

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

67 982

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 13.XI.1968 (P 130 034)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.VI.1973

Kl. 57b,1/02

MKP G03c 1/02

UKD

Właściciel patentu: AGFA-GEVAERT AG, Leverkusen (Niemiecka
Republika Federalna)

Sposób wytwarzania zawiesin halogenków srebra

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania zawiesin trudnorozpuszczalnych soli srebrowych.

Znany jest sposób wytwarzania zawiesin halogenków srebra w obecności koloidu ochronnego, zwanych w fotografii ogólnie emulsjami, polegający np. na tym, że w kotle z płaszczem grzejnym umieszcza się roztwór żelatyny i chlorowca, do którego w ustalonej temperaturze wlewa się mieszając roztwór azotanu srebrowego zgodnie z określoną recepturą. Oba składniki wytrącającego się osadu można również dodawać w innej kolejności, a więc np. roztwór chlorowca i roztwór azotanu srebrowego można wlewać do roztworu żelatyny jednocześnie lub kolejno, lub też do roztworu soli srebrowej dodawać roztwór chlorowcowy. Często-
kroć kombinuje się ze sobą wszystkie cztery powyższe sposoby. Sposoby te stosuje się zarówno do emulsji bezamoniakalnych jak i amoniakalnych.

W dotychczas przyjętych sposobach wytwarzania zarówno strącanie, jak i tak zwane dojrzewanie fizyczne lub dojrzewanie Ostwalda przeprowadza się w tym samym kotle. Przy wytrącaniu chodzi o szybko przebiegającą reakcję chemiczną, natomiast przy dojrzewaniu — o stosunkowo powolny proces fizyczny mający wpływ na rozkład ilościowy ziaren oraz ich wielkość krystalitów.

Co się tyczy aparatury w znanych sposobach wytwarzania zawiesin halogenków srebra to stosuje się jeden kocioł do wytrącania i dojrzewania dla wprowadzanych roztworów, zaopatrzone

2

w co najmniej jedno sprawnie działające mieszadło oraz zbiorniki zasilające.

Konwencjonalne sposoby wytwarzania, w szczególności w przypadku produkcji dużych ilości emulsji nie są zadowalające. Tak np. dostateczne wymieszanie składników w dużym reaktorze o pojemności ponad 1000 l jest nadzwyczaj trudne. Z tego względu zachodzi konieczność stosowania w pracy mieszadeł o znacznych wymiarach lub też kilku mieszadeł, których instalacja wymaga dużych nakładów. Ponieważ właściwości fotograficzne emulsji halogenków srebra ulegają ustaleniu już w trakcie wytrącania trudnorozpuszczalnych soli srebrowych, dysponowanie wygodnym i powtarzalnym sposobem wytrącania jest szczególnie ważne. Warunkiem powtarzalności jest utrzymanie stałego stężenia składników osadu powstającego podczas operacji wytrącania oraz energiczne mieszanie. Przy dużych objętościach wsadów nie jest nadal możliwym doprowadzanie roztworu składnika tworzącego się następnie osadu tylko jednym przewodem, stąd zachodzi konieczność instalowania ich w większej ilości wraz z odpowiednią ilością zaworów, co znowu komplikuje sprawę sterowania i dodatkowo utrudnia problem mieszania, albowiem dla zapobieżenia zbrylaniu się osadu w miejscach dopływu roztworu trzeba w tych miejscach instalować dodatkowe energiczne mieszadła.

Tego rodzaju kładzie dla wsadów o bardzo dużej objętości, zaopatrzone przeważnie w wiele mie-

szadeł, można ogrzewać lub chłodzić tylko od strony ścian zewnętrznych. Ponieważ jednak objętości rosną do trzeciej, a powierzchnie — do drugiej potęgi wymiarów, problem szybkiego chłodzenia lub ogrzewania staje się trudny do rozwiązania. Ponadto z uwagi na dużą ilość mieszań i przewodów doprowadzających utrudnione jest przykrycie kotła w celu ograniczenia strat ciepłych

Dalszą istotną wadą są występujące stałe trudności przy przenoszeniu receptur ze skali doświadczalnej do wielkotonażowej skali produkcyjnej. Podobne trudności mają miejsce przy przenoszeniu znanej już receptury produkcyjnej z jednego zakładu do drugiego.

