

Wydano 28 listopada 1941

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 30173

Oskar Czeija, Wiedeń
i Friedrich Lierg, Wiedeń

Kl. 57 b, 8/01
G03C 1/06
57B, 1/06

**Sposób otrzymywania światłoczułych mieszanin chlorowców srebra
i koloidów wytrzymałych przy wywoływaniu i nie zawierających ziarenek**

Zgłoszono 16 marca 1938

Udzielono 5 listopada 1941

Pierwszeństwo: 16 marca 1937 dla zastrz. 1, 2, 4—7; 14 października 1937 dla zastrz. 8, 9;
6 grudnia 1937 dla zastrz. 3, 10—15 (Austria)

Warstwy chlorowcowosrebrowe, wytrzymałe przy wywoływaniu i posiadające odpowiednio wielką czułość na działanie promieni świetlnych, wytwarza się w postaci emulsji chlorowcowosrebrowych, a mianowicie ziarenka chlorowca srebra o stosunkowo wielkich wymiarach są zawieszane w koloidzie ochronnym, a zwłaszcza w żelatynie. Połączenie pomiędzy koloidem ochronnym i zawieszonym w nim chlorowcem srebra jest przy tym tak niestałe, iż możliwe jest powstawanie bryłek, podobnie jak w znanych przebiegach dojrzewania, a nawet osadzanie się koloidu, jak np. w emulsjach kolodium.

Przedmiotem wynalazku jest sposób takiego wprowadzania chlorowców srebra do koloidów, a zwłaszcza do pochodnych celulozy, przy którym otrzymuje się materiał fotograficzny, czuły na działanie promieni świetlnych, nie zawierający ziarenek i wytrzymały przy wywoływaniu.

Sposób według wynalazku wyzyskuje zjawisko elektrosorpcji, to znaczy łączenia się dwóch przeciwnie naładowanych koloidów.

Sposób według wynalazku polega na tym, iż koloid jako nośnik zostaje połączony przy zastosowaniu koloidalno-chemicznego przebiegu elektrosorpcji z chlorow-

cem srebra w stanie powstawania tak, iż otrzymuje się mieszaninę. Wzajemne stosunki ładunków obu składników zostają przy tym dobrane tak, iż otrzymana mieszanina posiada ładunek poprzednio z góry oznaczony, który jest warunkiem pożądanych właściwości, jak np. czułości na działanie promieni świetlnych, wytrzymałości przy wywoływaniu, odpowiedniego stopniowania itd.

Płyty z kolodium, otrzymane znany sposób mokrym, różnią się od warstw według wynalazku, a mianowicie płyty te są wytrzymałe przy wywoływaniu tylko w stanie wilgotnym, przy osuszaniu zaś ich warstwa światłoczuła rozkłada się i traci na wytrzymałości przy wywoływaniu, tak iż płyty czernieją w wywoływaczu, nawet gdy promienie świetlne nie działają. Oprócz tego jakość tych płyt jest zmienna, a ich właściwości, np. czas trwania srebrzenia, można określać tylko doświadczalnie. Przy wprowadzaniu bromku srebra do koloidów, a zwłaszcza do celofanu, stosuje się tylko kolejne oddziaływanie składowych tworzących chlorowce srebra, a wyniki są przypadkowe, ponieważ nie są znane przebiegi chemiczne wewnątrz koloidów. Nie jest również możliwe świadome regulowanie wytrzymałości przy wywoływaniu, stopniowanie czułości na działanie promieni świetlnych i innych właściwości produktu.

Znane warstwy, stosowane przy kopiowaniu, np. papier białkowy lub celofan nasycony chlorowcem srebra, nie wymagają wytrzymałości przy wywoływaniu.

Wynalazek może być przeprowadzany w sposób trojaki.

Sposób I.

Przy pierwszym sposobie wprowadza się w stałą warstwę koloidu kolejno składowe, tworzące chlorowiec srebra. Drugi sposób polega na wcielaniu jednej składowej do ciekłego koloidu, po ustaleniu którego zostaje w nim wytworzony chlorowiec

srebra przez wprowadzenie jego drugiej składowej. Według trzeciego sposobu chlorowiec srebra zostaje wytworzony w ciekłym koloidzie przez wprowadzenie do roztworu koloidu obu składowych chlorowca względnie wszelkich jego składowych.

W myśl wynalazku, w celu otrzymania według sposobu pierwszego połączenia chlorowca srebra i koloidu, posiadającego dokładnie oznaczone właściwości, czułego na działanie promieni świetlnych i wytrzymałego przy wywoływaniu, bierze się pod uwagę następujące zjawiska, zachodzące przy wytwarzaniu chlorowca srebra w koloidzie ochronnym.

Jeżeli np. warstwę wodzianu celulozy, otrzymaną z acetylocelulozy przez zmydlenie zasadowe, nasyci się roztworem azotanu srebra, a po osuszeniu warstwę tę podda się działaniu kąpieli roztworu soli bromowej zabezpieczając przed działaniem promieni świetlnych, to wytwarza się wewnątrz warstwy wodzianu celulozy jako koloidu nośnikowego bromek srebra, podobnie jak przy stosowaniu roztworu soli bromowej, jako pierwszej kąpieli, i azotanu srebra, jako kąpieli drugiej. Ilości bromku srebra, wprowadzanego w postaci nieoświeconej i wytrzymałego przy wywoływaniu, jak też inne właściwości bromku zależą przy tym od elektrobiegunowej cechy koloidu. Wprowadzanie bromku srebra wytrzymałego przy wywoływaniu jest przy tym możliwe tylko przy utrzymaniu pewnych zasad podanych poniżej. Natomiast bromek srebra, otrzymany przez wprowadzenie do warstwy koloidu roztworu azotanu srebra i przez zanurzenie tej warstwy w roztworze soli bromowej, posiada wyraźnie bardzo małą czułość na działanie promieni świetlnych, zbliżoną do czułości emulsji Lippmanna, podczas gdy bromek srebra, wytworzony za pomocą soli bromowej, jako pierwszej kąpieli, i soli srebra, jako kąpieli drugiej, daje osad znacznie ciemniejszy i przy tym zupełnie przezro-

