СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1141102 A

4(51) C 08 F 289/00; G 03 C 1/30

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

13 13

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3552792/23-05
(22) 14.02.83
(46) 23.02.85. Бюл.№ 7
(72) В.Н.Абрамов, А.В.Дубровин, И.В.Машкевич, С.А.Петров и Н.М.Семененко.
(71) Переславский филиал Всесоюзного государственного научно-исследовательского и проектного института химико-фотографической промышленности
(53) 678.745 (088.8)
(56) 1. Патент США № 3676144, кл.96-111, опублик.1977.

2. Патент США № 3623878, кл.96-111, опублик.1971.

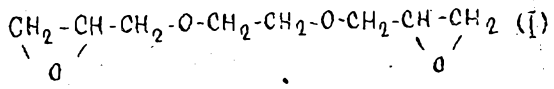
3. Хисматуллина Л.А., Леви С.М. и др. Прививка мономеров метакрилового ряда на желатин.- Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии, 1966.т.11, № 2,с.81 (прототип).

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА путем привитой сополимеризации желатина с эфиром метакриловой кислоты в водно-спиртовой среде при нагревании в присутствии инициатора радикальной полимеризации, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что, с целью получения привитого сополимера с дубящими свойствами, а также повышения выхода и степени прививки, желатин предварительно обрабатывают перекисью водорода при 50-55 °С, причем процесс проводят при pH 4,5-5,5, а в качестве эфира метакриловой кислоты используют глицидилметакрилат при массовом соотношении желатина и глицидилметакрилата соответственно 2:1-1:2.

(61) SU (11) 1141102 A

Изобретение относится к получению привитых сополимеров, конкретно к способу получения привитого сополимера желатина с глицидилметакрилатом (ПСЖГМА) с весовым соотношением основной и боковых цепей от 2:1 до 1:2, обладающего дубящим действием на желатиновые галогенсеребряные фотографические слои, который может быть использован в химико-фотографической промышленности.

Известны дубители фотографических желатинных слоев, содержащие эпоксидные группы [1] формулы



(I)

Недостатком известных дубителей является нестабильность и неоднородность физико-механических свойств задубленных слоев из-за способности гидрофобных мономерных дубителей к диффузии, склонности к образованию агрегатов (капель) дубителя в желатинной эмульсии.

Известны также полимерные дубители фотографических слоев, представляющие собой сополимеры глицидилметакрилата (глицидилакрилата) с виниловыми мономерами, например с бутилметакрилатом. Указанные сополимеры получают путем эмульсионной сополимеризации смеси мономеров в деаэрированной дистиллированной воде в количестве 10-60% по весу от веса реакционной смеси с добавлением достаточного количества поверхностно-активного анионоактивного вещества (лаурилсульфат, алкилбензосульфонаты натрия и т.д.), водорастворимого инициатора полимеризации ($K_2S_2O_8$) и нагрева реакционной смеси при 50-90°С в течение нескольких часов, причем используют мольное соотношение глицидилметакрилат (глицидилакрилат)-виниловый мономер от 1:9 до 9:1 [2].

Недостатками полученных таким способом дисперсий сополимеров являются десенсибилизирующее действие, вызванное продуктами разложения персульфатов, плохая совместимость с желатином, результатом которой является "отслаивание" фотослоя от подложки, низкая стабильность и однородность физико-механических свойств задубленных слоев вследствие склонности гидрофобных полимеров к агрегации.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ получения привитого сополимера путем привитой сополимеризации желатина с эфиром метакриловой кислоты в водно-спиртовой среде при нагревании в присутствии инициатора радикальной полимеризации.

Известный способ включает растворение желатина в деионизованной воде при 50-55°С в токе азота, нагрев смеси до 75±1°С, введение инициатора радикальной полимеризации (персульфата калия или аммония или динитрила азо-бис-изомасляной кислоты), нагрев смеси до 80±1°С, добавление в нее мономера в соотношении желатин - мономер по весу от 2:1 до 1:2 и перемешивание при той же температуре в течение 1-5 ч с последующей азеотропной отгонкой растворителя и непрореагировавшего мономера. Выход продукта 63-87% с содержанием непрореагировавшего желатина от 2,4 до 8,7% и гомополимера от 12 до 28% [3].

Недостатками известного способа получения привитых сополимеров являются низкий выход привитого сополимера, большое содержание гомополимера и непрореагировавшего желатина.

Полученные известным способом привитые сополимеры желатина с мономерами акрилового и метакрилового ряда используются в составе фотографических слоев как пленкообразующие вещества. Дубящими свойствами по отношению к желатину они не обладают.

