



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

255602

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

G 03 C 1/02

(22) Přihlášeno 23 05 85

(21) PV 3687-85

(40) Zveřejněno 16 07 87

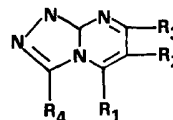
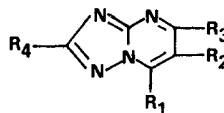
(45) Vydáno 15 12 88

(75)
Autor vynálezu

RUŽEK JIŘÍ RNDr., PRAHA, STÁVEK JIŘÍ ing., KOBYLÍ na Moravě,
ŠÍPEK MILAN ing. doc. CSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy Lippmannových emulzí

Způsob přípravy Lippmannových emulzí spočívá v tom, že srážení halogenidů stříbra se provádí za přítomnosti látek, které obsahují heterocykl nebo substituovaný heterocykl nebo heterocykl s kondenzovanými jádry, který obsahuje jeden či více atomů dusíku, jako například imidazol, benzimidazol, naftimidazol, pyridin, chinolin, pyrazol, tetrazol, triazol, azaindolizin a je popřípadě substituován přímým nebo větveným řetězcem s počtem atomů uhlíku 1 až 20, cyklickou alkylovou skupinou s počtem uhlíků 1 až 20, monocyklickou nebo bicyklickou arylou skupinou, amino-skupinou, hydroxylovou skupinou, alkoxy-skupinou s počtem uhlíků 1 až 20, kyanovou skupinou, karboxylovou skupinou, alkoxy-karboxylovou skupinou s počtem uhlíkových atomů 2 až 20, 5členným nebo 6členným heterocyklem obsahujícím atom kyslíku nebo síry jako heteroatom, v množství 10^{-4} až 10^{-1} molu na mol halogenidu stříbra.



Vynález se vztahuje k oblasti fotochemie, k technologii výroby fotografických emulzí na základě halogenidů stříbra, k přípravě vysocedisperzních krystalů halogenidů stříbra Lippmannova typu.

Jako Lippmannovy emulze se označují ty emulze, které sestávají ze souboru krystalů halogenidů stříbra o střední velikosti krystalu menší než 100 nm. Lippmannovy emulze jsou obzvláště důležité pro přípravu fotografických desek nebo filmů o vysoké rozlišovací schopnosti s použitím v mikrofotografii a astrofotografii, k záznamu nukleo-fyzikálních jevů, k přípravě fotomasek pro výrobu mikroelektronických integrovaných obvodů, k přípravě záznamového materiálu v holografii atd.

V současné době stále roste potřeba přípravy fotografických desek nebo filmů, které obsahují vrstvu Lippmannovy emulze o střední velikosti krystalů halogenidů stříbra menší než 50 nm. Tyto emulze se označují jako tak zvané "bezzrné emulze", neboť jen minimálně rozptylují světelný paprsek, jenž prochází vrstvou tohoto materiálu. Fotografické materiály tohoto typu mají velký význam pro reflexní holografii, kde se požaduje vysoká difrakční účinnost a velký poměr signálu k šumu. Při výrobě mikroelektronických integrovaných obvodů je třeba navržené masky zmenšit v několika stupních a reprodukovat na materiálu o velké rozlišovací schopnosti. K tomuto účelu je výhodné používat Lippmannovy desky nebo Lippmannovy filmy.

V publikované literatuře je uvedeno několik způsobů přípravy Lippmannových emulzí. Srážení halogenidů stříbra rychlým smísením zředěných roztoků alkalického halogenidu a dusičnanu stříbrného vede k polydisperznímu souboru krystalů o střední velikosti krystalů cca 15 nm. Polydisperzita emulze však značně snižuje rozlišovací schopnost materiálu. Z literatury je známo, že monodisperzní materiály dovolují dosáhnout stejné rozlišovací schopnosti jako materiály s polydisperzními krystaly, přičemž střední velikost monodisperzních krystalů může být mnohem větší. Monodisperzní emulze lze připravit dvouproudovým srážením dle všeobecně známého způsobu, popsaného v literatuře.