Znany jest również dwustopniowy sposób wytwarzania emulsji halogenków srebra, w którym nieturbulentne mieszanie roztworu azotanu srebrowego i roztworu soli chlorowcowej metalu alkalicznego oraz strącanie soli chlorowcosrebowej w obecności koloidu ochronnego przeprowadza się w dwóch osadzonych na wspólnej osi obracających się naczyniach stożkowych. Wodną zawiesinę halogenku srebra przelewa się pod działaniem siły odśrodkowej przez górny brzeg kotła zewnętrznego do znacznie pojemniejszego kotła do dojrzewania. Znaczenie jednak tej metody jest ograniczone albowiem pojemności robocze naczyń stożkowych są małe, tak że metoda ta nie nadaje się do produkcji dużych ilości emulsji. Poza tym w tego rodzaju urządzeniu można wytwarzać emulsje tylko o określonych właściwościach fotograficznych, gdyż uzyskane emulsje chlorowcosrebowe posiadają stosunkowo jednorodny rozrzut wielkości ziaren o stromej krzywej gradacji. Emulsji o łagodnym nachyleniu krzywej gradacji nie można tą metodą otrzymywać.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania zawiesin trudnorozpuszczalnych soli srebrowych umożliwiający prostą i powtarzalną produkcję dużych ilości tego rodzaju zawiesin.

Stwierdzono, że fotograficzne emulsje halogenków srebra można nawet w dużych ilościach wytwarzać metodą dwustopniową, w której szybko przebiegającą reakcję strącania przeprowadza się przy energicznym mieszaniu w stosunkowo małej komorze reakcyjnej, a następnie proces fizycznego dojrzewania prowadzi się w komorze dojrzewania objętościowo nieograniczonej pod warunkiem, że tworzącą się ostatecznie emulsję będzie się zwracać z powrotem do komory strącania jako środowisko reakcji strącania halogenków srebra.

Wynalazek wyjaśniają bliżej podane na rysunkach schematy oznaczone jako fig. 1, 2 i 3. Fig. 1 przedstawia stosunkowo małą komorę reakcyjną 1, wyposażoną w energiczne mieszadło, oraz znacznie większą komorę dojrzewania 2. Roztwory reagentów doprowadza się do komory reakcyjnej z zasobników 3 i 4. Ilościowe dozowanie składników osadu z zasobników można zapewnić, stosując dopasowane przesłony w przewodach lub korzystnie za pomocą pomp dozujących. W komorze reakcyjnej zachodzi strącanie, a wytworzoną w ten sposób zawiesinę trudnorozpuszczalnej soli srebrowej natychmiast przepompowuje się za pomocą pompy 7 przewodem 5 do komory dojrzewania. Otrzyma-

zawiesinę zwraca się przewodem 6, ewentualnie przez włączenie dalszej pompy pośredniej dowolnej konstrukcji do komory strącania 1, gdzie służy jako środowisko przy dalszym strącaniu. Według innego wariantu wykonania jeden z komponentów osadu występuje w formie rozpuszczonej w roztworze znajdującym się w komorze dojrzewania 2, który następnie przewodem 6 doprowadza się do komory reakcyjnej 1. W tym przypadku jeden z zasobników jest nieużywany. Oczywiście do urządzenia można podłączyć szereg dalszych zasobników, o ile zachodzi potrzeba doprowadzenia innych komponentów do komory reakcyjnej.