Известный способ получения привитых сополимеров желатина с мономерами акрилового или метакрилового ряда не может быть применен в случае, когда в качестве мономера используют глицидилметакрилат в связи с тем, что в результате реакции образуется пространственно-сшитый, не растворимый в известных растворителях полимер. Это делает невозможным его применение в качестве дубителя желатинных фотографических эмульсий.

Целью изобретения является получение привитого сополимера желатина с глицидилметакрилатом с дубящими свойствами, обеспечивающего стабиль-

ность и однородность физико-механических свойств задубленных привитым сополимером галогенсеребряных фотографических материалов, а также повышение выхода и степени прививки.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения привитого сополимера путем привитой сополимеризации желатина с эфиром метакриловой кислоты в водно-спиртовой среде при нагревании в присутствии инициатора радикальной полимеризации желатин предварительно обрабатывают перекисью водорода при 50-55°С, причем процесс проводят в кислой среде при pH 4,5-5,5, а в качестве эфира метакриловой кислоты используют глицидилметакрилат при массовом соотношении желатина и глицидилметакрилата соответственно 2:1 - 1:2.

В результате получают привитой сополимер, содержащий эпоксидные группы и обладающий дубящими свойствами, превосходящими известные дубители.

Однородность и стабильность дубящих свойств удается получить благодаря тому, что в состав привитого сополимера желатина введены группы, способные образовывать прочные химические связи с немодифицированным желатином слоя. Водные и водно-пропанольные дисперсии (ПСЖГМА) смешиваются с водным раствором желатина в любых пропорциях.

При значениях pH ниже 4,0 идет ацидолиз эпоксидного цикла, при pH выше 5,5 происходит частичная полимеризация с участием эпоксидных групп. Активацию желатина проводят при 50-55°С, поскольку при температурах ниже 50°С активация малоэффективна, а при температурах выше 55°С идет частичная деструкция желатина перекисью водорода. Верхняя граница температуры привитой эмульсионной сополимеризации глицидилметакрилата на желатине определяется температурой кипения растворителя, нижняя граница - эффективностью термического распада инициатора радикальной полимеризации. Для синтеза ПСЖГМА используют весовое соотношение желатин-глицидилметакрилат от 2:1 до 1:2. При соотношении желатин - глицидилметакрилат больше 2:1, полученный ПСЖГМА содержит малое количество дубящих эпоксидных групп; при соотношении этих реагентов менее 1:2 продукт привитой сополимеризации теряет гидрофильные свойства, увеличивается содержание гидрофобного гомополимера.

Для удаления примесей непрореагировавшего глицидилметакрилата проводят азеотропную отгонку водно-пропанольной смеси. Полученные дисперсии привитого сополимера в смеси вода - н-пропанол используют для проведения испытания дубящих свойств.

Выделение полимера в индивидуальном виде проводят путем осаждения привитого сополимера из дисперсии ацетоном. Выход продукта 86-97%. Содержание непрореагировавшего желатина от 0,5 до 3,0%, гомополимера (полиглицидилметакрилата) от 9,1 до 15,5%. По сравнению с известным способом получения привитого сополимера желатина с мономерами акрилового и метакрилового ряда, в предложенном способе достигается увеличение выхода привитого сополимера, т.е. повышение степени прививки, снижение содержания гомополимера и непрореагировавшего мономера (табл.4) при одинаковых условиях желатин - мономер.

Снижение содержания примесей непрореагировавшего желатина и гомополимера удается получить благодаря предварительной активации желатина перекисью водорода при 50-55°С с целью создания радикальных центров на макромолекулах желатина с последующей прививкой мономера по двойной связи и полимеризацией глицидилметакрилата на полученных радикальных центрах. Одновременно увеличивается конверсия мономера.

Содержание непрореагировавшего желатина определяют экстракцией сухого полимера горячей водой при 60°С, а содержание гомополимера - экстракцией горячим дихлорэтаном.

