

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68 644

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 57b,1/02

Zgłoszono: 15.XII.1965 (P 112 053)

Pierwszeństwo: 18.XII.1964 dla zastrz. 1
05.VIII.1965 dla zastrz. 2–5
Niemiecka
Republika
Demokratyczna

MKP G03c 1/02

Opublikowano: 20.VIII.1973

CZYTELNIA

UKD

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej L

Współtwórcy wynalazku: Manfred Jürgens, Helmut Welzel, Helga Warncke, Günter Hartung

Właściciel patentu: VEB Fotochemische Werke Berlin, Berlin (Niemiecka Republika
Demokratyczna)

Sposób wytwarzania żelatynowych emulsji fotograficznych zawierających halogenki srebra

1

Wynalazek dotyczy wytwarzania żelatynowych emulsji fotograficznych, zawierających halogenki srebra, które wytwarza się sposobem flokulacyjnym, przy zastosowaniu koloidów organicznych.

Znany jest sposób flokulacji przez dodanie rozpuszczalników mieszających się z wodą. Przy tej sposobności jednakże wytrąca się nie tylko halogenek srebra, lecz także żelatyna, a duża część zawartych w emulsji soli nieorganicznych znajduje się również w osadzie. Inny znany sposób uzyskiwania emulsji flokulacyjnych polega na zastosowaniu pochodnych żelatyny, które wykazują określoną zależność rozpuszczalności w wodzie od wartości pH i które dlatego można doprowadzić do koagulacji poprzez zmianę wartości pH. Zastosowanie takich pochodnych żelatyny pociąga za sobą nowe trudności mające przyczynę w głęboko sięgających zmianach strukturalnych, dokonywających się w czasie koagulacji.

W wielu sposobach flokulacji wykorzystuje się do koagulacji tworzenie się nierozpuszczalnych produktów addycji z żelatyną. I tak na przykład stosuje się do zapoczątkowania flokulacji kwasy alkilosulfonowe o dłuższych łańcuchach alkilowych oraz kwasy polistyrenosulfowe. Występują tu: silne obniżenie wartości pH, potrzebne dla flokulacji, objawy utraty zdolności mieszania się z żelatyną, jak również niekorzystne zmiany lepkości, które wykluczają zastosowanie tych sposobów do wytwarzania emulsji wysokoczułych.

Dalszą grupę znanych organicznych środków flokulacyjnych tworzą polimeryczne koloidy zawierające grupy karbonylowe, z których zwłaszcza należy wymienić mieszane polimery otrzymane z eterów winyloalkilowych i z bezwodnika kwasu maleinowego oraz z octanu winylu i bezwodnika kwa-

2

su maleinowego względnie z produktów ich zmydlenia. Jako najkorzystniejszą dolną granicę dla flokulacji podaje się zakres pH od 2,8–3,2. Takie wartości pH prowadzą – w przypadku wysokoczułych emulsji – do wyraźnej utraty czułości. Poza tym występuje, skutkiem silnej skłonności do pęcznienia, niekorzystne przedłużenie czasu suszenia.

Znane też jest przeprowadzenie flokulacji za pomocą sulfonowanych mieszanych polimerów styrenowych, które otrzymuje się drogą mieszanej polimeryzacji i następującego po niej sulfonowania. Jednakże korzystne wartości pH procesu flokulacji powodują tutaj względnie wysokie nakłady ekonomiczne wynikające z konieczności stosowania procesu sulfonowania po mieszanej polimeryzacji oraz wskutek wysokiego zużycia tych związków, wynoszących od 20–60% ciężaru żelatyny. Poza tym jest rzeczą znaną, że proces sulfonowania mieszanych polimerów styrenowych pociąga za sobą dodatkowe trudności z powodu trudnej powtarzalności procesu, szczególnie w dużej skali, co może prowadzić do tego, że optymalna ilość środka flokującego jest zmienna.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie wad dotychczas znanych sposobów. Dla osiągnięcia tego celu postawiono sobie za zadanie opracować sposób flokulacji, zwłaszcza wysokoczułych emulsji, zawierających halogenki srebra przy założeniu, że flokulacja i repeptyzacja odbędą się przy takich wartościach pH, które wysokoczułą emulsję zawierającą halogenki srebra zniesie bez szkody. Zadanie to obejmuje także i założenie, aby mimo bardzo zbliżonych wartości pH dla procesu flokulacji i repeptyzacji osiągnąć dostateczną odporność koagulatu na wymywanie.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że przez zastosowanie