Lze najít způsoby přípravy Lippmannových emulzí, v nichž se srážení provádí za přítomnosti sloučenin, které regulují růst krystalů halogenidů stříbra a potlačují Gibbs-Thomsonův efekt. Podle publikovaných postupů se srážení halogenidů stříbra provádí v přítomnosti dvou skupin látek, které regulují růst krystalů a stabilizují vzniklé krystaly z hlediska jejich termodynamické rovnováhy s roztokem. Do první skupiny lze zahrnout heterocyklické sloučeniny, které obsahují v bočním řetězci atomy síry nebo selenu. Do druhé skupiny regulátorů růstu krystalů halogenidů stříbra patří heterocyklické sloučeniny s jedním či více atomy dusíku v heterocyklu, přičemž vždy nejméně dva heterocykly jsou spojeny jednoduchou chemickou vazbou nebo řetězci atomů, které jsou vyjmenovány v pat. spisu US 3 704 130. Různou volbou podmínek srážení halogenidů stříbra však nelze najít takové podmínky, za nichž by rostoucí soubor monodisperzních krystalů halogenidů stříbra dosáhl termodynamické rovnováhy s roztokem při střední velikosti krystalů menší než cca 60 nm.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob přípravy Lippmannových emulzí podle vynálezu, který spočívá v tom, že srážení halogenidů stříbra, například bromidu stříbrného, chloridu stříbrného, chloridobromidu stříbrného, bromidodiodu stříbrného, chloridodiodu stříbrného nebo chloridobromidodiodu stříbrného, v prostředí hydrofilního koloidu se provádí za přítomnosti sloučenin, které obsahují heterocykl nebo substituovaný heterocykl nebo heterocykl s kondenzovanými jádry, který obsahuje alespoň jeden atom dusíku, jako například imidazol, benzimidazol, naftimidazol, pyridin, chinolin, pyrazol, tetrazol, triazol, azaindolizin. Substituenty jsou atomy vodíku, přímé řetězce, větvené nebo cyklické alkylové skupiny s počtem uhlíků 1 až 20, monocyklické nebo bicyklické arylové skupiny, aminoskupiny, hydroxylové skupiny, alkoxy skupiny s počtem uhlíků 1 až 20, kyanové skupiny, karboxylové skupiny, alkoxykarbonylové skupiny s počtem uhlíkových atomů 2 až 20, 5členný nebo 6členný heterocykl obsahující atom kyslíku nebo síry jako heteroatom, alkylthioskupiny s 1 až 6 atomy uhlíku, karbamoyl skupiny, které mohou být substituovány alifatickou nebo aromatickou skupinou a halogeny.

Tyto sloučeniny jsou již ve fotografické chemii dlouho známy a jsou používány jako stabilizující přísady do fotografických emulzí. V dosud publikované literatuře se však jmenované látky aplikují až ve fázi chemického zrání nebo během dalších operací před polemem na podložku.

Navrhovaný způsob však tyto sloučeniny poprvé využívá k regulaci růstu krystalů halogenidů stříbra a jejich stabilizaci. Použitím sloučenin, které jsou předmětem tohoto vynálezu, během srážení halogenidů stříbra, lze připravit homodisperzní Lippmannovy emulze o střední velikosti krystalů mnohem menší než za nepřítomnosti těchto látek. Materiály připravené tímto způsobem dosahují vysoké rozlišovací schopnosti. Zvláště výhodné je srážení provádět v přítomnosti látek obecného vzorce I a II, kde R_1 až R_4 jsou stejné nebo rozdílné substituenty, přičemž tyto substituenty mají výše uvedený význam nebo substituenty R^1 , R^2 a R^3 mohou spolu vytvářet výše uvedený 5členný nebo 6členný kruh.

Tyto látky se přidávají k vodnému hydrofilnímu ochrannému koloidu, především k vodnému roztoku želatiny, před srážením halogenidů stříbra. Používají se v množství 10^{-4} až 10^{-1} molu na 1 mol halogenidu stříbra. Použitím uvedených látek ve fázi srážení se docílí stejných rozlišovacích schopností Lippmannových emulzí jako u známých postupů vyšší světelné citlivosti.