czysty oraz posiada dość znaczną czułość na działanie promieni świetlnych. Jak powyżej zaznaczono, koloid posiada znaczny wpływ nawet przy wprowadzaniu bromku srebra, ponieważ przy powolnym zmydłaniu acetylocelulozy, np. w rozcieńczonym ługu potasowym, warstwa zmydlona jest w małym stopniu zdolna do pochłaniania bromku srebra wytrzymanego przy wywoływaniu, to znaczy związanego z koloidem, jak zostanie wyjaśnione poniżej. Przy stosowaniu zaś stężonego ługu potasowego, który przy tym samym stopniu zmydlenia wymaga krótkiego okresu działania, możliwe jest wprowadzenie wielkich ilości bromku srebra, wytrzymanego przy wywoływaniu. W danym przypadku zachodzi w koloidzie zjawisko biegunowości, co stwierdza także próba nasycania koloidalnym roztworem wodorotlenku żelazowego, który jest również silnie dodatnim koloidem. Również ten koloid barwi acetylocelulozę, zmydloną rozcieńczonymi zasadami, tylko słabo żółto, podczas gdy przy stosowaniu stężonych zasad do zmydlenia osiąga się silnie pomarańczową barwę, ponieważ zaś celuloza osadza się, więc barwnik nie może być wymywany. Wynika z tego, iż wodzian celulozy, otrzymany przez zmydlenie estrów celulozy, posiada ładunek ujemny podobnie jak celofan, który również strąca koloidalny roztwór wodorotlenku żelazowego. Zresztą znane jest zjawisko, iż koloidy przy działaniu alkalijskiego osiągnęły znaczne zwiększenie ładunku ujemnego, a to z powodu jonów OH . Wyjaśnia to silne barwienie acetylocelulozy, zmydlonej silnie zasadowo, w porównaniu z celulozą zmydloną słabo zasadowo, a mianowicie przy stosowaniu kąpeli roztworu wodorotlenku żelazowego o biegunowości dodatniej.

Jest rzeczą znaną, iż chlorowce srebra w postaci koloidalnej, to znaczy przy powstawaniu, posiadają przy nadmiarze soli chlorowcowej biegunowość ujemną, podczas gdy chlorowce wytwarzane przy nad-

miarze soli srebra posiadają ładunek dodatni (Zsigmondy, Kolloidchemie II tom, V wydanie, str. 157). Ustala się więc, że osad bromku srebra posiada odmienne właściwości i odmienną czułość na promienie świetlne, zależnie od stosowania jako drugiej kąpeli roztworu soli chlorowcowej lub soli srebra, jak również że stężenie zasad przy wytwarzaniu warstwy wodzianu celulozy jest miarodajne w odniesieniu do ilości spolaryzowanego chlorowca srebra, jaką warstwa ta jest w stanie związać. Jeżeli w warstwie wodzianu celulozy, posiadającej ładunek ujemny, wydzielony zostanie chlorowiec srebra o ładunku ujemnym, a mianowicie przez wprowadzenie soli srebra i zastosowanie, jako następnej kąpeli, kąpeli soli chlorowcowej, to wodzian celulozy działa jako koloid ochronny chlorowca srebra, podobnie jak przy koloidach o jednokowej biegunowości i małej różnicy potencjałów. Dzięki temu działaniu ochronnemu wodzianu osiąga się w nienaświetlanej postaci mieszaniny wytrzymałość przy wywoływaniu. Działanie to odpowiada działaniu ochronnemu przy wytwarzaniu światłoczułych emulsji bromku srebra i żelatyny. Mała czułość na promienie świetlne chlorowca srebra osadzonego w acetylocelulozie odpowiada zaś czułości niedojrzałej emulsji bromku srebra i żelatyny, z tą różnicą, iż w ostatnio podanym przypadku ciekły stan koloidu umożliwia następne zwiększenie czułości bromku srebra na promienie świetlne przy jego dojrzewaniu, to znaczy zwiększenie wymiarów ziarenek; zwiększenia tego nie daje się osiągnąć wcale przy stałym koloidzie ochronnym, a co najmniej nie daje się osiągnąć za pomocą tych samych środków.

Jeżeli natomiast chlorowiec srebra wytworzy się w wodzianie celulozy otrzymanym z acetylocelulozy przez stosowanie roztworu soli srebra, jako kąpeli następnej, to znaczy jeżeli chlorowiec srebra koloidalny w stanie powstawania jest dodat-

nio naładowany wskutek nadmiaru soli srebra, to ujemnie naładowany wodzian celulozy nie działa jako koloid ochronny, lecz powstaje elektrosorpcja. Podczas gdy wyrównywanie ładunków powoduje przy ciekłych koloidach wzrost ich stężenia, to według wynalazku dzięki stałemu koloidowi osiąga się odpowiednio gęste nagromadzenie bromku srebra w wodzianie celulozy. Jest mianowicie rzeczą znaną, iż zupełne zrównanie ładunku dwóch przeciwnie naładowanych substancji koloidalnych zachodzi tylko przy określonym ich stosunku ilościowym. Jeżeli jeden koloid jest w nadmiarze, pozostaje pewien ładunek. Zjawiska te badano np. z przeciwnie naładowanymi barwnikami i okazało się, że elektrosorpcja, to znaczy pochłaniające wiązanie się dwóch przeciwnie naładowanych ciał, może powodować wytwarzanie się produktów o rozmaitych właściwościach i o rozmaitej stałości wiązania zależnie od stosunku naładowań cząstek. Przy wiązaniu chlorowca srebra z koloidem nośnikowym, np. z wodzianem celulozy, miarodajne jest dla przebiegu elektrosorpcji nie tylko istnienie przeciwnego naładowania, lecz również wzajemny stosunek ładunków musi być tak obliczony, aby zbędny ładunek odpowiadał pożądanym właściwościom zespołu. Ładunek ten oddziaływa w widocznej mierze na czułość zespołu na promienie świetlne w ten sposób, że czułość jest tym większa, im mniejszy jest ten zbędny ładunek. Możliwą jest rzeczą zwiększenie czułości na promienie świetlne za pomocą substancji, które zmniejszają ładunek pozostały, np. stosując jako domieszkę lub kąpiel niektóre barwniki koloidalne, jak też wytwarzanie zamglenia przy ładunku tak małym, iż zespół nie osiąga koniecznej wytrzymałości przy wywoływaniu. Kąpiel zespołu chlorowca srebra i koloidu, posiadającego wielką czułość na promienie świetlne, nawet w silnie rozcieńczonym roztworze bromku potasowego, zmniejsza znacznie tę czułość tak,