Wymieszanie w komorze reakcyjnej można osiągnąć przez mieszanie mechaniczne za pomocą wibratorów lub przez mieszanie przepływowe z taką intensywnością, by stężenie co najmniej jednego z komponentów wytwarzanego osadu podczas całego procesu dyspergowania w komorze strącania pozostawało zasadniczo stałe, tak by powstawały „monokrystalit”. Pod pojęciem monokrystalitów rozumie się takiego rodzaju kryształy, które w czasie reakcji jonowej powstają pierwotnie jako zarodki krystalizacji. Stanowią one bądź centra krystalizacji przy tworzeniu się większych kryształów, bądź też w czasie dojrzewania Ostwalda ulegają z powrotem rozpuszczeniu dla wzrostu większych kryształów.

Przepompowywanie za pomocą pompy 7 dokonuje się w najprzeróżniejszy sposób, np. systemem pompy tłokowej, wirowej, zębatej lub próżniowej. Zapewnia to ciągłe odprowadzanie pierwotnie utworzonej zawiesiny soli srebrowej z komory reakcyjnej i doprowadzenie jej do objętościowo dużej komory dojrzewania, w której zachodzi zasadniczo proces dojrzewania Ostwalda, w czasie którego ustala się żądana wielkość ziaren i rozrzut wielkości ziaren.

Fig. 2 rysunku przedstawia korzystne i szczególnie proste wykonanie. Komorę reakcyjną 13 stanowi wnętrze pompy wirowej, w której przewody doprowadzające komponenty tworzącej się emulsji doprowadzone są do króćców zasysania pompy i to możliwie jak najgłębiej do wnętrza komory reakcyjnej, to znaczy tuż do krawędzi łopatek wirnika.

Wskutek tworzenia zawirowań przez skrzydełka szybko obracającego się wirnika dopływające strumienie cieczy ulegają rozdrobnieniu, przez co uzyskuje się stałe warunki kontaktu składników w czasie procesu strącania. Dzięki intensywnemu mieszaniu zawartości wnętrza pompy zapobiega się osadzaniu dyspersji. Z instalowania dodatkowej pompy obiegowej, jak to jest w urządzeniu przedstawionym na rysunku jako fig. 1 można tutaj zrezygnować.

W miejsce pompy wirowej można również do otrzymywania zawiesin i emulsji zastosować obrotowe młyny koloidalne z własnymi urządzeniami podającymi.

Zakres obrotów pompy wirowej może się mieścić w granicach 750—3 000 obrotów na minutę, korzystnie około 1 500 obrotów na minutę. Dla młynów koloidalnych stosowanych do wytwarzania zawiesin liczba obrotów może wynosić ponad 3 000

obrotów na minutę. Przez zmianę liczby obrotów można wpływać na wielkość i rozrzut wielkości ziaren. Przy dużej szybkości obrotów otrzymuje się bardzo drobnoziarniste emulsje o stromej krzywej gradacji. Urządzenie składa się ponadto z zasobników 9 i 10 dla komponentów wytwarzanej emulsji, komory dojrzewania 8 oraz przewodów odprowadzających lub zawracających 11 i 12 pomiędzy komorą strącania a kładzią do dojrzewania.

W komorze dojrzewania zachodzi proces dojrzewania Ostwalda. Za pomocą ciśnienia powstałego w komorze dojrzewania wskutek przepompowywania zawracanej cieczy można przez styczne wprowadzenie przewodu doprowadzającego spowodować dobre wymieszanie zawartości, tak że w większości przypadków zbędne jest instalowanie dodatkowego mieszadła w komorze dojrzewania. Oczywiście w szczególnych przypadkach można tu zainstalować dodatkowe mieszadło.

Fig. 3 przedstawia schematycznie inną postać urządzenia, w którym komora reakcyjna 13 wraz z energicznym mieszadłem umieszczona jest bezpośrednio w komorze dojrzewania 14. Jeden ze składników tworzonej emulsji zawarty jest w cieczy znajdującej się w komorze dojrzewania, drugi zaś składnik doprowadza się do komory reakcyjnej z zasobnika 15. Ścianki komory reakcyjnej posiadają otwory np. kratkowe lub szczelinowe, przez które świeżo utworzona dyspersja trudnorozpuszczalnej soli srebrowej natychmiast po wytrąceniu opuszcza komorę reakcyjną.

