) a tím je umožněn i vysoký obsah stříbra ve fotografické emulzi event. na ploše fotomateriálu.

Způsob dispergace podle tohoto vynálezu umožňuje použití nízkodifundujících složek a tak výrobu fotomateriálu bez polevů ochranných mezivrstev.

Příklad 1

5 g 5-methyl-4,6-dichlor-2-(2,4-di-terc.-pentyloxy-1-ethyl-acetamido)fenolu (azurová složka V-44) byla rozpuštěna ve 3 ml chloroformu, 2,5 g dibutylftalátu a 2,5 g p-nonyloxyhexaethylenoxidu. Po přidání 0,45 g 1-(4-sulfofenyl)-3-methyl-4-oktylpyrazolonu-5 jako dispergátoru (tzv. bezbarvá složka VK 3039/31), byl roztok rozmíchán se 100 ml 7% želatiny. Po 2minutovém míchání kavitačním míchadlem typu stator-rotor při teplotě 55 °C byla proměřena disperzita emulze. Byla získána emulze o polydisperzitě v N-stupnici 3 a velikosti částic 0,390 μm .

Příklad 2

5 g 5-methyl-4,6-dichlor-2-(2,4-di-terc.-pen-

tyloxy-1-ethyl-acetamido)fenolu bylo rozpuštěno v 5 ml butylalkoholu, 2,5 g dibutylftalátu a 2,5 g p-nonyloxyhexaethylenoxidu. Po přidání 0,45 g 1-(4-sulfofenyl)-3-methyl-4-oktylpyrazolonu-5 jako dispergátoru byl roztok rozmíchán ve 100 ml 7% vodného roztoku želatiny. Po 2minutovém míchání kavitačním míchadlem při teplotě 55 °C byla získána emulze o velikosti částic nad 0,8 μm .

Příklad 3

Emulze byla připravována stejným způsobem jako v příkladu 2, jen jako dispergátor byl přidán p-nonyloxy-pentathylenoxid-ethylsulfester v množství 0,45 g. Byla získána emulze o polydisperzitě 0,340 μm .

Příklad 4

Emulze byla připravována stejným způsobem jako v příkladu 3, jen jako vysokovroucí rozpouštědlo bylo použito samotného dibutylftalátu v množství 5 g. Byla získána emulze a polydisperzitě 2/475 μm .

Příklad 5

Emulze byla připravována stejným způsobem jako v příkladu 3, jen jako rozpouštědlo bylo použito p-nonyloxyhexaethylenoxidu v množství 5 g. Byla získána emulze o polydisperzitě 0/275 μm .

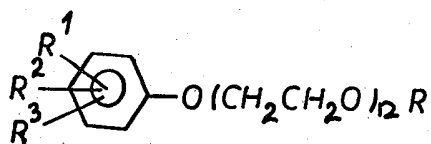
Příklad 6

Emulze byla připravována stejným způsobem jako v příkladu 3, pouze dispergátor byl použit v množství 0,3 g místo 0,45 g. Byla získána emulze o polydisperzitě 3/440 μm .

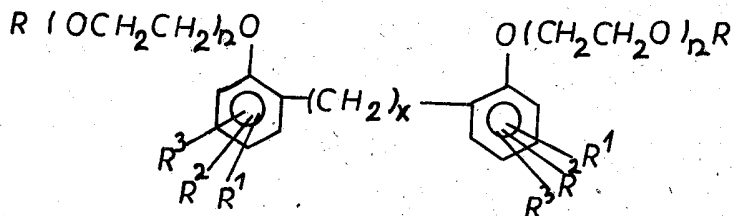
PŘEDMET VYNÁLEZU

Způsob emulgace barvotvorných disperzních složek pro světlocitlivý, halogenstříbrný barevný i černobílý materiál vyznačený tím, že poměr nízkovroucího rozpouštědla a vysokovroucího rozpouštědla k barvotvorné složce je 0,1 až 2 : 0,5 až 2 : 1, přičemž jako nízkovroucí rozpouštědlo může být po-

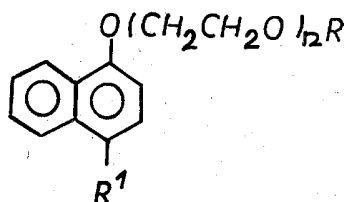
užit butylalkohol, chloroform, terciální butylalkohol, isopropanol nebo alkohol C_{5-7} alifatické řady s řetězcem rovněž probíhající nebo rozvětveným a jako vysokovroucí rozpouštědlo je použit alkylaryloxy-polyethylenoxid typu



nebo



nebo



kde

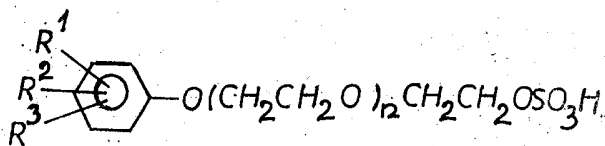
R = H, alkyl C₁₋₄, aryl nebo aralkyl C₁₋₄,
acyl, aminoalkyl

R¹, R², R³ = H, alkyl C₁₋₈,

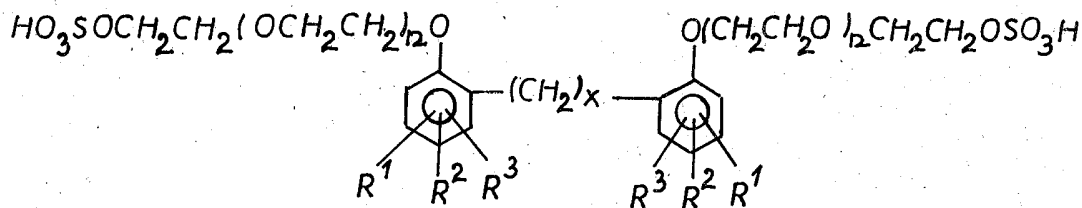
n = 2 až 100 a

x = 0 až 10

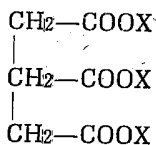
za současného použití dispergátoru sulfono-
vaného alkylaryloxypolyethylenoxidovaného
derivátu typu



nebo



nebo



kde

X = H nebo (CH₂CH₂O)_nCH₂CH₂OSO₃H,
R¹, R², R³ = H, alkyl C₁₋₈, alkylfenyl, kde
alkyl = C₁₋₈, nebo naftyl,
n = 2 až 100 a
x = 0 až 10.