



Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 57 b, 1/50

Zgłoszono: 16.XI.1966 (P 117 395)

Pierwszeństwo: _____

MKP G 03 c, 1/50

Opublikowano: 30.VI.1970

UKD

Twórca wynalazku: dr Edward Dubiel

Właściciel patentu: Warszawskie Zakłady Fotochemiczne, Warszawa
(Polska)

Sposób uczulania i stabilizowania emulsji światłoczułych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób uczulania chemicznego żelatynowych emulsji światłoczułych bromojodosrebranych przy pomocy soli złota, oraz stabilizowania tych emulsji.

Dotychczasowe metody uczulania emulsji światłoczułych solami złota, polegały na dodawaniu soli złota do emulsji na początku, bądź w czasie postępującego już dojrzewania chemicznego, przed dodaniem stabilizatora. Dodanie soli złota na koniec dojrzewania chemicznego to znaczy wówczas gdy osiągnięte już zostało maksimum światłoczułości i kontrastowości, przy stosunkowo niskim jeszcze, ale już wykazującym tendencję wzrostu zadymieniu, powoduje z jednej strony skok uczulenia na skutek zajścia reakcji między centrami czułości i jonami złota na powierzchni ziarn halogenku srebra, oraz jednocześnie gwałtowne przyspieszenie dalszego procesu dojrzewania, co doprowadza do szybkiego, nie dającego się już skontrolować wzrostu zadymienia, dyskwalifikującego emulsję.

Dodatek do emulsji dojrzewanej chemicznie stabilizatora 5-metylo-7-hydroksy-2,3,4-triazaindolizyny hamuje skutecznie dojrzewanie, czyli przerywa dalszy wzrost czułości i zadymienia nie powodując jednak widocznej desensybilizacji. Jeśli dojrzewanie termiczne prowadzone jest od początku w obecności soli złota, dodatek w dowolnym czasie stabilizatora przerywa proces dojrzewania, gdyż zahamowanie sensybilizującego działania żelatyny prze-

2

rywa również uczulanie złotowe, które jest reakcją wtórną.

Stabilizator ten bowiem nie reaguje w zasadzie na wytworzone już centra czułości na powierzchni ziarn halogenku srebra, lecz działa głównie w fazie żelatynowej, blokując skutecznie bądź hydrolizę żelatyny na składniki sensybilizujące, bądź tworzenie się sensybilizujących komponentów żelatynowo-srebranych.

Stwierdzono, że wyżej wymieniony stabilizator skutecznie przeciwdziała wzrostowi czułości podczas dojrzewania chemicznego emulsji, spowodowanego zarówno przez naturalne sensybilizatory zawarte w żelatynie jak i specjalnie dodawane do żelatyny, nie hamuje natomiast uczulania przy pomocy soli złota, oraz że reakcja sensybilizacji jest reakcją wtórną, to znaczy że w wyniku tej reakcji nie tworzą się nowe centra czułości, a jedynie podniesiona zostaje światłoczułość centrów już istniejących.

W dalszym ciągu stwierdzono, że określane dawniej jako substancje sensybilizujące i hamujące związki chemiczne, przede wszystkim takie, które zawierają tak zwaną siarkę labilną, czyli związki Sheppardowskie, które w drobnych ilościach bądź występują w żelatynie jako zanieczyszczenia naturalne, bądź są do niej specjalnie dodawane, nie są bezpośrednimi sensybilizatorami, lecz że związki te katalizują w warunkach dojrzewania chemicznego powolny, hydrolitycznych rozpad makrodrobin że-

latyny i że dopiero odpowiednie produkty tak odbudowanej żelatyny sensybilizują to jest powodują wzrost czułości, kontrastowości i zadymienia emulsji podczas dojrzewania chemicznego.

Wiadomo, że nie wszystkie żelatyny jednakowo nadają się do uczulenia złotowego, zwłaszcza gdy chodzi o emulsje wysokoczułe. Tak jak rozróżnia się w praktyce emulsyjnej różne typy żelatyn w zależności od przeznaczenia i możliwości uzyskania na nich różnego rodzaju emulsji, kwalifikując je jako na przykład „wysokoaktywne”, „średnioaktywne”, „inertne” itp., co związane jest przeważnie z zawartością w żelatynie ciał przyspieszających i opóźniających dojrzewania, tak usiłowano też wprowadzić osobną klasyfikację żelatyn pod względem ich zdolności do uzyskania efektu złotowego, przy czym te dwie klasyfikacje nie pokrywają się ze sobą.

Wynika stąd, że rola złota podczas dojrzewania chemicznego emulsji fotograficznej nie ogranicza się jedynie do podnoszenia czułości istniejących już centrów czułości na przykład przez wbudowanie atomów złota w sieć krystaliczną tych centrów. Niewątpliwie złoto współdziała z pozostałymi związkami aktywnymi zawartymi w żelatynie na przykład „Sheppardowskim” i wydatnie przyspiesza proces odbudowy żelatyn, względnie nawet tworzy kompleksy z odpowiednimi makrodrobinami tak odbudowanej żelatyny i tą drogą przyspiesza proces dojrzewania i powoduje skłonność do przedwczesnego zadymienia. Złoto samo nie jest jednak w stanie spełniać tego zadania, gdy aktywność związków Sheppardowskich zostanie zahamowana.