Oczywiście za pomocą naczyń 15 i 16 można oba składniki doprowadzać również jednocześnie. Ta postać wykonania pozwala również i na wszystkie inne sposoby doprowadzania składników.

Cechą znamioną sposobu według wynalazku jest zawracanie części utworzonej dyspersji z komory dojrzewania do komory strącania. Utworzona emulsja soli srebrowej znajduje się wskutek tego częściowo w obiegu i służy jako środowisko reakcji wytrącania dalszych ilości soli srebrowej.

Objętość znajdującej się w obiegu emulsji halogenku srebra nie jest wielkością krytyczną i ustala się ją zależnie od żądanych właściwości gotowej emulsji, co pozwala zwłaszcza wywierać wpływ na gradację, przy czym na ogół krzywa gradacji jest tym łagodniejsza im więcej emulsji zostaje wprowadzonej w obieg. Dla każdej żądanej emulsji najkorzystniejsze warunki obiegu można ustalić drogą prostych prób. W ogólności okazało się całkowicie wystarczającym przepompowywanie około 30–80-krotnej objętości gotowej emulsji na godzinę. Poprzez zmiany w tym zakresie można zmieniać właściwości fotograficzne emulsji w każdym żądanym kierunku.

Wynalazek usuwa wszystkie wady znanej metody dwustopniowej. Dzięki szybkiemu turbulentnemu mieszanemu składników tworzącego się osadu w komorze strącania można mimo jej małej objętości wytwarzać bez trudu duże ilości emulsji halogenku srebra. Przez zawracanie pierwotnie powstałej emulsji soli srebrowej jako środowiska w dalszej reakcji strącania z powrotem do komory reakcyjnej można bez trudu otrzymywać emulsje o wszelkich żądanych właściwościach, np. emulsje do

materiałów negatywowych o bardzo łagodnej krzywej gradacji. Ponadto możliwe jest wytwarzanie emulsji halogenków srebra o znacznym stężeniu.

Do wytrącania trudnorozpuszczalnych soli srebrowych wystarczy stosować stosunkowo małą komorę reakcyjną, korzystnie o pojemności 0,01 do 10 l, w której zapewnienie intensywnego mieszania nie nastręcza żadnych technicznych trudności. W trakcie fizycznego dojrzewania wystarczy stosunkowo słabe mieszanie tak, że i ten warunek jest tu łatwy do spełnienia. Komora dojrzewania posiada objętość większą od komory reakcyjnej około 10-krotnie, korzystnie 100-krotnie, zaś w szczególności 100- i 1 000-krotnie.

Kształt kładzi służącej jako komora dojrzewania nie odgrywa roli. Najkorzystniejszą formę stanowi kładz o dnie półkulistym lub stożkowym. Kładz do dojrzewania może być chłodzona lub ogrzewana do żądanej temperatury z zewnątrz lub wewnątrz węzłownicami. Dzięki temu czas chłodzenia lub ogrzewania może być znacznie skrócony, co w szczególności w przypadku kładzi o dużych pojemnościach odgrywa znaczną rolę. Można tu również bez trudu stosować kładzie zakryte, przez co eliminuje się dalsze straty ciepła.

Ponieważ zarówno komorę reakcyjną, jak i komorę dojrzewania można zamknąć światłoszczelnie, istnieje możliwość przy zastosowaniu wynalazku prowadzenie pracy przy jasnym świetle, a nawet świetle dziennym.

Podczas gdy w metodzie konwencjonalnej stosuje się zawsze koloid ochronny, korzystnie żelatynę, w celu stabilizacji dyspersji i zapobieżenia tworzeniu się większych aglomeratów, sposobem według wynalazku można otrzymywać dyspersje trudnorozpuszczalnych soli srebrowych bez jakiegokolwiek koloidu ochronnego. Istnieje przez to możliwość dodawania koloidu służącego jako spoiwo w warstwach fotograficznych, w późniejszej fazie.