Пример 1. В трехгорлую колбу 0,5 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником и газоподводящей трубкой, помещают 170 мл дистиллированной воды, 85 мл н-пропанола и 18,5 г желатина, полученную смесь перемешивают в токе азота в течение 30 мин при комнатной температуре, затем 20 мин при 54°С до полного растворения желатина, вводят раствор 1 н. соляной кислоты до

достижения pH-4,5, после чего проводят активацию желатина путем введения 2 мл перекиси водорода (300 г/л) и нагревания в течение 25 мин при 55°С. Смесь охлаждают до 30°С, вводят по каплям за 5 мин 9,3 г перегнанного глицидилметакрилата, а через 15 мин 0,1 г динитрила азо-бис-изомасляной кислоты в 10 мл н-пропанола, нагревают реакционную смесь до 78°С и перемешивают при 79±1°С 2,5 ч. После окончания реакции проводят азеотропную отгонку водно-пропанольной смеси, упаривая полученный раствор до 160 мл, затем доводят общий объем смеси до 300 мл дистиллированной водой. Вязкость полученной смеси 13 сП (35°С), т.пл.32-34°С. Полученную дисперсию ПСЖГМА используют для испытания дубящих свойств или выделения ПСЖГМА в индивидуальном виде. Для выделения привитого сополимера в индивидуальном виде полученную дисперсию, нагретую до 53°С, вливают при интенсивном перемешивании в 700 мл ацетона, выпавший осадок отфильтровывают и высушивают в вакуумном сушильном шкафу при 50°С. Получают 23,1 г (83% от вычисленного) привитого сополимера с содержанием гомополимера 2,1 г (9,1%), непрореагировавшего желатина 0,7 г (3,0%). Мол.м. привитого сополимера M_N = = 87 000. Содержание азота N 8,2%, эпоксидных групп 9,13%.

Пример 2. Отличается от примера 1 тем, что количество глицидилметакрилата, вводимое в реакцию, соответствует 18,5 г, а раствор 1 н. соляной кислоты вводят до достижения pH = 5,5.

Получают водно-пропанольную дисперсию ПСЖГМА, имеющую вязкость 18 сП (36°С), т.пл.30-32°С.

Выделение привитого сополимера в индивидуальном виде проводится так же, как в примере 1. Получают 32,6 г (88% от вычисленного) привитого сополимера с содержанием гомополимера 4,6 г (14,1%), непрореагировавшего желатина 0,5 г (1,5%). Мол.м. привитого сополимера M_N = 108 000. Содержание азота N 6,2%, эпоксидных групп 13,7%.

Пример 3. Отличается от примера 2 тем, что количество желатина, вводимое в реакцию, составляет 9,3 г, а температура его обработки 50°С, раствор 1 н. соляной кислоты вводят до достижения pH-4,5. Получают водно-пропанольную дисперсию ПСЖГМА, имеющую вязкость 21 сП (36°С), т.пл.28-30°С.

Выделение привитого сополимера в индивидуальном виде проводят так же, как в примере 1. Получают 22,2 г (80% от вычисленного) привитого сополимера с содержанием гомополимера 3,7 г (16,5%), непрореагировавшего желатина менее 0,5%. Мол.м. привитого сополимера M_N = 142 000. Содержание азота 5,1%, эпоксидных групп 16,9%.

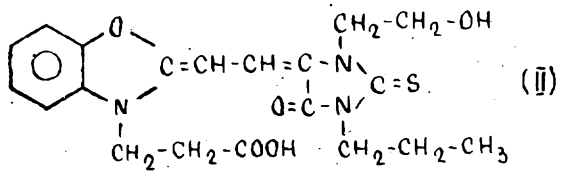
Пример 4 (известный способ). В трехгорлую колбу емкостью 0,5 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником и газоподводящей трубкой, помещают 170 мл дистиллированной воды, 85 мл н-пропанола и 18,5 г желатина; полученную смесь перемешивают в токе азота в течение 30 мин при комнатной температуре, затем 20 мин при 53±2°С до полного растворения желатина, pH раствора 6,5. После растворения желатина поднимают температуру смеси до 75°С и вливают в нее раствор 0,54 г $K_2S_2O_8$ в 28 мл воды, перемешивают 5 мин, затем поднимают температуру до 80°С, прикапывают 9,25 г глицидилметакрилата в течение 15 мин. После окончания прикапывания выдерживают реакционную смесь 45 мин при 80±1°С и охлаждают ее до 42°С.

Реакционная смесь представляет собой густую студнеобразную структурированную массу, не растворимую в известных растворителях, которая для испытания дубящих свойств в составе фотографических слоев не может быть использована.

Пример 5. Изготовление фотографического материала проводят на основе известного способа (Технологический регламент № 6-17-1953 производства высокоразрешающих фотопластинок, Переславль-Залесский, 1982).