Hmot. poměr hydrofilního ochranného koloidu k halogenidu stříbra ve formě vysocedisperzních krystalů se pohybuje především v oblasti 0,1 až 8,0:1. Jako hydrofilní ochranný koloid lze použít kterýkoliv běžný hydrofilní koloid, jenž se používá ve fotografických světlo-citlivých emulzích, například želatina, albumin, kasein, deriváty celulozy jako například karboxymethylceluloza, syntetické ochranné koloidy jako třeba polyvinylalkohol, poly-N-vinylpyrrolidon atd. Lze též používat směsi dvou nebo více koloidů.

Krystaly halogenidů stříbra mohou sestávat z bromidu stříbrného, chloridu stříbrného nebo směsných krystalů halogenidů stříbra jako třeba chloridobromid stříbrný, bromidojodid stříbrný, chloridobromidojodid stříbrný. Výhodné vlastnosti vykazují emulze, které obsahují bromid stříbrný či chlorid stříbrný nebo směs chloridu a bromidu stříbrného s obsahem jodidu stříbrného do 8 % molových.

Po vystážení vysocedisperzních krystalů halogenidů stříbra podle způsobu přípravy Lippmannových emulzí podle vynálezu, se emulze nechá ztuhnout, nuda se, poté se promývá, aby se odstranily ve vodě rozpustné soli. Stupeň promytí lze kontrolovat konduktometricky.

Emulze dle tohoto vynálezu mohou být spektrálně senzibilizovány kterýmkoliv známým optickým senzibilizátorem jako například barvivy ze skupin cyaninů, merocyaninů atd. Chemické zrání lze provádět za přítomnosti sloučenin, které obsahují určité množství síry, například arylthiokyanáty, arylthiomocovina, thiosíran sodný atd. Emulze může být chemicky senzibilizována použitím redukovadel jako například deriváty imino-aminomethansulfinových kyselin, kademnaté soli, cínaté soli, zinečnaté soli, malé množství sloučenin vzácných kovů jako např. zlata, platiny, palladia, iridia, ruthenia, rhodia.

Do těchto emulzí lze přidávat sloučeniny, které urychlují vyvolání, čímž se zvyšuje citlivost emulzí. K těmto sloučeninám patří polyoxyalkylensloučeniny, kvarterní amonné sloučeniny, kvarterní fosfoniové a terciární sulfoniové sloučeniny atd.

Látky použité k regulaci růstu krystalů halogenidů stříbra působí v emulzi jako stabilizátory. Je tedy možno využít stabilizujícího efektu těchto látek, anebo lze k emulzi přidat další stabilizační přísady jako například heterocyklické sloučeniny atomy dusíku: benzothiazolin-2-thion a 1-fenyl-2-tetrazolin-5-thion, sloučeniny hydroxytriazolopyrimidonového typu, sloučeniny rtuti atd.

Má-li být Lippmannovy emulze použito k přípravě fotomasek, lze k potlačení rozptylu a reflexu světla uvnitř materiálu užít barviv absorbujících světlo. Přídavek barviva do

do emulze se určí tak, aby optická hustota suché probarvené vrstvy činila 0,05 až 0,2 na 1 um tloušťky emulzní vrstvy. Absorpční maximum použitého barviva se volí tak, aby spadalo do oblasti vlnových délek, kterými je daný materiál exponován.

Emulze mohou být vytvrzovány například chromitými solemi, hlinitými solemi, formaldehydem, dialdehydem, hydroxyaldehydem, akroleinem, glyoxalem, halogensubstituovanými aldehydkyselinami jako třeba kyselinou mukochlorovou a podobně, diketony, divinylketony atd.

Uvedené emulze lze polévat na různé podložky. Výhodné podložky jsou: film na bázi esteru celulozy, polyvinylacetalu, polystyrenu, polyetylentereftalátu, papír, křemičité sklo, organické sklo atd. Ke zvýšení přilnavosti emulze ke sklu lze povrch skla preparovat sloučeninami křemíku.

Způsob přípravy Lippmannových emulzí lze provést podle uvedených příkladů.