Emulsje wytworzone sposobem według wynalazku odznaczają się znacznymi zaletami fotograficznymi, gdyż przez rozdzielenie procesu tworzenia się kryształów od procesu dojrzewania fizycznego można lepiej niż dotychczas regulować wzrost kryształów i rozrzut ich wielkości.

Ponadto przy dojrzewaniu według wynalazku uzyskuje się emulsje znacznie stabilniejsze. Dalej wprowadzenie obcych jonów i innych dodatków można dokładnie i pewnie kontrolować.

Przykład I. Roztwór A przygotowuje się rozpuszczając w temperaturze 50°C 150 g żelatyny w 6 l wody. Roztwór B stanowi roztwór 2 000 g azotanu srebrowego rozpuszczonego w 5 l wody w temperaturze 45°C. Roztwór C stanowi roztwór 400 g chlorku sodowego i 800 g bromku potasowego rozpuszczonych w 5 l wody w temperaturze 50°C. Proces prowadzi się w urządzeniu przedstawionym na rysunku jako fig. 1. Roztwór A wprowadza się do komory dojrzewania skąd przepompowuje się do komory reakcyjnej, tak że przepływa również i przez komorę reakcyjną. Wtedy z obu naczyń wlewowych 3 i 4 wprowadza się jednocześnie w ciągu 15 minut roztwory B i C, przy czym wprowadzanie roztworu C rozpoczyna się około 15 sekund wcześniej. Podczas całego okresu strącania

tworząca się emulsja halogenku srebra po przejściu przez komorę dojrzewania zawracana jest do komory strącania, gdzie stanowi środowisko w reakcji strącania. Następnie dodaje się 1,5 kg żelatyny, miesza w tej samej temperaturze przez 20 minut, pozostawia do skrzepnięcia, granuluje i moczy w wodzie. Po dodaniu środków pomocniczych emulsję poddaje się drugiemu dojrzewaniu. Otrzymuje się emulsję o średniej wielkości ziarna i średnim nachyleniu krzywej gradacji.

Przykład II. Roztwór A sporządza się przez rozpuszczenie 100 g żelatyny, 640 g KBr i 48 g KJ w temperaturze 65°C w 10 l wody. Roztwór B przygotowuje się przez rozpuszczenie 800 g azotanu srebrowego w temperaturze 60°C w 10 l wody. Proces prowadzi się w urządzeniu przedstawionym na rysunku jako fig. 2.

Roztwór A umieszcza się w komorze dojrzewania, a utworzoną zawieszinę soli srebrowej przepompowuje się podczas wytrącania do komory reakcyjnej przewodem 12. Przed wpuszczeniem roztworu B uruchamia się pompę obrotową. Wtedy rozpoczyna się wlew roztworu B z naczynia wlewowego 10. Czas wlewania wynosi 15 minut. W końcu dodaje się 2 kg żelatyny i po 20 minutach mieszania emulsję pozostawia się do skrzepnięcia, po czym granuluje się ją i moczy. Po okresie dojrzewania dodaje się zwykle uczulacze chemiczne, takie jak środki zawierające siarkę i sole złotowe i pozostawia do drugiego dojrzewania. Otrzymuje się średnioczułe emulsje o łagodnej gradacji.

Przykład III. Roztwór A sporządza się przez rozpuszczenie 500 g żelatyny w 7 l wody w temperaturze 45°C. Roztwór B przygotowuje się rozpuszczając w 2 l wody 1000 g AgNO₃ w temperaturze 40°C. Roztwór C wytwarza się przez rozpuszczenie 800 g KBr i 40 g KJ w temperaturze 45°C w 6 litrach wody. Proces prowadzi się w urządzeniu przedstawionym na rysunku jako fig. 3. Roztwór A umieszcza się w komorze dojrzewania, uruchamia dyspergator i wprowadza roztwór B z naczynia wlewowego 15. Czas wprowadzania roztworu wynosi 15 minut. Następnie wprowadza się w ciągu 45 sekund roztwór C z naczynia wlewowego 16, po czym dodaje się 2 kg żelatyny i miesza przez 30 minut. W końcu pozostawia się emulsję do skrzepnięcia, granuluje ją i moczy, po czym dodaje się środki pomocnicze i jak wyżej podano pozos-

tawia do drugiego dojrzewania. Otrzymuje się średnioziarnistą emulsję o stosunkowo łagodnej gradacji.