На листовое стекло поверх адгезионного желатинного слоя наносят желатинную галогенсеребряную эмульсию. При подготовке к поливу концентрированную эмульсию (в 1 кг 83 г желатина и 32 г серебра в виде

галогенидов с размером микрокристаллов 0,05-0,07 мкм) плавят при 40°С и последовательно вводят в расчете на 0,74 кг эмульсии: 250 мл дистиллированной воды; 60 мл раствора (2 г/л метанола) спектрального сенсибилизатора, 6,0 мл раствора (5 г/л смеси этанол - вода) стабилизатора 1-фенил-5-меркаптотетразола и 3,7 мл (20 г/л воды) смачивателя - динатриевой соли диэтилового эфира N-(γ-децилоксипропил)-N-β-(карбокси)-β-(сульфопропионил)-аспарагиновой кислоты



(II)

Затем в эмульсию вводят дубитель - диглицидиловый эфир этиленгликоля формулы (I) в виде этанольного раствора (50 г/л); причем в эмульсию вводят на 1 кг желатина 0,05; 0,1 или 0,5 моль дубителя (в расчете на эпоксидные группы). Полученную эмульсию наносят при 6°С на подложку, студенят эмульсию при 6°С в течение 3 мин, сушат нагретой до 40°С воздухом и термостатируют при 55°С и относительной влажности 40-45% в течение 17 ч.

Адгезию между сухим эмульсионным слоем и подложкой ("отслаивание" слоя от подложки) определяют путем нанесения на поверхность подложки царапины стеклорезом, разлома подложки со слоем и оценки площади отслоившихся от подложки участков эмульсионного слоя. Не прошедшими контроль по отслаиванию слоя считаются фотопластинки, имеющие на 1 см длины разреза общую площадь отслоившихся участков слоя более 0,004 $см^2$. Выход фотопластинок по отслаиванию для партии из 60 шт. оценивают в %.

Температуру начала деформации задубленных слоев определяют визуально по деформации нанесенной на слой графитовой сетки в нагреваемой со скоростью 1°С/мин дистиллированной воде. Прочность слоев определяют после 30 мин набухания в дистиллированной воде при 20°С путем измерения нагрузки, необходимой для полного продавливания слоя стальным шариком диаметром 6,35 мм. По результатам испытаний вычисляют среднее значение прочности и средне-квадратичное отклонение. Результаты оценки физико-механических свойств приведены в табл.1.

После экспонирования 30 с (90-100 лк) химико-фотографическую обработку фотопластинок проводят путем проявления (4 мин, 20°С), ополаскивания водой (0,1 мин, 18°С), фиксирования (8 мин, 20°С) и промывания водой (10 мин, 18°С). В качестве проявителя используют раствор, содержащий, г/л: метола 2,5; сульфита натрия безводного 35,0; гидрохинона 5,0; метабората калия 28,0; гидроксида калия 5,8; бромида калия 4,0; воды до 1 л. Фиксаж содержит 300 г/л тиосульфата натрия пентагидрата, 26 г/л метабисульфита натрия и воду до 1 л.

Фотографические показатели соответствуют нормам на фотографические высокоразрешающие фотопластинки (табл.2).

Пример 6. Фотографические материалы изготовляют в соответствии с описанием примера 5, однако в качестве известного используют водную дисперсию сополимера глицидилметакрилата с бутилметакрилатом (весовое соотношение мономеров 3-2). Дисперсию сополимера вводят в светочувствительную эмульсию в расчете 0,05, 0,1 или 0,5 моль эпоксидных групп на 1 кг желатина. После изготовления и испытания фотопластинок, как описано в примере 4, получают приведенные в табл.1 и 2 результаты. Из них следует, что дубитель влияет на фотографические характеристики и плохо совместим с желатином, что проявляется в отслаивании слоя от подложки и нестабильности прочности задубленного слоя.

Пример 7. Фотографические пластинки изготовляют, как описано в примере 5, однако в качестве дубителя используют ПСЖГМА, описанный в примере 1. Сополимер в светочувствительную эмульсию вводят в количестве 0,05, 0,1 или 0,5 моль эпоксидных групп на 1 кг желатина. После изготовления и испытания фотопластинок получают результаты, представленные в табл.1

и 2, из которых видно, что используемый дубитель позволяет получить фотопластинки с более стабильными физико-механическими свойствами и не влияет на фотографические характеристики.

Пример 8. Отличается от примера 7 тем, что в качестве дубителя используют ПСЖГМА, синтез которого описан в примере 2. При испытаниях полученных фотопластинок достигают результатов, представленных в табл.1 и 2.

Пример 9. Отличается от примера 7 тем, что в качестве дубителя используют ПСЖГМА, синтезированный в соответствии с примером 3. Получают результаты, представленные в табл.1 и 2. Из них видно, что фотографические характеристики фотопластинок не изменяются, а физико-механические свойства более стабильны, чем при использовании дубителей в примере 5 и 6.