iż obraz w miarę wnikania roztworu bromku zostaje zupełnie usunięty z powierzchni filmu. Uwidocznia to szczególnie jasno cechę elektrobiegunową zespołu chlorowca srebra i koloidu, jak też różnicę pomiędzy tym zespołem a emulsją bromku srebra i żelatyny.

Właściwości celofanu odpowiadają właściwościom wodzianu celulozy otrzymanego z acetylocelulozy, są jednak nieco słabsze, co jest zrozumiałe, ponieważ regeneracja celulozy z wszelkich jej estrów (nitroacetyloksantogenianu) prowadzi do wodzianu celulozy, który posiada ładunek ujemny wobec istnienia wolnych grup OH zawartych w cząsteczkach.

Z powyższych wywodów wynika, iż wymieniona wytrzymałość przy wywoływaniu chlorowca srebra, wprowadzonego do koloidu nośnikowego, przy zabezpieczeniu od dopływu promieni świetlnych, zależy od tego, że chlorowiec w koloidalnej postaci powstawania jest związany z koloidem nośnikowym. Otrzymuje się więc dokładne wskazówki dla nagromadzenia chlorowca srebra w koloidzie, wytrzymałego przy wywoływaniu i nie powodującego zamglenia. W celu osiągnięcia tego wyniku należy przede wszystkim dobrać stężenie obu czynników reakcji wytwarzającej chlorowiec srebra, jak też kolejność kąpeli tak, aby gromadzenie się wytworzonego bromku srebra w koloidzie odbywało się na podstawie elektrosorpcji szybciej niż wytwarzanie się bryłek bromku srebra. Następnie należy zapobiec, aby np. wskutek dyfuzji pierwotnie wprowadzonej soli chlorowca do kąpeli soli srebra nie wytwarzały się w warstwach powierzchniowych ilości chlorowca srebra większe, niż ilości, które wodzian celulozy może wiązać na podstawie jego ładunku, ponieważ w ten sposób nadmiar powstający po związaniu z cząstkami koloidu powoduje przy wywoływaniu zamglenie również w stanie nienaświetlanym. Można zapobiec dyfuzji pierwotnie wpro-

wadzonej soli chlorowcowej do następnej kąpieli soli srebra dodając do tej kąpieli np. wielkie ilości alkoholu i stosując przy pierwszym nasycaniu sól chlorowcową, np. bromek kadmu, który rozpuszcza się z trudnością w alkoholu metylowym. Można również stosować organiczne związki chlorowcowe, nierozpuszczalne w wodzie, a więc związane w wodnym roztworze soli srebra, np. bromki pirydynowe, dwubromotrójmetyloaminę i podobne.

Ponadto można stosować domieszki korzystne dla nagromadzania chlorowca srebra, wytrzymałego przy wywoływaniu, i dla osiągnięcia dostatecznej czułości na promienie świetlne. Domieszka amoniaku do kąpieli soli srebra działa hamująco na wytwarzanie się bryłek chlorowca srebra i ułatwia — przez spotęgowanie pęcznienia i zdolności nawilżania — szybkie wnikanie kąpieli srebra w wodzian celulozy. Do kąpieli soli chlorowcowej można dodać wszelkich ewentualnie potrzebnych związków, np. jodków, soli wapniowców i podobnych.

Rozpoznanie przebiegu elektrosorpcji umożliwia ustalanie możliwie korzystnych przepisów nagromadzania chlorowca srebra w odpowiednim koloidzie, uprzednie oznaczanie właściwości wytwarzanego zespołu, jak też i dobór właściwych zabiegów, aby koloidy, które nie nadają się do celów wynalazku lub nadają się w nieznacznej mierze, uczynić zdolnymi do nagromadzania chlorowca srebra, odpornego na wywoływanie. W tym celu np. przeprowadza się odestrowanie tak, że osiąga się pożądany stopień naładowania, lub też w tym celu wciela się do koloidu substancje, które wpływają w pożądanej mierze na ładunek koloidu.

Cecha wynalazku polega więc na tym, że dokładne zrozumienie koloidalno-chemicznych przebiegów przy nagromadzaniu chlorowca srebra w stałym koloidzie umożliwia wprowadzenie w reakcję koloidu nośnikowego przy odpowiednim dobra-

niu jego ładunku względnie ustaleniu tego ładunku sztucznie lub oddziaływaniu nań przez zastosowanie odpowiednich domieszek. W dalszym ciągu ładunek chlorowca srebra oznacza się przy wytwarzaniu go tak, iż osiąga się przez dokładny dobór obu ładunków elektrosorpcję chlorowca srebra z koloidem nośnikowym, dostosowaną do pożądanych właściwości i przeprowadzoną dokładnie według przepisów. Systematyczne zaś wytwarzanie mieszaniny chlorowca srebra i koloidu umożliwia dokładne oznaczanie i osiąganie pożądanej czułości na promienie świetlne.

Przykład wykonania.