Przytoczone przykłady wykazują, że sposób według wynalazku nadaje się do wytwarzania wszelkich rodzajów emulsji halogenków srebra. Według wynalazku można otrzymywać drobnoziarniste, małowulne i gruboziarniste wysokoczułe emulsje. Również jest możliwe otrzymanie emulsji o stromym jak i o łagodnym nachyleniu krzywej gradacji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania zawieszin halogenków srebra, stanowiących trudnorozpuszczalne w wodzie światłoczułe sole przez ich dwustopniowe strącanie z rozpuszczalnych w wodzie soli srebrowych za pomocą rozpuszczalnych w wodzie soli metali, których aniony z jonami srebrowymi rozpuszczalnych w wodzie soli srebrowych tworzą trudnorozpuszczalne sole srebrowe, przy czym strącanie to prowadzi się w stosunkowo małej komorze strącania, w której poddaje się wodne roztwory komponentów tworzonej emulsji tak intensywnemu mieszanin, że stężenie co najmniej jednego z komponentów podczas wytwarzania zawiesziny w całej komorze strącania jest zasadniczo stałe, a wytworzoną emulsję odprowadza się natychmiast do komory dojrzewania, której pojemność jest większa od pojemności komory strącania o kilka rzędów wielkości, **znamienny tym**, że utworzoną na początku emulsję zawraca się z komory dojrzewania z powrotem do komory strącania i stosuje jako środowisko dla dalszej reakcji strącania.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się komorę strącania o pojemności od 0,01 do 10 l, a komorę dojrzewania o pojemności 100-krotnie większej od pojemności komory strącania.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako komorę strącania stosuje się pompę obiegową.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako komorę strącania stosuje się pompę odśrodkową.
5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako komorę strącania stosuje się młyn koloidalny.
6. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się pompę o zakresie 750—3000 obrotów na minutę.