В табл.3 дана стабильность привитого полимера желатина с глицидилметакрилатом, а в табл.4 - выход продуктов привитой сополимеризации желатина с глицидилметакрилатом (I) и бутилметакрилатом (II).

Стабильность свойств ПСЖГМА иллюстрируют данные табл.3, полученные при исследовании сополимеров в процессе их хранения при +6°С в течение 3 мес. Из данных видно, что содержание эпоксидных групп и дубящие свойства при хранении практически не изменяются.

Улучшение физико-механических свойств задубленных желатинных слоев достигается за счет отсутствия диффузии дубителя в эмульсионном слое, меньшей склонности к агрегированию, наличия гидрофильных свойств полимерного дубителя - ПСЖГМА, что приводит к равномерному задубливанию эмульсионного слоя в микрообъемах и выражается в меньшем доверительном интервале измеряемых физико-механических свойств фотопластинок по сравнению с известным способом. Уменьшение доверительного интервала оцениваемых свойств повышает надежность контроля (уменьшает вероятность бракования годной продукции и попадания брака в годную продукцию).

Таким образом, изобретение позволяет получить привитой сополимер, обладающий дубящими свойствами с высоким выходом и высокой степенью кривизны.

Таблица 1

Пример	Содержание дубителя, моль/кг желатина	Выход фотопластинок после контроля отслаивания слоя,%	Температура плавления слоя в воде, °С	Прочность набухшего слоя, г*
1	2	3	4	5
5	0,05	88,3	96	860±80
	0,01	86,6	Больше 100	920±70
	0,5	81,7	-"- 100	940±70
6	0,05	24,2	92	800±100
	0,01	15,0	Больше 100	960±90
	0,5	0,0	-"- 100	900±100
7	0,05	100	-"- 100	920±20
	0,1	100	-"- 100	900±20

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5
	0,5	96,5	-"- 100	940±30
8	0,05	100	-"- 100	900±30
	0,1	100	-"- 100	930±30
	0,5	95,0	-"- 100	940±30
9	0,05	100	-"- 100	960±20
	0,1	100	-"- 100	940±30
	0,5	98,3	-"- 100	920±20

* По 60 измерениям.

Таблица 2

Пример	Содержание дубителя, моль/кг желатина	Светочувствительность $S_{0,9}$ ед. ГОСТ	Плотность вуали, D_0	Максимальная плотность на характеристической кривой, D_{max}	Коэффициент контрастности, γ
5	0,05	0,024	0,01	3,4	6,8
	0,1	0,026	0,01	3,6	8,2
	0,5	0,024	0,01	3,4	8,0
6	0,05	0,018	0,01	3,4	7,8
	0,1	0,018	0,01	3,4	8,2
	0,5	0,016	0,02	3,4	6,8
7	0,05	0,024	0,01	3,6	6,4
	0,1	0,024	0,01	3,6	7,6
	0,5	0,026	0,01	3,4	7,0
8	0,05	0,026	0,01	3,4	8,2
	0,1	0,026	0,01	3,4	8,0
	0,5	0,026	0,01	3,4	8,0
9	0,05	0,026	0,01	3,8	7,4
	0,1	0,026	0,01	3,6	7,6
	0,5	0,024	0,01	3,6	7,0

Таблица 3

Пример	Содержание эпоксидных групп,%, при хранении дубителя			Прочность слоя, г*, при хранении дубителя		
	0 мес	1 мес	3 мес	0 мес	1 мес	3 мес
1	9,13	9,06	9,01	900±20	920±30	920±20
2	13,7	13,3	13,5	930±30	920±30	920±20
3	16,9	16,8	16,8	940±30	900±30	900±20

* При соотношении эпоксидных групп желатина 0,1 моль/кг желатина.

Таблица 4

Свойства	Соотношение желатин - мономер					
	2:1		1:1		1:2	
	Предлагаемый способ	Известный способ	Предлагаемый способ	Известный способ	Предлагаемый способ	Известный способ
Выход продукта сополимеризации,%	83	63	88	87	80	67
Содержание непрореагировавшего желатина,%	3,0	8,7	1,5	9,0	0,5	2,4
Содержание гомополимера,%	9,1	12,0	14,1	19,0	16,5	28
Выход привитого сополимера,%	73	50	74,3	62,6	66,4	53,3

Составитель А.Станкевич
Редактор Г.Волкова Техред А.Бабинец Корректор Е.Сирохман

Заказ 444/21 Тираж 475 Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035,Москва,Ж-35,Раушская наб.,д.4/5

Филиал ППП "Патент",г.Ужгород, ул.Проектная,4