



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16.X.1964 (P 106 000)

Pierwszeństwo: 30.X.1963

Opublikowano: 20.I.1967

Kl. 57 b, 8/01

57b, 1/10

MKP G 03 c 1/10

UKD



Właściciel wynalazku: VEB Filmfabrik Wolfen, Wolfen
(Niemiecka Republika Demokratyczna)

**Sposób wytwarzania emulsji żelatynowo-chlorowcosrebrowych
o dużej zawartości srebra**

1

Wynalazek dotyczy wytwarzania emulsji chlorowcosrebrowych w żelatynie o dużej zawartości srebra techniką jednoczesnego wlewania dwóch odczynników.

Przeważnie w fotograficznych warstwach stosunek ilości srebra (wyrażonego w metalicznym srebrze) do ilości żelatyny wynosi między 0,5:1 i około 1:1. Wyjątek stanowią emulsje do celów fizyki jądrowej, w których stosunek srebra do żelatyny może wynosić 3,5:1. Wytwarzanie takich bogatych w srebro emulsji nie może być wykonywane według znanych klasycznych sposobów wytwarzania emulsji. Wtedy bowiem otrzymuje się zbyt duże zadymienie (zamglenie) i bardzo nierównomierne właściwości ziarn halogenków srebrowych. Wytworzone w ten sposób ziarna halogenków srebrowych pod względem postaci i wielkości są zbyt różnorodne dla emulsji do utrwalania śladów cząstek elementarnych, przy wytwarzaniu których dąży się przecież do maksymalnej jednorodności. Z tych powodów stosuje się inne sposoby wytwarzania emulsji. Raz jest to tak zwana technika jednoczesnego wlewania dwóch odczynników, innym razem jest to sposób oddzielenia fazy stałej. W ostatnim przypadku postępuje się w taki sposób, że tworzenie się halogenków srebra i pierwsze dojrzewanie prowadzi się w roztworze żelatyny o mniejszym stężeniu.

Przez odwirowanie względnie strącenie fazy

2

stałej emulsji oddziela się główną część żelatyny i wody od fazy ciekłej. Przedsięwzięcie tych środków jest konieczne ponieważ emulsje wytwarzane według klasycznych sposobów dla celów fizyki jądrowej zawierają za dużo żelatyny. Oddzielona faza stała zawiera teraz zbyt mało żelatyny, aby można ją było wylać w postaci warstwy fotograficznej. Dlatego prowadzi się peptyzację w roztworze żelatyny, w którym ilość żelatyny nastawia się do pożądanego dla celów fizyki jądrowej stosunku srebra do żelatyny. Przy wytwarzaniu emulsji według techniki jednoczesnego wlewania dwóch odczynników, potrzebny stosunek ilości srebra do żelatyny nastawia się na początku wytwarzania emulsji. Oddzielenie fazy stałej może tutaj zmierzać do zmniejszenia zawartości wody, nie musi być jednak bezwarunkowo przeprowadzone.

Przy wytwarzaniu emulsji bogatej w srebro techniką jednoczesnego wlewania dwóch odczynników postępuje się w taki sposób, że do rozcieńczonego roztworu żelatyny, w ciągu dłuższego okresu czasu pozwala się jednocześnie dopływać roztworowi halogenku alkalicznego metalu i roztworowi azotanu srebrowego. Przy tym należy zwrócić na to uwagę, aby utrzymać możliwie stałą wartość pAg. Pod koniec strącania przez dodatek amoniaku można dołączyć proces dojrzewania według Ostwalda. W tym przypadku celowym jest po określonym czasie przerwać

dojrzewanie według Ostwalda przez dodanie kwasu octowego. Na koniec pozwała się emulsji dochrze stężyć, po czym rozdrabnia się ją na kluseczki i w zwykły sposób suszy. Można również w znany sposób strącić fazę stałą i przemyc przez dekantację, po czym peptyzować i poddać końcowemu dojrzewaniu. Przemytą emulsję poddaje się w zwykły sposób końcowemu dojrzewaniu. Podczas tego dojrzewania można stosować w technice emulgowania zwykle dodatki służące dojrzewaniu, jak sole złota, rodanek, związki siarki.

Przy wytwarzaniu takich emulsji szczególne znaczenie ma fakt, że wysoką czułość każdego ziarna halogenku srebra osiąga się przy szczególnie niskiej zawartości ziarn zadymienia. Na 10.000 ziarn halogenków srebrzych dopuszcza się jedynie 1 ziarno zadymienia, podczas gdy przy normalnych emulsjach o takiej samej wielkości ziarna stwierdzono 40 ziarn zadymienia na 10.000 ziarn halogenków srebra. Przy wyższej liczbie ziarn zadymienia niemożliwe jest odróżnienie ziarn tworzących ślady (na płycie fotograficznej) od ziarn zadymienia. Tę wymaganą wysoką czułość pod względem zadymienia dla celów fizyki jądrowej (mała liczba ziarn zadymienia) można osiągnąć, jeśli kształt ziaren i właściwości powierzchniowe emulsji chlorowcosrebrzych od początku drugiego dojrzewania są maksymalnie jednorodne.