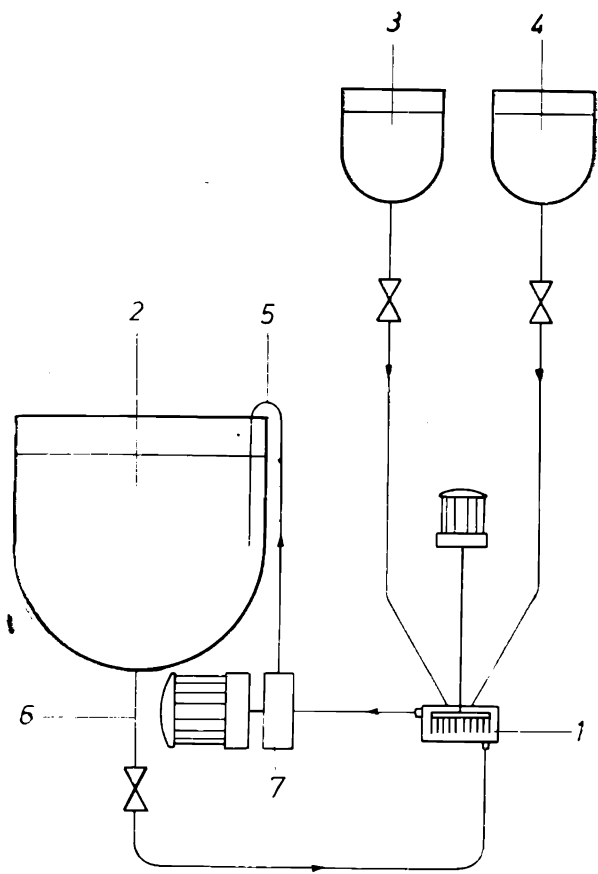


FIG. 1

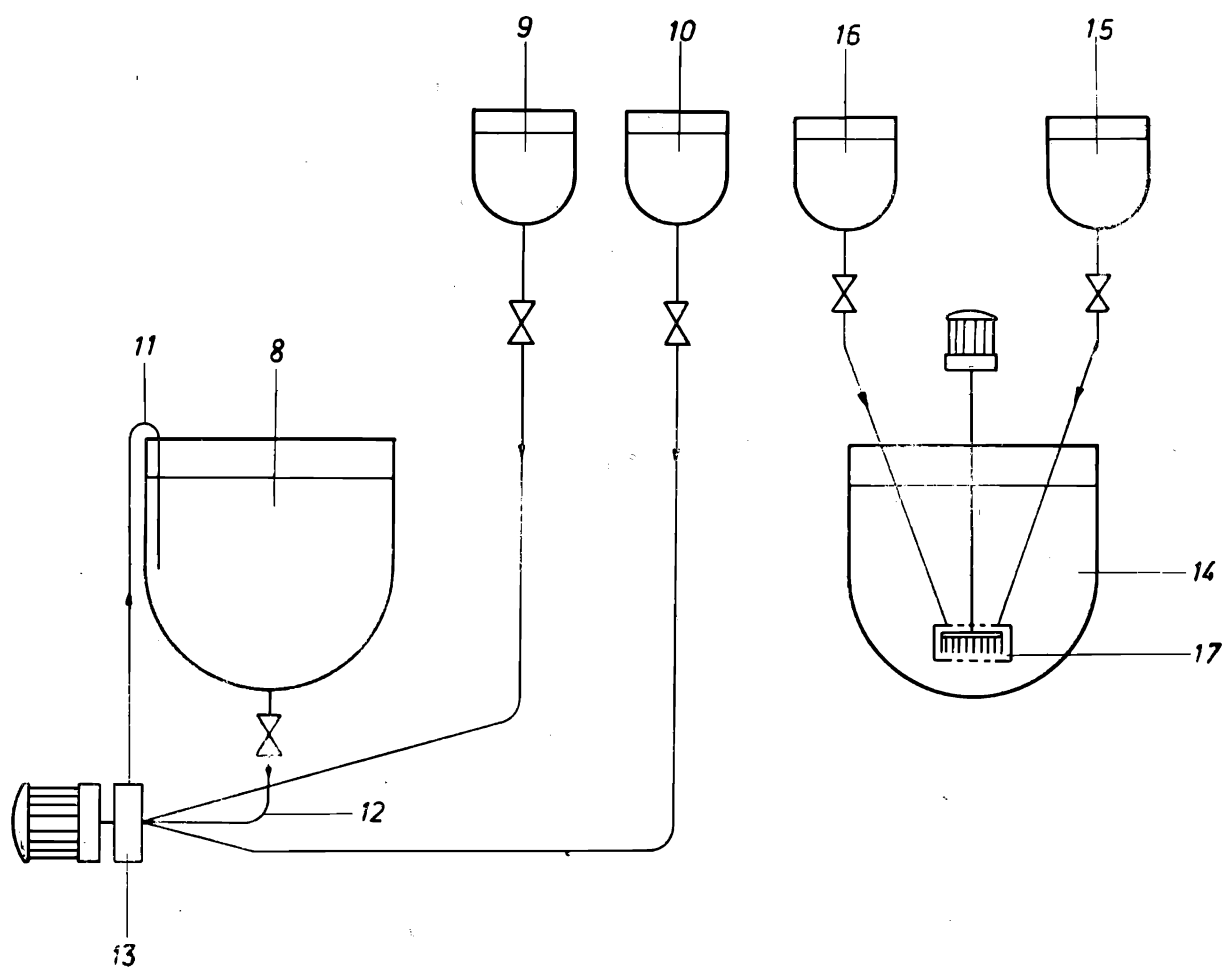


FIG. 2

FIG. 3

Cena zł 10,—

Błk 644/73 A4 100 egz.