



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

260912

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

G 03 C 1/02

(22) Přihlášeno 23 05 85

(21) PV 3689-85

(40) Zveřejněno 15 06 88

(45) Vydáno 14 04 89

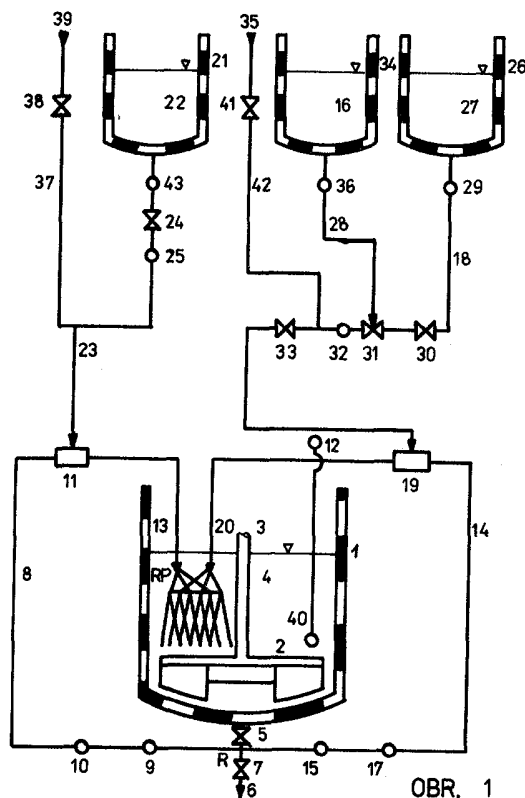
(75)

Autor vynálezu

MAREŠ MIROSLAV ing., HRADEC KRÁLOVÉ, ETRICH KAREL ing., DVŮR KRÁLOVÉ,
STEJSKAL ALOIS ing., ČESKÝ BROD, ŽABKA PAVEL, HRADEC KRÁLOVÉ,
GORGOŇ OLDŘICH ing., PRAHA, FORMÁNEK JAN, ČESKÝ BROD

(54) Způsob výroby fotografických emulzí

Reakční složky ve formě roztoků jsou nastříkovány do dvou hlavních recirkulačních proudů přiváděných z reakční tepelně stabilizované nádoby, přičemž tyto hlavní recirkulační proudy s obsahem reakčních složek jsou odděleně pomocí 2 až 40 trysek vstříkovány zpět do reakčního prostoru tepelně stabilizované reakční nádoby rychlostí 0,5 až 20 m.s⁻¹. Reakční prostor nemusí být v reakční nádobě omezen pevnou přepážkou, může však být z části omezen pevným dnem trysek, případně difuzorem usměrňujícím proudění v prostoru tryskové hlavy, případně pláštěm ve tvaru difuzoru s otvory a otevřenou spodní částí.



Vynález se týká způsobu přípravy fotografických emulzí s relativně monodisperzní distribucí krystalů z hlediska velikosti, s možností řízení velikosti zrn kontrolou běžných parametrů. K přípravě lze využít obvyklé srážecí duplikátory pouze s upravenými přívody reakčních komponent.

V současné době je známa řada způsobů přípravy fotografických emulzí. Starší způsoby spočívají především v časově přesně určeném přítoku roztoku AgNO_3 do roztoku halogenidů alkalických kovů anebo do roztoků halogenidů amonia v roztoku želatiny, případně alkalizované čpavkem a podobně. Příprava se provádí v temperovaných srážecích duplikátorech a lze ji označit jako tzv. "single jet" - jednoduchý proud. Rovněž tak je možno použít současný například ekvimolární přítok roztoku AgNO_3 a roztoků halogenidů alkalických kovů nebo halogenidů amonia samospádem přes clony do srážecího duplikátoru, ve kterém je roztok želatiny. Tento způsob lze nazvat "double jet" - dvojitý proud.

Některé novější systémy sledují především dokonalé a rychlé promísení reakčních složek s cílem dosažení rovnoměrného nárůstu krystalů. Zde je možno uvést použití kuličkových dispergátorů (USP 3 415 650), nebo dále konstrukci malých srážecích komor s velmi intenzivním mícháním (USP 4 147 551) s nástřikem třech proudů (roztok želatiny, roztok halogenidů a roztok AgNO_3) s objemem komory do 1 litru, dále pak průtočné komory s míchacími kuličkami (USP 4 309 501) do objemu 1 litr s vysoce intenzivním a rychlým listovým mícháním v této směšovací komoře pro smíchání reakčních složek v želatinovém roztoku. Dále pak to jsou srážecí komory s polopropustnými stěnami, propouštějícími pouze roztok KNO_3 a zachycující zrna halogenidu stříbrného (USP 4 336 328).