Metoda według wynalazku polega na prowadzeniu dojrzewania termicznego emulsji żelatynowo-srebrowej bez soli złota, przzerwania po osiągnięciu maksymalnej światłoczułości emulsji tego procesu przy pomocy stabilizatora 5-metylo-7-hydroksy-2,3,4-triazaindolizyny i następnie dodaniu soli srebra. W wyniku tego zabiegu, już po krótkim okresie dalszego ogrzewania następuje skok uczulenia, proporcjonalny do zaszłego uprzednio dojrzewania, a dalsze nawet dłuższe ogrzewanie emulsji w tych warunkach nie powoduje już żadnych zmian ani w czułości, ani w kontrastowości, ani w zadymieniu.

Metoda według wynalazku ma tę przewagę w stosunku do dawnych metod (dodawanie soli złota na początku, lub w czasie dojrzewania termicznego, przed dodaniem stabilizatora), że pozwala bezpiecznie osiągnąć maksymalną w tych warunkach światłoczułość emulsji bez obawy przedwczesnego wystąpienia niedopuszczalnego zadymienia, nawet w przypadku emulsji o najwyższych światłoczułościach. Dodatek soli złota do emulsji może również nastąpić dopiero w następnej fazie produkcji materiałów światłoczułych, czyli w czasie przygotowania jej do oblewu.

Również w przypadkach tak zwanego wytrącania, czyli wydzielenia fazy stałej i następnej repeptyzacji halogenku srebra w dowolnym ośrodku wiążącym (żelatyny lub syntetycznego polimeru) zwłaszcza gdy dojrzewanie chemiczne przeprowadzone zostało w fazie bezżelatynowej przed repeptyzacją, korzystnym jest przeprowadzić uczulenie złotowe

przed lub po repeptyzacji, ale już wobec odpowiedniej ilości stabilizatora. Opisany powyżej sposób uczulania złotowego i stabilizacji emulsji światłoczułych opóźnia również znacznie proces starzenia się gotowych już wyrobów światłoczułych.

Nawet najczulsze materiały uczulane złotem metodą według wynalazku, wykazują odporność na starzenie się równą odporności na starzenie odpowiednich emulsji wysokoczułych nie uczulanych złotem.

Sposób według wynalazku znajduje zastosowanie w przemyśle fotochemicznym do produkcji takich wysokoczułych emulsji fotograficznych żelatynowo-halogeno-srebrowych, uczulanych w czasie tak zwanego dojrzewania chemicznego solami złota, które szczególnie wykazują tendencję do szybkiego zadymienia jeszcze w czasie produkcji jak i w późniejszym okresie przechowywania gotowych materiałów światłoczułych.

Przykład I. Wysokoczułą emulsję amoniakalną sporządza się według dowolnej receptury, na przykład według przepisu podanego w „Chemie photographique”, P. Glafkides, 2 część, str. 279, wydanie II. Proces dojrzewania chemicznego przeprowadza się według warunków ustalonych doświadczalnie aż do uzyskania optimum własności sensytometrycznych. Po zakończeniu dojrzewania, nie zmieniając parametrów dodaje się 30 ml 1%-owego roztworu stabilizatora 5-metylo-7-hydroksy-2,3,4-triazaindolizyny na 1 kg emulsji. Po upływie 3—5 minut dodaje się roztworu rodanku amonowo-złotawego w ilości odpowiadającej 7—10 mg Au na 1 kg emulsji i ogrzewa dalej w nie zmienionych warunkach co najmniej 15 minut. Dalszy tok postępowania według normalnej dla danej receptury technologii.

Przykład II. Emulsja amoniakalna sporządza się jak w przykładzie 1. Na zakończenie dojrzewania chemicznego dodaje się 30 ml 1%-owego roztworu stabilizatora na 1 kg emulsji. Dalej postępuje się zgodnie z recepturą dla danej emulsji. Przed oblewem emulsji na odpowiednie podłoże emulsję się stapia, dodaje roztworu rodanku amonowo-złotawego jak w przykładzie 1 i ogrzewa w przepisanej temperaturze. Dalsze dodatki i sposób postępowania zgodnie z recepturą dla danej emulsji.

Przykład III. Emulsję wysokoczułą sporządza się według dowolnej receptury, na przykład według przepisu podanego w „Chemie photographique”, P. Glafkides, 2 część, str. 279, wydanie II. Po ukończeniu dojrzewania fizycznego wytrąca się fazę stałą halogenku srebra w dowolny znany sposób, na przykład drogą enzymatycznej hydrolizy żelatyny, następnie przeprowadza proces dojrzewania chemicznego, na przykład przy pomocy produktów enzymatycznej odbudowy żelatyny w wodnym środowisku bezżelatynowym. Uczulony do optimum halogenek srebra repeptyzuje się w dowolnej najlepiej mało aktywnej żelatynie zawierającej uprzednio dodany 1%-owy stabilizator w ilości 30 ml/1 kg końcowej emulsji. Emulsję ogrzewa się do temperatury 40—50°C, dodaje roztworu rodanku amonowo-złotawego i ogrzewa jak w przykładzie 1.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób uczulania i stabilizowania emulsji światłoczułych zawierających w żelatynowym ośrodku wiążącym halogenek srebra przez ich uczulanie solami złota oraz stabilizowanie 5-metylo-7-hydroksy-2,3,4-triazaindolizyną **znamienny tym**, że sole złota dodaje się po zakończeniu dojrzewania chemicznego emulsji, po dodaniu stabilizatora.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że sole złota dodaje się do emulsji na początku przygotowania jej do obłewu.

3. Sposób według zastrz. 1 w zastosowaniu do emulsji których dojrzewanie chemiczne prowadzi się w bezżelatynowym środowisku wodnym, **znamienny tym**, że sole złota dodaje się po repeptyzacji halogenku srebra w żelatynie, po dodaniu stabilizatora.