

G03c 1/02.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIIS PATENTOWY

Nr 46975

Kl. ~~57-b, 8/01~~ ^{57b 1/02}

Kl. internat. G 03 c

**Polska Akademia Nauk
(Instytut Chemii Fizycznej*)**

Warszawa, Polska

Sposób otrzymywania emulsji fotograficznych o równomiernej wielkości kryształów

Patent trwa od dnia 2 marca 1961 r.

We współczesnych materiałach fotograficznych obrazy powstają w cienkiej warstwie światłoczułej zwanej zazwyczaj warstwą emulsji fotograficznej. Warstwę tą stanowi zawieszina halogenków srebra w roztworze koloidu ochronnego, którym najczęściej jest żelatyna.

Emulsja jest otrzymywana w skomplikowanym procesie technologicznym, przy czym na jej własności bardzo istotny wpływ wywierają poszczególne stadia tego procesu, a mianowicie strącanie, dojrzewanie fizyczne oraz dojrzewanie chemiczne.

W procesie strącania, to jest podwójnej wymiany zachodzącej między roztworem chlorku, bromku lub jodku różnych kationów z wodnym roztworem soli srebra z utworzeniem nierozpuszczalnych halogenków srebra oraz w pro-

cesie dojrzewania fizycznego kształtuje się struktura fizyczna emulsji fotograficznej, mianowicie: kształt, wielkość i rozkład wielkości kryształów oraz ich skład chemiczny określony przede wszystkim zawartością procentową poszczególnych chlorowców. Ustala się też rozkład poszczególnych składników w kryształach. Na przykład w emulsjach wysokoczułych, składających się z jodku i bromku srebra, większe kryształy są najczęściej bogatsze w jodek srebra niż mniejsze. Również poszczególne kryształy bywają niejednolite pod względem składu chemicznego i np. we wspomnianych wyżej emulsjach wysokoczułych często wewnątrz kryształów jest bogatsze w jodek srebra niż warstwy zewnętrzne.

W procesie strącania powstają kryształy, początkowo bardzo małe, które w toku dalszego strącania wzrastają, przy czym zwykle powstają równocześnie nowe kryształy.

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są: Prof. Dr Witold Romer i Dr Władysław Markocki.

Proces dojrzewania fizycznego polega na działaniu podwyższonej temperatury na emulsję zawierającą rozpuszczalniki halogenków srebra, np. amoniak. W procesie tym, zwanym też dojrzewaniem ostwaldowskim, na skutek różnic rozpuszczalności kryształów w zależności od ich wielkości, większe kryształy powiększają się kosztem mniejszych, które ulegają rozpuszczeniu.

Ostateczne własności emulsji fotograficznych zarówno ich czułość, jak kształt krzywej charakterystycznej są uwarunkowane ich strukturą fizyczną. W wielu przypadkach, np. dla uzyskania wysokiego kontrastu, konieczne jest uzyskanie bardzo równomiernej wielkości kryształów. W innych przypadkach, dla uzyskania krzywej charakterystycznej o określonym kształcie, potrzebny jest określony rozkład wielkości kryształów.

W dotychczas stosowanych metodach sporządzania emulsji fotograficznych pożądaną strukturę fizyczną, skład chemiczny i rozkład składników uzyskuje się przez odpowiednie prowadzenie procesów strącania i dojrzewania ostwaldowskiego, które jest ustalane na drodze empirycznej na podstawie długoletnich doświadczeń i żmudnych opracowań technologicznych. Zmianom ulegają parametry takie jak np. skład chemiczny, stężenia reagujących roztworów soli, szybkość dodawania i mieszania składników, temperatura strącania oraz stężenie żelatyny w roztworze i jej własności fizyczne.

Dla otrzymania odpowiedniej wielkości kryształów w celu uzyskania dobrej czułości i gradacji oraz zdolności rozdzielczej przy równoczesnym dobrym kryciu emulsji sporządza się często oddzielnie dwie emulsje różnego typu, które następnie miesza się ze sobą. Ten sam cel osiąga się również, przez odbieranie w procesie sporządzania emulsji pewnych jej części, które dodaje się ponownie w późniejszym stadium dojrzewania, albo też w sposób ciągły stopniowo odbiera się emulsję z emulgatora, w którym prowadzi się dojrzewanie, do emulgatora, w którym utrzymuje się niższą temperaturę. Szczególnie trudne jest uzyskanie emulsji o bardzo równomiernej wielkości kryształów.