Výše uvedené starší systémy (single jet) vykazují celou řadu nedostatků, jako například proměnlivá a prudce klesající koncentrace Br^- a J^- , dále pak nelze udržet konstantní koncentraci Ag^+ , není možné okamžité a dokonalé promíchání srážecích komponent běžnými míchadly ve velkých duplikátorech (do 1 000 kg). Moderní systémy slití (double jet) za použití srážecích komor, dispergátorů a podobně nevedou k běžnému využití velkých srážecích duplikátorů (do 1 000 kg). To pak obvykle znamená náročnou přestavbu celého výrobního zařízení.

Předmětem tohoto vynálezu je způsob výroby fotografických emulzí na bázi halogenidů stříbra vyznačený tím, že reakční složky ve formě roztoků jsou nastřikovány do dvou hlavních recirkulačních proudů přiváděných z reakční tepelně stabilizované nádoby, přičemž tyto hlavní recirkulační proudy s obsahem reakčních složek jsou odděleně pomocí 2-40 trysek vstřikovány zpět do reakční zóny tepelně stabilizované reakční nádoby výstupní rychlostí 0,5 až 20 m.s^{-1} . Reakční zóna není v reakční nádobě omezena pevnou přepážkou, může však být z části omezena pevným dnem trysek a/nebo difuzorem usměrňujícím proudění v prostoru tryskové hlavy a/nebo pláštěm ve tvaru difuzoru s otvory a otevřenou spodní částí.

Celé zařízení podle obr. 1 se skládá z hlavního nasazovacího duplikátoru 1 užitečného objemu přibližně 1 000 kg emulze s míchadlem 2, třech zásobních duplikátorů 21, 34 a 26, dvou hlavních proudů v trubkovém vedení 8 a 14 s výtokovými tryskovými nástavci 13 a 20 do reakčního prostoru RP. Dále se zařízení skládá z bočních vedení 23, 28 a 18, dále z vedlejších vedení 37 a 42, dále z ventilů, čerpadel, rotometrů a směšovačů 11 a 19 a měřiče pBr nebo pAg 12 s čidlem 40. V nasazovacím duplikátoru 1 je připraven želatinový roztok 4 s případným přísádkem NH_4OH nebo NH_4NO_3 , míchaný míchadlem 2. Po otevření ventilu 5 se spustí čerpadla 9 a 15, kde v rozdělovači 8 se výstupní proud 6 rozděluje do dvou hlavních proudů 8 a 14 a nastaví se požadované průtoky těchto hlavních proudů, kontrolované na rotometrech 10 a 17. Hlavní proud 8 jde dále přes směšovač 11, do kterého je nastřikováno z bočního vedení 23 pomocí dávkovacího čerpadla 43 přes otevřený ventil 24 a kontrolní rotometr 25 požadované množství zásobního roztoku AgNO_3 22. Do bočního proudu 23 lze vedlejším vedením 37 přes ventil 38 přivádět destilovanou vodu 39 pro případné dodatečné naředění na požadovanou koncentraci AgNO_3 . Ve směšovači 11 dochází a musí docházet k dobrému a stejnoměrnému promíchání hlavního proudu 8 s bočním proudem 23, tedy roztokem AgNO_3 , odkud takto promíchaný hlavní proud s roztokem AgNO_3 se přivádí výtokovým tryskovým nástavcem 13 do reakčního prostoru RP. Druhý hlavní