Błone z acetylcelulozy zmydla się w kąpieli z 1 części ługu potasowego o 40° Bé, 1/2 części alkoholu i 2 części wody, po czym wymywa się wodą przez 15 minut. Następnie zanurza się błonę w 10%-owym roztworze bromku potasu, a po usunięciu z powierzchni błony nadmiaru bromku suszy się ją. Celulozę nasyconą bromkiem potasowym zanurza się w ciemności w kąpieli srebra, składającej się z 7,5%-owego roztworu azotanu srebra, który miesza się z amoniakiem o ciężarze właściwym 0,91 stosując na 100 cm³ roztworu 13,5 cm³ amoniaku, po czym mieszaninę rozcieńcza się 1 1/2-krotną ilością alkoholu metylowego. Po około 1 minuty kąpieli w tym roztworze błonę myje się w przybliżeniu przez 2 godziny.

Sposób II.

Okazało się, że przy stosowaniu estrów celulozy, eterów celulozy i podobnych, które nie są zupełnie zestryfikowane lub zeteryfikowane, wolne grupy hydroksylowe mogą pochłaniać wodę i nadają pewną bieguność, oraz że ta ilość wody umożliwia pochłanianie znacznych ilości soli bromowej, przy czym sól nie zostaje wykrystalizowana przy ulatnianiu się rozpuszczalnika estru celulozy. To jednolite pochłanianie soli chlorowcowych, rozpuszczalnych w wodzie, np. przez acetylcelulozę, która nor-

malnie nie przyjmuje wody na powierzchni filmu, nie jest wprawdzie cechą wszelkich soli chlorowcowych; niektóre sole, jak np. bromek kadmu i cynku, posiadają jednak tę cechę w stopniu dostatecznym, tak iż również i w tym przypadku zdaje się zachodzić zjawisko adsorpcji.

Zjawisko to znajduje zastosowanie przy wykonywaniu sposobu według wynalazku, a mianowicie przez wprowadzanie przy wytwarzaniu błony do tej błony jednego ze składników potrzebnych do następnego wytworzenia chlorowca srebra w warstwie filmu. Według patentu austriackiego nr 114 457 otrzymuje się celofan, czuły na promienie świetlne, wprowadzając w jego produkt wyjściowy, tj. w ksantogenian sodowy celulozy, a mianowicie przy wytwarzaniu błony, przed kąpielą strącającą lub koagulującą substancje światłoczułe lub co najmniej jeden składnik konieczny do nadania masie tej czułości, albo po tej kąpeli, najstosowniej zaś bezpośrednio po wymyciu błony. Zamierzano osiągnąć dwa wyniki, a mianowicie zmniejszyć rozciągliwość, powodowaną przeróbką na wilgotno suchych błon celofanowych lub błon osuszonych, jak też otrzymać przezroczyste i światłoczułe błony filmowe, a to dzięki równomiernemu rozproszczeniu bromku srebra. W przeciwieństwie do tego, według wynalazku stosuje się takie wprowadzanie składników powodujących światłoczułość do roztworu pochodnych celulozy w lotnym rozpuszczalniku, iż po ulotnieniu się rozpuszczalnika powstaje jednolita mieszanina pochodnej celulozy i światłoczułej składowej, dzięki czemu mimo przeróbki ksantogenianu celulozy w kąpielach wodnych możliwe jest otrzymywanie dokładnie oznaczonego produktu.

Przy wszelkich znanych sposobach nadawania błonom filmowym światłoczułości błony te muszą posiadać zdolność pochłaniania wody i pęcznienia, niezależnie od te-

go, czy materiałów światłoczułych dodaje się podczas wyrobu filmu, czy też nasycą się nimi gotową i suchą błonę. Przy wyrobie filmów, które nie posiadają właściwości pochłaniania wody i pęcznienia, jak np. filmów z estrów celulozy, w odróżnieniu od filmów celofanowych, osiąga się wymienione właściwości przez powierzchniowe odacetylowanie błony przy pomocy kąpeli chemicznych, tak iż otrzymuje się warstwę wodzianu celulozy.

Sposób według wynalazku umożliwia wprowadzanie światłoczułych substancji do filmów wytworzonych z estrów celulozy, estrów celulozy i podobnych związków, które nie pochłaniają wody, dzięki czemu nie tracą one na wytrzymałości przy rozdzielaniu, zwłaszcza w stanie wigotnym, jak też nie zmieniają kształtu w wodzie.

W myśl wynalazku osiąga się to nie wytwarzając zupełnie zestryfikowanych związków celulozy, lecz stosując np. acetylcelulozę o nieco mniejszej zawartości acetylu i odpowiedniej lepkości lub też dodając do związków celulozy lub podobnych koloidów, pęczniących w wodzie, lecz możliwie rozpuszczalnych w odpowiednim rozpuszczalniku, np. w acetonie.

Filmy z celulozy niezupełnie zestryfikowanej, np. filmy z acetylcelulozy, zawierającej tylko 50% kwasu octowego, nie są zupełnie rozpuszczalne w acetonie czystym, to jest bez dodatku wody, lecz w celu otrzymania odpowiednich roztworów należy dodać 5 — 7% wody. W myśl wynalazku ta mała ilość wody służy do wprowadzania w sposób opisany do roztworu filmu odpowiedniej soli chlorowcowej, koniecznej do następnej przemiany chlorowca srebra i odlewanej następnie w odpowiednim urządzeniu na błonę. Błonę tę zanurza się w roztworze azotanu srebra, do którego można dodać środków nawilżających, np. amoniaku i małej ilości metanolu, dzięki czemu sól chlorowca, zawarta w filmie, przemienia się w przeciągu kilku sekund w chlorowiec

srebra, przy czym jednak nie zachodzi dyfuzja soli chlorowcowej w roztworze srebra.