mieszanych polimerów złożonych ze styrenu i bezwodnika kwasu maleinowego lub przez zastosowanie soli metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych tych polimerów, można poddawać flokulacji w optymalnych warunkach emulsje zawierające halogenki srebra, zwłaszcza zestawy ubogie w żelatynę. Jeszcze korzystniejszy sposób postępowania wynika z zastosowania trójpolimerów, które obok styrenu i bezwodnika kwasu maleinowego zawierają dodatkowo trzeci składnik polepszający, zdolność do repeptyzacji, jak na przykład octan winylu, pochodne kwasu akrylowego lub kwasu metakrylowego. Umożliwia to przeprowadzenie flokulacji przy wartościach pH leżących między 5,5 a 6,5. Przebieg procesu repeptyzacji jest bardzo zbliżony do warunków panujących przy procesie flokulacji tak, że drogą nieznacznej zmiany stężenia kwasu, połączonej z dodawaniem ciepłego roztworu żelatyny, możliwa jest repeptyzacja bez osadu.

W oparciu o powyższe stwierdzenie, rozwiązano postawione zadanie i opracowano sposób według wynalazku.

Sposób wytwarzania żelatynowych emulsji fotograficznych, zawierających halogenki srebra drogą wytrącania halogenku srebra i żelatyny, dekantacji, wymywania koagulat i redyspersgowania, polega według wynalazku na tym, że jako środki strącające, stosuje się rozpuszczalne w wodzie sole metali alkalicznych lub sole metali ziem alkalicznych mieszanych polimerów, zawierających styren lub podstawiony styren oraz bezwodnik kwasu maleinowego.

Jak to już wspomniano, korzystne jest stosowanie polimerów trójskładnikowych, zawierających trzeci składnik polepszający zdolność do repeptyzacji. Składnikiem tym może być na przykład octan winylu, pochodne kwasu akrylowego lub makrylowego.

Zalety sposobu według wynalazku polegają na stosowaniu bardzo nieznacznej ilości środka flokulacyjnego, leżącej pomiędzy 2 a 8% suchej masy żelatyny, oraz na wartościach pH procesu flokulacji niezależnych od ilości użytego środka flokulacyjnego. Wytrącone tym sposobem osady osiadają bardzo szybko i dają się bez dalszej dodatkowej obróbki wymyć do optymalnej zawartości soli. Ponadto związki stosowane w sposobie według wynalazku można łatwo i ekonomicznie wytwarzać, co w połączeniu z oszczędnym ich stosowaniem daje stosunkowo tani produkt końcowy.

Środki flokulacyjne według wynalazku można łatwo otrzymywać drogą polimerizacji mieszanej lub trójskładnikowej styrenu lub jego produktów podstawienia oraz bezwodnika kwasu maleinowego i ewentualnie trzeciego składnika polepszającego zdolność do repeptyzacji – w obojętnym rozpuszczalniku, na przykład w benzenie – a następnie przez alkaliczne zmydlenie na przykład za pomocą ługu sodowego. Nie jest przy tym potrzebne żadne oczyszczanie, może ono jednak nastąpić drogą wytrącenia za pomocą kwasu solnego lub za pomocą organicznego rozpuszczalnika mieszającego się z wodą, na przykład za pomocą etanolu. Zastosowanie sposobu według wynalazku wyjaśniają poniższe przykłady.

Przykład I. Flokulacja emulsji amoniakalnej.

Z roztworów A i B, wytworzono emulsję fotograficzną w sposób tużej opisany: Roztwór A: 120 g AgNO_3 , 120 ml stężonego amoniaku (około 25%-owy) 120 ml wody. Roztwór B: 12 g żelatyny, 88 g KBr, 1,80 g KJ, 420 ml wody.