Zgodnie z wynalazkiem czułość żelatynowej emulsji halogenków srebra wytworzonej techniką jednoczesnego wlewania dwóch odczynników można znacznie podnieść przez to, że strącanie srebra i (albo) następujące przed myciem lub przed koagulacją fazy stałej pierwsze dojrzewanie prowadzi się w obecności związku o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza siarkę lub tlen, B oznacza wodór lub rodnik o wzorze 2, w którym R_1 , R_2 , R_3 oznaczają grupę alkilową, zaś $n = 0, 1$ lub 2. Związek ten dodaje się w roztworze metanolu w ilości 1 do 5 mg na 1 mol srebra. Przykładowo nadającymi się do stosowania związkami według wynalazku są związki o wzorach 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9.

Stosowane zgodnie z wynalazkiem substancje są znane i częściowo już stosowane jako uczulacze optyczne dla emulsji chlorków srebrzych.

W sposobie według wynalazku nie idzie jednak o optyczne uczulanie. To wynika już z faktu, że emulsje wytworzone bez tych substancji, po ich późniejszym dodaniu, przed wylaniem, nie wykazują wzrostu czułości. Idzie więc o chemiczne uczulenie, zwłaszcza na promienie jonizujące. Takie działanie tych substancji, które daje się zauważyć przy technice jednoczesnego wlewania dwóch odczynników podczas strącania albo pod czas pierwszego dojrzewania (dojrzewanie Ostwalda), jest przeto nowe i zaskakujące.

Znane są już sposoby, według których czułość emulsji bogatej w srebro, gotowej do wylania, podnosi się przez dodanie określonych substancji. Jako takie substancje proponowano na przykład jodek 1-fenyl-2-metylo-3,5-bis-dwumetyloamino-

styrylopirazolinę i związki jak 2p-dwumetyloaminostyrylobenzotiazol. Tymi związkami nie można jednak wywołać działania osiąganego sposobem według wynalazku. Niezależnie od tego, że związki te różnią się również pod względem budowy od związków stosowanych zgodnie z wynalazkiem, ich działanie ujawnia się na początku przy ich dodawaniu do gotowej emulsji.

Emulsje wytworzone według wynalazku nadają się dla celów fizyki jądrowej. Mogą one również być wykorzystane jako dodatek dla normalnych emulsji żelatynowych halogenków srebrzych, aby na przykład stopniować czułość albo przeszkodzić odgięciu krzywej w wyższych gęstościach optycznych. Na skutek ich bardzo dużej zawartości halogenków srebrzych w przeciwieństwie do zwykłych emulsji stosowanych jako domieszki, nie występuje żadna wyraźna zmiana stosunku halogenków srebrzych do żelatyny dla czułych ziarn emulsji podstawowej. Wskutek tego nie występuje zmniejszenie czułości albo powiększenie przebiegu krzywej.

Przykład I. Do roztworu 34 g żelatyny w 700 ml destylowanej wody i 5 — 10 ml metanolowego roztworu (1:1000) związku podanego przykładowo na wzorze 3 w przeciągu 30 minut dopuszcza się jednocześnie 420 ml wodnego roztworu zawierającego 124 g bromku amonowego i 5 g jodku potasowego oraz 400 ml wodnego roztworu zawierającego 216 g azotanu srebrzego. Po zakończeniu powstającego przy tym strącania dodaje się jeszcze do mieszaniny roztwór składający się ze 100 ml destylowanej wody, 3,7 g bromku amonowego i 34 g żelatyny i wszystko miesza się parę minut. Następnie pozwala się emulsji stężyć na studzonej miseczce, przerabia na kluseczki (makaron) i przemawia bieżącą wodą. Po ponownym roztopieniu dodaje się na 1 kg emulsji 4 ml kwasu chlorowodorozłotowego (zawartość Au — 8 g/litr) jak również 2 ml kwasu benztiosulfonowego (1:1000) i prowadzi dojrzewanie 10 minut w temperaturze 40°C. Emulsja otrzymuje przy wylewaniu dla celów fizyki jądrowej zwykle dodatki stosowane przy polewaniu, jak plastyfikator, środek utwardzający oraz środek dezynfekujący, po czym otrzymaną warstwę suszy się w suszarce. Badanie wytworzonej w ten sposób warstwy do celów fizyki jądrowej wykazuje silny, nieprzerwany ślad promieni α , jak również wzrost liczby ziarn tego występującego śladu pochodzącego z promieniowania toru elektronów o niskiej energii. Bez dodatku związku o wzorze 3, ślady promieni α należy uważać jako luźne (nie przerwane).