Przy wyrobie błon filmowych o wielkiej grubości można stosować filmy odlane w dwóch warstwach, zaoszczędza się więc sól chlorowcową i sól srebra. Do tego celu stosuje się np. estry celulozy o jeszcze mniejszym stopniu zestryfikowania, np. acetylocelulozę z 30 — 40% kwasu octowego, która posiada odmienną rozpuszczalność w alkoholu lub w roztworze wodnym acetonu niż normalna acetylceluloza, rozpuszczalna w acetonie i służąca jako warstwa dolna. Ponieważ film z normalnej acetylcelulozy nie rozpuszcza się w alkoholu lub roztworze wodnym acetonu względnie środki te nie działają na taki film, polanie filmu celulozą o małej acetylowości nie powoduje zniekształcania się dolnej warstwy, a w celu nierozłączalnego połączenia obydwóch warstw wystarczy przy osuszaniu dodać małą ilość rozpuszczalnika obydwóch warstw o wysokiej temperaturze wrzenia. Dalszy przebieg wprowadzania soli chlorowcowej względnie chlorowca srebra odpowiada przebiegowi przy wyrobie filmu jednowarstwowego, reakcje jednak zachodzą tylko w warstwie zawierającej bromek.

Przy nakładaniu światłoczułych związków celulozy na papier stosuje się również z korzyścią dwie warstwy, przy czym zamiast nasycania papieru barytem roztwór normalnej acetylcelulozy z białym wypełniaczem, np. z białą cynkową lub z barytem, odlewa się w postaci cienkiej warstwy bezpośrednio na papierze. Na tę wodoszczelną, gładką i białą warstwę nalewa się następnie drugą światłoczułą warstwę acetylcelulozy, która łączy się z warstwą pierwszą.

Zasadą tego sposobu wykonania wynalazku jest więc jednolite wprowadzanie bezpośrednio do roztworu błon filmowych jednego składnika powodującego światłoczułość lub większej liczby takich składni-

ków, np. soli bromowej. Działanie adsorpcyjne związków celulozy lub podobnych koloidów zostaje umożliwione przez dobranie tych substancji, jak też dobranie warunków, np. rozpuszczania, po czym wewnątrz warstwy filmu wydziela się chlorowiec srebra wytrzymały przy wywoływaniu w stanie nienasświetlanym.

Dalsza cecha wynalazku polega na tym, iż przez dodanie odpowiednich domieszek do koloidu jako materiału wyjściowego lub do jego roztworu reguluje się ładunek elektryczny koloidu.

W tym celu acetylcelulozę lub podobny związek poddaje się działaniu alkaliów, co wpływa na ujemny ładunek pochodnej celulozy, a więc i na światłoczułość i stopniowanie. Jako domieszki nadają się białka sodowy lub sól sodowa kwasu lizalbinowego.

Przykłady wykonania.

W celu otrzymania nienośnikowej błony światłoczułej miesza się 100 g acetylcelulozy o zawartości 42% kwasu octowego z 800 cm³ acetonu, a mieszaninę pozostawia się przez 1 godzinę w celu spęcznienia. 10 g bromku kadmu i 1 g jodku kadmu rozpuszcza się w 110 g wody destylowanej, a 70 cm³ tego roztworu dodaje się do mieszaniny celulozy i acetonu. Przy adsorpcyjnym nagromadzeniu soli chlorowcowych powstaje jasny i gęsty roztwór. W razie konieczności stosuje się filtrowanie, po czym roztwór pozostawia się w spokoju, aż do pojawienia się bąbli, względnie roztwór dojrzewa w znany sposób. Roztwór nakłada się w urządzeniu do odlewania filmów na taśmę, po czym przez doprowadzanie powietrza ogrzanego powoduje się utlenianie się acetonu, tak iż otrzymuje się błonę jasną i zawierającą równomiernie rozłożoną sól chlorowcową. W błonie tej wytwarza się sól srebrową przez zanurzenie w kąpeli soli srebra, której skład i stężenie jest dostosowane do pożądanych właściwości filmu. Srebrzenie do celów reprodukcji fotografi-

cznej np. skutecznia się w roztworze 5 g azotanu srebra w 30 cm³ amoniaku; do roztworu tego dodaje się 80 cm³ metanolu. Po zanurzeniu w tej kąpeli powstaje w błonie w przybliżeniu w przeciągu 1 minuty chlorowiec srebra, związany elektro-sorpcyjnie z grupami OH acetylocelulozy, nie posiadający ziarenek i wytrzymały przy wywoływaniu.

W celu otrzymania filmu dwuwarstwowego miesza się w przybliżeniu 100 g acetylocelulozy o zawartości 36% kwasu octowego ze 700 — 1000 cm³ acetonu, mieszaninę pozostawia się w celu spęcznienia, po czym dodaje się 90 cm³ powyżej opisanego roztworu soli chlorowcowej, a po równomiernym rozprowadzeniu tej soli dodaje się rozpuszczalnika o wysokiej temperaturze wrzenia, np. 150 cm³ chlorohydryny etylowej lub dwuacetonu alkoholu. Roztwór ten nalewa się jako drugą warstwę na film acetylowy w odpowiednim urządzeniu, np. w urządzeniu do nakładania kolodiu; po ulotnieniu się acetonu pozostaje sól srebrowa.

Jeżeli stosuje się urządzenie do podwójnego odlewania z dwiema szczelinami, można doprowadzić na taśmę najpierw normalną acetylocelulozę z dodatkiem 57% kwasu octowego, rozpuszczoną w acetonie, i w tym samym zabiegu nalać po skrzepnięciu roztworu acetylocelulozę rozpuszczoną w roztworze wodnym acetonu i soli chlorowcowej.

Wprowadzanie jednego składnika powodującego światłoczułość do roztworu masy filmowej może być stosowane również do innych materiałów światłoczułych. Tak np. można wprowadzać cytrynian żelazowoamoniowy lub żelazocyjanek potasu lub też składniki barwników azowych same przez się nie wiążące się.

Sposób III.

W przeciwieństwie do znanych emulsji kolodiu nie było można wytworzyć przy zastosowaniu eterów celulozy, żywicy sztu-

cznej, acetylocelulozy i podobnych emulsji chlorowca srebra o właściwościach nadających się do celów fotografii. Proponowano stosowanie emulsji chlorku srebra w acetylocelulozie (patent niemiecki nr 169 364) do celów kopiowania. Acetyloceluloza nie nadaje się również do tego celu (Ullmann, Enzyklopädie der technische Chemie, tom I, str. 138, ustęp 6), pomimo iż papiery do kopiowania nie wymagają szczególnej wytrzymałości przy wywoływaniu, braku zamglenia i podobnych właściwości, a chlorek srebra może być stosowany bez koloidu ochronnego, np. papier może być nasycony chlorkami.