Roztwór A wkrapla się w temperaturze 45°C w ciągu 15 minut do roztworu B. Po dalszych 15 minutach mieszania zobojętnia się kwasem octowym do pH 7,0. Następnie oziębia się i w temperaturze 30°C dodaje się w postaci 5%-owego roztworu 0,60 g mieszanego polimeru złożonego ze styrenu i bezwodnika kwasu maleinowego w stosunku 1 : 1 zmydlo-

nego ługiem sodowym. Przez dalsze dodanie kwasu, przy ciągłym mieszaniu – aż do uzyskania pH 6,0 powoduje się flokulację. Po krótkim czasie oddziela się przezroczysty roztwór znad koagulat zawierającego całkowitą ilość halogenku srebra. Koagulat przemycia się dwukrotnie wodą, przy czym nie występują objawy zmętnienia, spowodowane rozpoczynającą się repeptyzacją. Po przemyciu przeprowadza się, po dodaniu 700 ml wody i 50 g żelatyny przy pH = 7,5 w temperaturze 40°C repeptyzację oraz po dodaniu sensybilizatora złotego, dojrzewanie chemiczne. Własności fotograficzne emulsji nie odróżniają się niczym od emulsji wytworzonej według klasycznego sposobu obejmującego krzepnięcie, jeśli porównuje się ze sobą warstwy o równej zawartości srebra. Skutkiem bardziej korzystnej, nieznacznej ilości środka flokulacyjnego, sporządzone z emulsji powłoki nie wykazują żadnego negatywnego wpływu tego środka na ich własności fizyczne.

Przykład II. Podobnie jak w przykładzie I, wytworzono emulsję fotograficzną której pH po ukończonym dojrzewaniu fizycznym nastawiono za pomocą kwasu octowego na pH 6,0. Przez dodanie w postaci 5%-owego roztworu 0,6 g trójpolimeru, złożonego ze styrenu, bezwodnika kwasu octowego i octanu winylu, zmydłonego ługiem potasowym – wytrącono fazę stałą. Po krótkim czasie można było zdekantować przezroczysty roztwór a koagulat przemycić ciepłą wodą o temperaturze 30°C, przy czym nie wystąpiły objawy repeptyzacji. Po dodaniu 700 ml wody i 58 g żelatyny dokonano przy stałym mieszaniu przy pH 7,0 repeptyzacji, oraz poddano dojrzewaniu. Otrzymana emulsja wykazuje charakterystykę sensytometryczną, taką samą, jak emulsja wytworzona według przykładu I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania żelatynowych fotograficznych emulsji zawierających halogenki srebra, drogą wytrącania halogenku srebra i żelatyny, dekantacji, wymywania koagulat i redyspersgowania, **znamienny tym**, że jako środki strącające stosuje się rozpuszczalne w wodzie sole metali alkalicznych lub sole metali ziem alkalicznych mieszanych polimerów, zawierających styren lub podstawiony styren oraz kwas maleinowy.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako środki strącające stosuje się rozpuszczalne w wodzie sole metali alkalicznych lub sole metali ziem alkalicznych polimerów trójskładnikowych, złożonych ze styrenu, monomeru zawierającego grupę karboksylową oraz z trzeciego znanego składnika polepszającego zdolność do repeptyzacji.

3. Sposób według zastrz. 1–2, **znamienny tym**, że jako środki strącające, stosuje się sole metali alkalicznych lub sole metali ziem alkalicznych polimerów trójskładnikowych złożonych ze styrenu, bezwodnika kwasu maleinowego i octanu winylu.

4. Sposób według zastrz. 1–2, **znamienny tym**, że jako środki strącające stosuje się sole metali alkalicznych lub sole metali ziem alkalicznych polimerów trójskładnikowych złożonych ze styrenu, bezwodnika kwasu maleinowego i pochodnych kwasu akrylowego.

5. Sposób według zastrz. 1–2, **znamienny tym**, że jako środki strącające stosuje się sole metali alkalicznych lub sole metali ziem alkalicznych polimerów trójskładnikowych, złożonych ze styrenu, bezwodnika kwasu maleinowego i pochodnych kwasu metakrylowego.

6. Sposób według zastrz. 1–5, znamienny tym, że środek strącający dodaje się do mieszaniny emulsyjnej przy wartościach pH słabo alkalicznych lub obojętnych, a flokulację powoduje się drogą zmiany pH do wartości koniecznej.

7. Sposób według zastrz. 1–5, znamienny tym, że mieszaninę emulsyjną nastawia się na optymalną dla procesu flokulacji wartość pH, po czym flokulacji dokonuje się przez dodanie środka strącającego.