Według wynalazku sposób otrzymywania emulsji o równomiernej wielkości kryształów polega na prowadzeniu procesu dojrzewania fizycznego w ten sposób, że do emulsji wyjściowej (zarodnikowej) dodaje się inną emulsję o co najmniej czterokrotnie mniejszej wielko-

ści kryształów. Na skutek różnic rozpuszczalności kryształów, w zależności od ich wielkości, uzyskuje się wówczas kontrolowany wzrost kryształów emulsji wyjściowej kosztem znikających kryształów dodawanej emulsji drobnoziarnistej.

Sposób ten umożliwia nie tylko uzyskiwanie w szerokich granicach żądanej wielkości kryształów, ale również kontrolowanie składu chemicznego narastającej warstwy przez odpowiedni dobór składu chemicznego dodawanej emulsji drobnoziarnistej.

Przeprowadzając w ten sposób wzrost kryształów uzyskuje się w rezultacie bardzo równomierną ich wielkość, gdyż względne różnice wielkości kryształów emulsji wyjściowej znacznie się zmniejszają przez równomierny, stosunkowo duży przyrost ich masy.

Nowy sposób umożliwia zatem bardzo dokładną kontrolę procesu wzrostu kryształów i precyzyjne uzyskiwanie żądanej bardzo równomiernej ich wielkości, jak również kontrolę ich składu chemicznego.

Przykład. Sporządza się następujące roztwory:

Roztwór I. Woda destylowana . . . 5000 ml
Żelatyna 250 g

Roztwór II. Woda destylowana . . . 2500 ml
Bromek potasu 350 g

Roztwór III. Woda destylowana . . . 2500 ml
Azotan srebra 500 g

Temperaturę wszystkich roztworów ustala się na 40°C.

Do roztworu II i III wlewa się, dobrze mieszając, po 2500 ml roztworu I. Po upływie 30 sek. roztwór II wlewa się do roztworu III dobrze mieszając. Uzyskuje się w ten sposób bardzo drobnoziarnistą emulsję o wielkości kryształów około 0,02 μ (emulsja A).

W celu sporządzania emulsji zarodnikowej przygotowuje się następujące roztwory:

Roztwór I. Woda dystylowana do objętości 50 ml
Azotan srebra 20 g

Roztwór II. Woda destylowana do objętości 51 ml
Bromek potasu 14 g

Jodek potasu 0,3 g

Roztwór III. Woda destylowana . . . 75 ml
Żelatyna 4,5 g

Temperatura wszystkich roztworów 50°C.

Do roztworu III wkrapla się 1 ml roztworu II, a następnie równocześnie w ciągu 30 minut wkrapla się roztwory II i III. Uzyskuje się w ten sposób emulsję zarodnikową o wielkości kryształów około 0,15 μ (emulsja B). Do emulsji B ogrzanej do 60°C wlewa się jedną piątą

objętości emulsji A i kontynuuje ogrzewanie aż do zaniku kryształów dodanej emulsji drobnoziarnistej. Następnie w podobny sposób dodaje się kolejno pozostałe cztery porcje po jednej piątej objętości emulsji A. Po zaniku kryształów dodawanej emulsji dodaje się 500 g suchej żelatyny i po jej rozpuszczeniu chłodzi emulsję i poddaje dalszej znanej obróbce, to jest płukaniu, dojrzewaniu chemicznemu itd. Otrzymana emulsja ma wielkość kryształów około $0,45\mu$.

Przez opuszczenie jodku potasu w receptcie emulsji B otrzyma się, postępując w opisany wyżej sposób, kryształy emulsji, które w wewnętrznej swej części nie będą zawierały jodku srebra.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania emulsji fotograficznych o równomiernej wielkości kryształów,

polegający na zmieszaniu emulsji składowych o różnej wielkości kryształów, znamieny tym, że do emulsji wyjściowej dodaje się emulsję drobnoziarnistą, której kryształy są objętościowo co najmniej czterokrotnie mniejsze od kryształów emulsji wyjściowej i prowadzi się następnie dojrzewanie fizyczne, aż do zaniku kryształów dodawanej emulsji drobnoziarnistej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że dodaje się emulsję drobnoziarnistą, różniącą się składem chemicznym od emulsji wyjściowej.

Polska Akademia Nauk
Instytut Chemii Fizycznej

Zastępca: mgr inż. Aleksander Zetel
rzecznik patentowy