Powyżej opisano dwa sposoby, które umożliwiają wprowadzanie do pochodnych celulozy chlorowca srebra wytrzymałego przy wywoływaniu i posiadającego właściwości ściśle z góry oznaczone, przy czym wyzyskuje się elektrobiegunowe właściwości pochodnych celulozy. Według sposobu trzeciego przeprowadza się w roztworach pochodnych celulozy i podobnych reakcję obu składników potrzebnych do wytworzenia chlorowca srebra tak, iż otrzymany chlorowiec tworzy z koloidem zespół. Pozostający (niezwiązany) ładunek tego zespołu nadaje mu dzięki odpowiedniemu do stosowaniu obu składników nie tylko pożądane właściwości, jak np. wytrzymałość przy wywoływaniu i światłoczułość, lecz również umożliwia osiąganie stałości koloidalno-chemicznej, koniecznej do wytwarzania takich zespołów nie tylko w koloidach stałych, lecz również w ich roztworach.

Dotychczas nie można było tego osiągnąć w przypadku acetylocelulozy, ponieważ jej ładunek był niedostateczny i nie wystarczał do wytwarzania przez elektro-sorpcję produktu nie ulegającego zmianom, jako też działanie ochronne koloidu było niedostateczne.

W myśl wynalazku wytwarza się w roztworze koloidu nośnikowego, któremu nadano przez odpowiednią przeróbkę pożąda-

ny ładunek, koloidalny, a więc również elektrobiegunowy bromek lub jodek srebra o tak dobranym ładunku, iż ładunek niezwiązany względnie ładunek całkowity zapewnia dostateczną stałość koloidalno-chemiczną.

Warunki, które wpływają na biegunowość koloidu stosowanego, jako też środki do tego celu są następujące.

Koloidy nośnikowe dobiera się tak, iż posiadają one biegunowość dzięki obecności grup czynnych, jak np. wybiera się pochodne celulozy, w których nie wszystkie grupy OH są usunięte przez estryfikowanie, eteryfikowanie lub podobny zabieg.

Liczbę grup czynnych zwiększa się uwalniając ponownie grupy OH , np. przez częściowy rozkład poprzednio wytworzonych związków.

Biegunowość zwiększa się przez pochłanianie jonów dających odpowiedni ładunek, np. przez adsorpcję jonów OH wskutek przeróbki zasadowej.

Dodaje się materiałów elektrobiegunowych, np. białczanu sodowego.

Korzystne wyniki osiągnięto przy stosowaniu acetylocelulozy, w której działaniem alkaliów zmniejszono zawartość kwasu octowego. Dzięki zaletom, jak np. zdolności pochłaniania wody, osiągania poprzednio oznaczonego stopnia rozkładu, celuloza ta nadaje się szczególnie do celów fotograficznych. Stosując dokładnie obliczone ilości alkaliów możliwe jest osiągnięcie poprzednio oznaczonej, koniecznej dla przebiegu biegunowości celulozy. Grupy OH , zwolnione przez zmydlenie, nadają otrzymanej celulozie wraz z grupami, nagromadzającymi się adsorpcyjnie wskutek działania alkaliów, tak znaczną biegunowość, iż również celuloza ze stosunkowo wielką zawartością kwasu octowego posiada biegunowość konieczną do otrzymania zespołu wymaganego. Stosowanie acetylocelulozy, rozłożonej tylko w małym stopniu, jest ważne do celów fotograficznych, a to dzie-

ki korzystnym właściwościom mechanicznym, rozpuszczalności w acetonie itd.

Biegunowość koloidalnego chlorowca srebra może być regulowana przez dobieranie warunków wytwarzania go. W obecności nadmiaru jonów srebra powstaje dodatnio naładowany chlorowiec srebra, przy nadmiarze zaś jonów chlorowca — chlorowiec o ujemnym ładunku. Wielkość ładunku można zmieniać poniżej granicznej wartości całkowitego ładunku chlorowca srebra stosując odpowiednie ilości nadmiaru jonów.

Należy przy tym wziąć pod uwagę, iż roztwory przeważnej liczby substancji koloidalnych, jak np. roztwory pochodnych celulozy, składają się z cząstek, które posiadają ładunek powierzchniowy, spowodowany działaniem rozpuszczalnika. Ładunek ten może być powodem zaburzeń, gdyż osłabia biegunowość poprzednio traktowanej pochodnej celulozy, może jednak powodować złudzenia, iż wyniki są korzystne, gdyż ładunek ten może powodować adsorpcję chlorowca srebra na powierzchni odgraniczającej cząstki od rozpuszczalnika i wytwarzać pozornie stałą emulsję. Przy osuszeniu, a więc i ulotnieniu rozpuszczalnika naładowanie powierzchni odgraniczającej zanika, chlorowiec srebra traci wiązanie, a w wywoływaczu powstaje zamglenie. Okazało się, iż rozpuszczalniki, które zawierają nawet czynne grupy OH , nie tylko nie działają szkodliwie na biegunowość pochodnych celulozy, lecz częściowo ją polepszają. Takimi rozpuszczalnikami są np. piranton, alkohole i podobne. W tym kierunku również działa domieszka wody do rozpuszczalników nie nadających się jako takie.