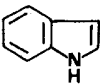
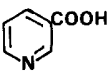
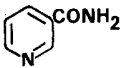
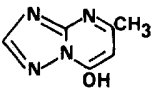
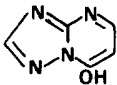
P ř í k l a d 1

Byly připraveny Lippmannovy emulze metodou dvouproudového srážení všeobecně známé metodiky. Tyto Lippmannovy emulze obsahovaly v 1 litru 10 g bromidu stříbrného a 0,37 g jodidu stříbrného ve formě směsných homodisperzních krystalů a 50 g želatiny. Podmínky srážení byly zvoleny tak, aby střední velikost krystalu Lippmannovy emulze činila 67 nm za nepřítomnosti regulátorů růstu. Za stejných reakčních podmínek byly připraveny další vzorky Lippmannových emulzí za přítomnosti sloučenin, které jsou uvedeny v tabulce I v množství $2,23 \cdot 10^{-2}$ mol na 1 mol halogenidu stříbrného. V tabulce je uvedena střední velikost krystalů, která byla stanovena turbidimetricky.

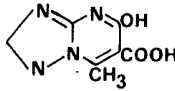
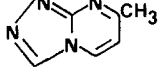
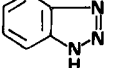
P ř í k l a d 2

Byly připraveny vzorky Lippmannových emulzí stejným způsobem jako v příkladu 1. K regulaci růstu krystalů halogenidů stříbra byly použity dvě látky ve směsi o různém molárním zastoupení. Výsledky pokusů uvádí tabulka II.

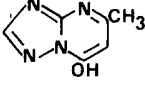
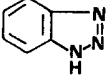
T a b u l k a I

Pokus	Přidaná látka	Střední průměr krystalů [NM]
1		67
2		35
3		43
4		43
5		43
6		26
7		29

T a b u l k a I pokračování

Pokus	Přidaná látka	Střední průměr krystalů [NM]
8		30
9		30
10		29

T a b u l k a II

Pokus	Molární poměr látek		Střední průměr krystalů [NM]
			
1	1	0	26
2	0,75	: 0,25	28
3	0,50	: 0,50	27
4	0,25	: 0,75	29
5	0	1	29

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy Lippmannových emulzí vyznačující se tím, že se halogenidy stříbra, například bromid stříbrný, chlorid stříbrný nebo chloridobromid stříbrný, bromidojodid stříbrný, chloridojodid stříbrný nebo chloridobromidojodid stříbrný, sráží za přítomnosti látek, které obsahují heterocykl nebo substituovaný heterocykl nebo heterocykl s kondenzovanými jádry, který obsahuje alespoň jeden atom dusíku, jako například imidazol, benzimidazol, naftoimidazol, pyridin, chinolin, pyrazol, tetrazol, triazol, azaindolizin, a je popřípadě substituován přímým nebo větveným řetězcem s počtem atomů uhlíku 1 až 20, cyklickou alkylovou skupinou s počtem uhlíků 1 až 20, monocyklickou nebo bicyklickou arylovou skupinou, amino- skupinou, hydroxylovou skupinou, alkoxy skupinou s počtem uhlíků 1 až 20, kyanovou skupinou, karboxylovou skupinou, alkoxykarbonylovou skupinou s počtem uhlíkových atomů 2 až 20, 5členným nebo 6členným heterocyklem obsahujícím atom kyslíku nebo síry jako heteroatom, alkylthioskupinou s 1 až 6 atomy uhlíku, karbamoyl skupinou, která může být substituována alifatickou nebo aromatickou skupinou a halogeny, v množství 10^{-4} až 10^{-1} molu na mol halogenidu stříbra.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že srážení se provádí v přítomnosti látek obecného vzorce I a II, kde R_1 , R_2 , R_3 a R_4 jsou stejné nebo rozdílné substituenty mající výše uvedený význam a popřípadě substituenty R^1 , R^2 a R^3 mohou spolu vytvářet 5členný nebo 6členný kruh.

3. Způsob podle bodu 1 a 2 vyznačující se tím, že se srážení provádí v přítomnosti regulátorů růstu v koncentracích 10^{-3} až 10^{-1} molu na mol halogenidu stříbra.