Przykład II. Do roztworu składającego się z 46 g żelatyny i 700 ml destylowanej wody dodaje się w ciągu 30 minut jednocześnie 340 ml wodnego roztworu zawierającego 140 g bromku srebrzego i 1 g jodku potasowego oraz 340 ml wodnego roztworu zawierającego 200 g azotanu srebrzego. Po strąceniu podwyższa się wartość pAg przez dodanie bromku potasowego. Następnie dodaje się do emulsji 2 — 5 ml meta-

nolowego roztworu (1:1000) związku przykładowo według wzoru 4. Natychmiast po tym w celu doprowadzenia do pierwszego dojrzewania dodaje się 60 ml roztworu amoniaku (25%). Po upływie 6 minut zakańcza się dojrzewanie przez dodanie kwasu octowego. Po 3-minutowym mieszaniu doprowadza się emulsję do zestalenia, następnie makaronizuje się i przemywa. Po ponownym roztopieniu emulsji dodaje się do niej związek złota, związku siarki i rodanku metalu alkalicznego i prowadzi dojrzewanie w temperaturze 37°C w ciągu 2 godzin. Pod koniec dojrzewania wprowadza się stabilizator, na przykład 5-metylo-7-hydroksy-2, 3, 4-trójazaindolinę.

Wylewanie otrzymanej w taki sposób warstwy dla celów fizyki jądrowej prowadzi się ze zwykłymi dodatkami jak plastifikator, środek utwardzający i środek dezynfekujący. Suszenie jej prowadzi się w suszarce.

Ocena warstwy wykazuje:

26 — 30 „blobsów” na 100 m przy liczbie ziarn zadymienia 1 — 2 w 1000 m³.

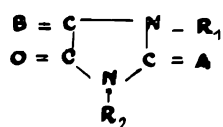
Bez dodatku związku o wzorze 4

najwyżej 20 „blobsów” na 100 m przy liczbie ziarn zadymienia 3 — 4 w 1000 m³.

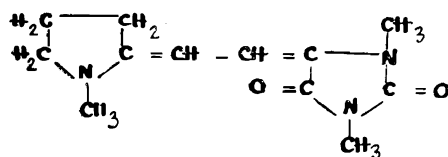
Pod nazwą „blobs” rozumie się w fizyce jądrowej skupienie ziarn srebra, które może składać się z jednego lub kilku ziarn i które oblicza się za pomocą mikroskopu świetlnego przy napromieniowaniu ziarnistej emulsji o wysokim uczuleniu szybkimi cząsteczkami (elektronami o minimalnym zjonizowaniu).

Zastrzeżenie patentowe

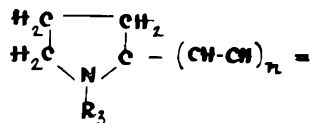
Sposób wytwarzania emulsji żelatynowo-chlorowcosrebowych o dużej zawartości srebra według techniki jednoczesnego wlewania dwóch odczynników, **znamienny tym**, że strącanie halogenidków srebowych i (albo) pierwsze dojrzewanie przebiegające przed myciem i przed koagulacją fazy stałej prowadzi się w obecności związku o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza siarkę lub tlen, B oznacza wodór lub rodnik o wzorze 2, w którym R₁, R₂, R₃ oznaczają grupy alkilowe, zaś n = 0, 1 lub 2.



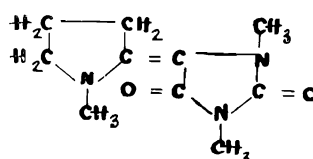
WZÓR 1



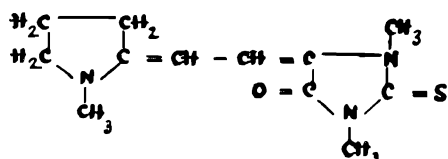
WZÓR 5



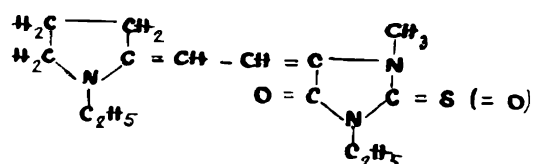
WZÓR 2

lub H_2 

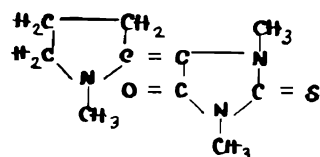
WZÓR 6



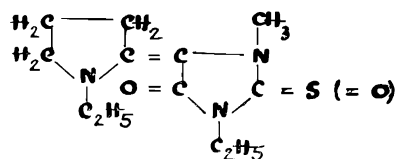
WZÓR 3



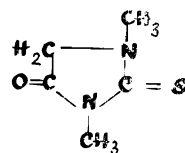
WZÓR 7



WZÓR 4



WZÓR 8



WZÓR 9