Przykład wykonania. W celu otrzymania zespołu bromku srebra i acetylocelulozy, który nadaje się do celów reprodukcji i do odlewania i który powstaje wskutek elektrosorpcji, tworzy się roztwór 17 g azotanu srebra i 25 g azotanu amonowego w

50 cm³ wody oraz roztwór 13,6 g bromku kadmu w 50 cm³ wody. 10 g acetylocelulozy, rozłożonej zasadowo do zawartości 42% kwasu octowego, rozpuszcza się w 100 cm³ roztworu acetonu i wody w stosunku 4:1, przy czym 5 cm³ roztworu azotanu srebra i amonu miesza się z 20 cm³ acetonu. Do rozpuszczonej celulozy dodaje się 4 cm³ roztworu bromku kadmu, a po dokładnym zmieszaniu mieszaninę tę wprowadza się do roztworu acetonu i azotanu srebra utrzymując roztwory w ruchu. Z emulsji wydziela się w sposób opisany nadmiar azotanu srebra, a w razie konieczności dodaje się do niej środków oddziaływających na światłoczułość, np. odpowiednich barwników.

Technicznie największą wartość posiadają zespoły z solą srebra, osadzoną na drodze elektrosorpcji, nie posiadające ziarenek i osiągające natychmiast dokładnie z góry ustalone cechy, np. światłoczułość i stopniowanie, przy czym zbędne jest moczolne i przypadkowe dojrzewanie. Emulsje te należy przed odlewaniem uwolnić od nadmiaru soli srebra, która została tylko częściowo zaadsorbowana, redukowałaby więc w wywoływaczu. Nadmiar ten usuwa się najłatwiej wylewając emulsję do wody i wymywając powstające płatki, konieczne jest jednak przy tym ponowne rozpuszczenie. Potrzebna jest więc podwójna ilość rozpuszczalnika. W celu zapobieżenia temu i otrzymywania emulsji nadających się do odlewania, jako też w celu zmniejszania kosztów zabiegu wynalazek umożliwia usuwanie nadmiaru soli srebra bez straty rozpuszczalnika. Jeżeli wykonano zespół chlorowca srebra i acetylocelulozy przez zlanie ze sobą dwóch roztworów acetylocelulozy, z których jeden roztwór zawiera dokładnie obliczoną ilość soli bromowej, a drugi roztwór — dokładnie obliczony nadmiar roztworu soli srebra, to zespół poddaje się dializie, przy której jako ciecz dializująca służy ta sama mieszanina, w której rozpusz-

czona została acetyloceluloza, np. aceton i woda. Nadmiar soli srebra przechodzi do cieczy dializującej, z której srebro może być stale wydzielane za pomocą prętów z cynku, lub też stosuje się do wydzielania elektrolizę, co zmniejsza równocześnie czas trwania dializy.

Szkodliwy nadmiar soli srebra można usunąć również przez strącanie; do tego celu stosuje się z korzyścią chlorki, np. chlorek kobaltu, lub szczawiany, np. szczawian wapnia. Środki te powodują wprowadzić strącanie się nadmiaru soli srebra, nie usuwają jednak dodatniej biegunowości chlorowca srebra.

Aby z góry zapobiec nadmiarowi soli srebra, nadaje się chlorowcowi srebra dodatnią biegunowość działaniem innych soli lub środków. Jest rzeczą znaną, iż sole talu działają w tym kierunku podobnie jak sole srebra, ponieważ jony talu nagromadzają się przy siatce chlorowca srebra podobnie jak jony srebra. Przy wyrobie zespołu bromku srebra i acetylocelulozy dodano najpierw pewną ilość soli srebra odpowiadającą dokładnie stechiometrycznie stosowanej ilości soli bromowej, a zamiast nadmiaru azotanu srebra dodano roztworu azotanu talu. Przy ilości azotanu talu odpowiadającej 20% ilości soli srebra osiągnano dodatnią biegunowość bromku srebra odpowiadającą biegunowości przy 10%-owym nadmiarze soli srebra, otrzymywano więc zespół chlorowca srebra nie osadzający się i zupełnie wytrzymały przy wywoływaniu.

Dodatnią biegunowość chlorowca srebra osiąga się również za pomocą odpowiednich soli srebra, które wykazują nadzwyczaj mały stopień zjonizowania, np. sukcydimidu srebra. Nadmiar soli srebra, nieznacznie zjonizowany, nie powoduje widocznego zamglenia.

Ważna cecha wynalazku polega więc na tym, iż sole bromku lub jodku lub też ich mieszaniny reagują z solą srebra w obecności pochodnych celulozy, np. w roztworach

acetylcelulozy, tak iż otrzymuje się nie osadzającą się mieszaninę, a z niej — po odlaniu i osuszeniu — światłoczułe filmy wolne od zamglenia i wytrzymałe przy wywoływaniu. Dalszym znamieniem wynalazku jest fakt, iż acetylceluloza rozłożona zasadowo nadaje się do wyrobu emulsji, a to dzięki szczególnie dużej jej biegunowości i możliwości regulowania jej. Oprócz tego przez odpowiedni dobór rodzaju stosowanej acetylcelulozy, dobór ilości acetylu, jak też przez dokładne obliczenie dodawanej ilości chlorowca, srebra i innych domieszek otrzymuje się roztwór do odlewania filmu, po odlaniu którego powstaje film o dużej światłoczułości i wytrzymały przy wywoływaniu. Zbędne są przy tym zabiegi dojrzewania i mycia lub inne zabiegi znanego sposobu wyrobu emulsji fotograficznej. Światłoczułość i ostateczny charakter obrazowy filmu można regulować dokładnie z góry przez dobranie odpowiedniego składu roztworu acetylowego.

Rozkład acetylcelulozy taki, aby zmniejszyła się zawartość kwasu octowego, może być dokonywany w roztworze acetylcelulozy, do którego dodaje się soli do wytwarzania chlorowca srebra. Powstający octan potasowy nie działa zarówno przy wytwarzaniu bromku srebra, jak też w światłoczułym filmie jako produkcie ostatecznym, jeżeli domieszka soli amonowych, np. azotanu amonu, zapobiega powstawaniu azotanu srebra. Można również wydzielić te sole przed przyrządzeniem emulsji lub przed odlaniem filmu. Do tego celu stosuje się oziębianie, wysalanie, wymywanie lub podobny zabieg.