proud 14 je čerpadlem 15 hnán přes rotametr 17 do směšovače 19. Bočním vedením 18 se přivádí roztok alkalického halogenidu 27 pomocí dávkovacího čerpadla 29, ventily 30, 31 a 33, rotametrem 32 do směšovače 19, anebo vedením 28 přes trojcestný ventil 31 pomocí dávkovacího čerpadla 36 do směšovače 19 se přivádí další jiný roztok alkalického halogenidu, nebo NH_4^+ 16, či oba roztoky halogenidů se současně nastříkují do směšovače 19. Požadované průtoky tohoto bočního proudu se kontrolují na rotametru 32 a případné doladění koncentrace lze zajistit pomocí destilované vody z vedlejšího vedení 42. Obě vedlejší vedení lze použít i pro výplach recirkulačních tras pomocí destilované vody 39, 36, nebo pro přívod studené destilované vody do nasazovacího duplikátoru 1 pro zastavení emulsifikace pomocí ochlazení a konečně i pro přívod flokulantů pro případnou separaci pevné fáze. Ve směšovači 19 opět musí dojít k dobrému a stejnoměrnému promíchání roztoků halogenidů s roztokem 4.

Ze směšovače 19 pak druhý hlavní proud přes tryskový nástavec 20 vstupuje do reakčního prostoru RP. Konstrukce směšovačů 11 a 19 musí být volena tak, aby bylo dosaženo dokonalé promíchání hlavních proudů 8 a 14 s bočními proudy, k čemuž lze použít nastříkování 2-10 a více proudů z bočních vedení pomocí děrování do každého hlavního proudu v příslušném směšovači, anebo lze zajišťovat promíchávání pomocí míchadel, dispergátorů a podobně. Každý hlavní proud 8 a 14 s požadovanými nástříky reakčních složek vstupuje tryskovými nástavci 13 a 20 do reakčního prostoru RP. V tryskovém nástavci jsou hlavní proudy rozděleny na 2-40 dílčích proudů při střídavém uspořádání je pak dosahováno dokonalé promíchání kuželů dílčích vstupních proudů. Výtokové rychlosti činí $0,5-20 \text{ m.s}^{-1}$. Při rychlém a dokonalém promíchání dochází k relativně vysoce homogenní reakci vysrážení nebo nárůstu krystalů stejného tvaru a velikosti. Rotací míchadla 2 v nasazovacím duplikátoru 1 dochází k další homogenizaci roztoku 4 s oblastí reakčního prostoru, tedy například se vznikajícími zrny halogenidu stříbrného. Po vzniku požadovaného množství zárodečných zrn vhodné velikosti a tvaru dochází k rovnoměrnému a homogennímu nárůstu krystalů v rámci Ostwaldova zrání. Nedochází již tedy v podstatě ke změně počtu krystalů jejich další tvorbou nebo rozpouštěním. Vlastní srážení probíhá vždy při vhodné hodnotě p_{Br} nebo p_{Ag} , což je kontrolováno měřičem 12. Příklady některých možných provedení tryskových nástavců jsou na obr. 2a, 2b a 2c.

Výhodou nového způsobu přípravy fotografických emulzí jsou především homogenní podmínky jak nukleace, tedy vzniku zárodků AgHal, tak i následujícího nárůstu vlastních krystalů halogenidu stříbra. Homogenita probíhající srážecí reakce se dá měnit změnou poměru mezi průtokem obou hlavních proudů a průtokem reakčních složek v T-směšovačích. Lze tedy například zvýšit homogenitu zvýšením průtoku hlavních proudů při konstantním průtoku reakčních složek. Tímto způsobem je možno regulovat distribuční křivku výsledné emulze. Z toho pak vyplývá možnost regulace výsledné gradace v širokých mezích například změnou průtoků. V souladu s předmětem vynálezu je rovněž mísení emulzí, které byly připraveny za použití odlišných parametrů, tedy například monodisperzních emulzí s odlišnými středními velikostmi částic. Použití nového způsobu přípravy relativně monodisperzních emulzí, respektive emulzí s regulovatelnou šíří distribuce umožňuje snížit plošný obsah stříbra o 10-20 %, dále tento způsob umožňuje dosažení vysokých gradací. Další výhodou je též možnost využití stávajícího technologického zařízení varen, tj. stávajících duplikátorů, respektive stávajících zásobníků reakčních a pomocných roztoků, stávající technologie ochlazování emulze, případně flokulační technologie oddělování pevné fáze. Je nutno pouze instalovat nový potrubní systém recirkulačních proudů včetně čerpadel a příslušných T-směšovačů, což není investičně příliš náročné.

P ř í k l a d

Je uveden způsob přípravy základní emulze pro rentgenové materiály o vysoké citlivosti a vysoké gradaci s dobrou obrazovou kvalitou o střední objemové velikosti zrna cca 1 mikrometr kubický v rozsahu cca 0,7-1,6 mikrometrů kubických.

Připraví se 100 litrů 3N roztoku AgNO_3 do prvního zásobního duplikátoru, dále 82,91 litrů 3,4N roztoku KBr do druhého zásobníku (duplikátoru) a směs 15,97 litrů roztoku 3,4N NH_4Br + 0,71 litrů 3,4N roztoku KJ do třetího zásobního duplikátoru. Do hlavního reakčního duplikátoru se připraví 219 litrů želatinového roztoku s obsahem 1,37 % želatiny (hmotnostně).

Roztok želatiny se vyhřeje na teplotu 44°C a reakční složky na 35°C . Spustí se čerpadla obou recirkulačních okruhů, kde cirkuluje želatinový roztok, průtok pro každý okruh $10\text{ l}\cdot\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$. Přes T-směšovače se do obou okruhů vstřikují reakční složky ($\text{AgNO}_3 + \text{KBr}$) rychlostí $100\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ po dobu 2 minut. Dále se přidá 50 litrů čpavkové vody a srážení pokračuje při recirkulační průtokové rychlosti $50\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$. Do T-směšovačů jsou přiváděny reakční složky rychlostí průtoku $1,6\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ AgNO_3 a směs halogenidů po dobu 10 minut. Pokračuje se dále stejnou recirkulační rychlostí při vstřikování reakčních složek rychlostí průtoku $1,8\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ po dobu 47 minut. Emulze se buď vypustí na chladicí mísy, dále pere a zpracuje běžným způsobem, případně se ředí destilovanou vodou a flokuluje přidáním flokulačních přísad a pere dekantací. Každý recirkulační proud je v tomto případě dělen na dvě výstupní trysky. Výstupní rychlost proudu z trysek je při nukleaci $1,4\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ a při růstu krystalů $7\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Uvedený příklad slouží pouze pro ilustraci použití vynálezu a neomezuje možné další aplikace, které jsou zřejmé z definice.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

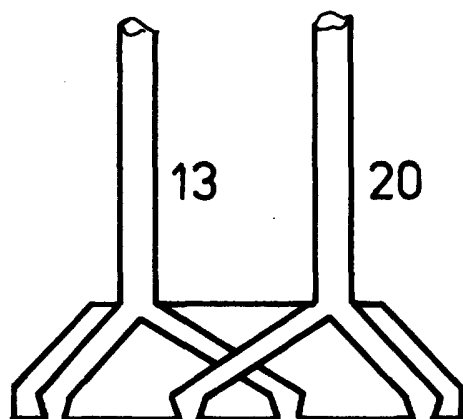
1. Způsob výroby fotografických emulzí na bázi halogenidů stříbra vyznačený tím, že reakční složky ve formě roztoků jsou nastřikovány do dvou hlavních recirkulačních proudů přiváděných z reakční tepelně stabilizované nádoby, přičemž tyto hlavní recirkulační proudy s obsahem reakčních složek jsou odděleně pomocí 2-40 trysek vstřikovány zpět do reakčního prostoru tepelně stabilizované reakční nádoby výstupní rychlostí $0,5-20\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že reakční prostor není v reakční nádobě omezen pevnou přepážkou, nebo může být reakční prostor z části omezen pevným dnem trysek a/nebo difuzorem usměrňujícím proudění v prostoru tryskové hlavy a/nebo pláštěm ve tvaru difuzoru s otvory a otevřenou spodní částí.

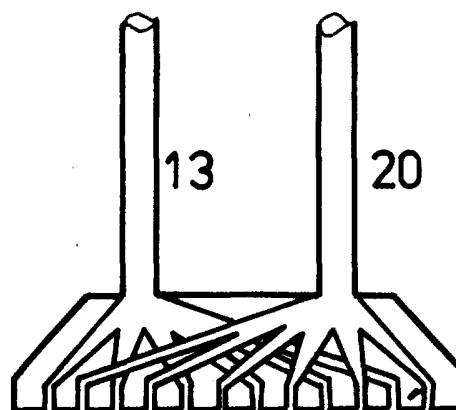
2 výkresy

1. *Journal of the American Medical Association*, 2000; 283: 2689-2695.





Obr. 2a



Obr. 2b