W ten sposób przygotowane ciekłe zespoły chlorowca srebra i koloidu można odlać bezpośrednio w postaci warstw lub też nałożyć na odpowiednią podstawę w sposób opisany powyżej. Jeżeli szybkość wytwarzania chlorowca srebra odpowiada szybkości wytwarzania koloidu lub jest mniejsza niż ta szybkość, to chlorowec sre-

bra zostaje elektrycznie związany przy utrzymaniu wielkości cząstek, otrzymuje się więc materiał światłoczuły i nieziarnisty.

Dzięki temu, iż materiał nie zawiera ziarenek, emulsje praktycznie biorąc nie rozpraszają promieni świetlnych, nadają się więc szczególnie do celów fotograficznych.

W razie potrzeby można wytworzyć chlorowec srebra, zawierający ziarenka o określonej wielkości, przy czym szybkość wytwarzania chlorowca jest nieco większa, niż szybkość wytwarzania koloidu. Chlorowec srebra wytwarza się w postaci cząstek o nieco większych wymiarach, zanim zostanie związany z koloidem, a więc i ustalony. Skoro chlorowec został połączony z koloidem na drodze elektrosorpcji, nie jest możliwe następne zwiększenie ziarenek, np. wskutek dojrzewania w cieple, co zachodzi w przypadku żelatyny.

Jeżeli zamiast pochodnych celulozy o ujemnej biegunowości stosuje się koloidy o dodatniej biegunowości, to konieczne jest w celu osiągnięcia elektrosorpcji wprowadzenie chlorowca srebra o odpowiedniej ujemnej biegunowości.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania światłoczułych mieszanin chlorowca srebra i koloidów, wytrzymałych przy wywoływaniu i nie zawierających ziarenek, jak np. estrów celulozy, jej eterów i podobnych związków, nie przyjmujących wody, znamienne tym, że wzajemne stosunki ładunków elektrycznych chlorowca srebra i koloidu reguluje się przez dobór lub przez dodawanie odpowiednich substancji tak, iż otrzymywany na skutek elektrosorpcji produkt posiada pewien z góry oznaczony ładunek, który jest warunkiem pożądanых właściwości, jak np. światłoczułości, wytrzymałości przy wywoływaniu, stopniowaniu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienne tym, że koloid w celu osiągnięcia odpowied-

niego ładunku traktuje się za pomocą oznaczonych ilości alkaliów.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że do koloidu dodaje się substancji o odpowiednim ładunku, np. wodorotlenku glinu.

4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że chlorowiec srebra otrzymuje się przy nadmiarze soli srebra względnie soli chlorowca w celu otrzymania chlorowca srebra o odpowiednim ładunku.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tym, że na pozostały ładunek uzyskanego przez elektrosorpcję zespołu koloidów nośnikowych i chlorowca srebra oddziaływa się przez dodawanie koloidów o odpowiednim ładunku elektrycznym, jak zasadowych soli metali lub roztworów barwników lub podobnych związków.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tym, że w celu otrzymania równomiernych mieszanin koloidów i chlorowca srebra przy wcielaniu do koloidu składowych wytwarzających chlorowiec srebra ostatecznie wprowadzaną składową rozpuszcza się w rozpuszczalniku, który nie rozpuszcza składowej, wprowadzonej jako pierwsza, lub rozpuszcza ją nieznacznie.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamieny tym, że do wprowadzanego roztworu dodaje się środków (np. amoniaku), które przyspieszają szybkie wnikiwanie wprowadzanego roztworu w koloid.

8. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tym, że jako koloid stosuje się acetylocelulozę o tak małym stopniu zestryfikowania, że do rozpuszczenia jej konieczny jest wodny roztwór acetonu, przy czym wolne grupy hydroksylowe wytwarzają biegunowość konieczną do elektrosorpcji wytwarzanego chlorowca srebra.

9. Sposób według zastrz. 1 — 5, 8, znamieny tym, że w celu odlania kilku warstw pochodne celulozy, zawierające sól chlorowcową względnie chlorowiec srebra, rozpuszcza się w rozpuszczalniku, który na film z estru celulozy, służący jako podsta-

wa, nie działa rozpuszczająco lub działa nieznacznie, następnie dodaje się małą ilość rozpuszczalnika o wysokiej temperaturze wrzenia, wskutek czego obie warstwy filmu przy osuszaniu zostają ze sobą połączone, przy czym przy nakładaniu warstw na papier dolna warstwa, zmieszana z bielą cynkową lub barytem, zostaje odlana bezpośrednio na papierze.

10. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tym, że chlorowiec srebra względnie jego składowe wprowadza się bezpośrednio do roztworu, w którym przeprowadzono zasadowy rozkład koloidu, np. acetylocelulozy.

11. Sposób według zastrz. 1 — 5, 10, znamieny tym, że nadmiar soli srebra usuwa się przez dializę, elektrodializę, wymywanie lub podobny zabieg.

12. Odmiana sposobu według zastrz. 11, znamienna tym, że nadmiar soli srebra usuwa się przeprowadzając tę sól w nierozpuszczalny związek srebra, np. chlorek srebra, szczawian srebra lub podobny.

13. Odmiana sposobu według zastrz. 11, znamienna tym, że zamiast silnie jonizowanego nadmiaru soli srebra stosuje się jako sól srebrową związek o małym stopniu jonizacji, np. sukcydimid srebra.

14. Odmiana sposobu według zastrz. 11, znamienna tym, że zamiast nadmiaru soli srebra, np. azotanu srebra, stosuje się azotan talu.

15. Sposób według zastrz. 1 — 5 i 9 — 11, znamieny tym, że zawartość soli tworzących się przy częściowym zmydłaniu roztworu koloidów nośnikowych względnie przy wytwarzaniu emulsji zmniejsza się przed sporządzaniem jej względnie przed odlaniem jej w warstwę fotograficzną przez wymrażanie lub wysalanie.

Oskar Czeija
Friedrich Lierng
Zastępca: inż. St. Pawlikowski
rzecznik patentowy