

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 57 (2)

IZDAN 1 OKTOBRA 1940

PATENTNI SPIS BR. 16113

Dr. Ing. Lierg Friedrich, Berlin - Zehlendorf, i Czeija Oskar, Wien, Nemačka.

Pastupak za spravljanje fotografskih emulzija.

Prijava od 12 novembra 1938.

Važi od 1 januara 1940.

Kod spravljanja fotografskih emulzija se, kao što je poznato, halogeno srebro suspendira u kakvom zaštitnom koloidu na način, što se u ovome halogene soli i so srebra dovode do reakcije, usled čega nastaje veoma dispersno halogeno srebro. Takve „emulzije zaštitni koloid-halogeno srebro“ su u ovom sitnozrninom obliku, uopšte označenom kao bezzrni oblik veoma malo osetljive prema svetlosti i moraju na poznat način biti izlagane sazrevanju. Sazrele emulzije, koje su sada znatno osetljivije za svetlost, sadrže halogeno srebro u obliku većih ili manjih zrnaca koja se zaštitnim koloidom održavaju u lebdenju. Osetljivost za svetlost i veličina zrna se održavaju u vezi. Veoma osetljive negativne emulzije su grubozrne, a manje osetljive negativne emulzije mogu biti sitnijeg zrna. Nije nedostajalo ogleđa, da se ova za mnoge ciljeve neželjena grubozrnost smanji ili otkloni, ali su tek u poslednjim godinama dobivene emulzije sitnijeg zrna sa većom osetljivošću.

Ovaj pronalazak pokazuje principijelno novi put, da se halogeno srebro unese u tečne noseće koloidne, uz spravljanje bezrnih dobro osetljivih za svetlost, postojanih u razvijanju, emulzija koje se mogu izliti (liti) bez postupka sazrevanja i postupka ispiranja.

Ako se pomešaju dva koloida, to se, kao što je poznato, uvek prema njihovom praznjenju delića dobija različito dejstvo.

1) Kog istosmernom punjenih koloida nastupa većinom „zaštitno dejstvo“, tako, da postojaniji koloid stabilizuje drugi koloid u odnosu prema koagulišućim elektro-

litima, sedimentaciji i dr. Istosmerna punjenja delića izgleda da se u svom dejstvu sabiraju i da time proizvode veću stabilnost. Veza između zaštićujućeg i zaštićenog koloida je pri tome veoma labava, tako, da na primer kod dužeg digeriranja u toploti i pored zaštitnog dejstva nastupa zgrudvavanje delića i najzad i sedimentacija.

2) Suprotno punjeni koloidi se uopšte talože npramno, pošto se punjenje delića, koje predstavlja stabilizujuću snagu, potire neutralisanjem. Dva tako oborena koloida se pokazuju kao veoma čvrsto međusobno vezani i uopšte ne uspeva da se rastave pomoću fizičkih sredstava. Ovo taloženje ipak nastupa samo pri izvesnom određenom međusobnom odnosu količina i punjenja, ako se oba punjenja izravna na nulu ili na malo iznad ili ispod nule nalazeću se vrednost punjenja, tako, da sistem više nije stabilan i da taloži. Ako je pak jedan koloid po količini ili po jačini punjenja u višku, to preostaje punjenje — ostatak, koje je dovoljno za stabilnost. I u ovom je slučaju veza između oba koloida veoma čvrsta, tako, da na primer izvesno toplotno tretiranje većinom ne izvodi uvećanje delića.

Do sada uobičajene fotografske emulzije su izvodene po principu navedenom pod 1) po tako zvanom „principu zaštitnih koloida“. Brom-srebro dobija usled viška bromne soli, upotrebljenog pri emulzionisanju, izvesno negativno punjenje. Kao noseći koloid skoro isključivo upotrebljeni želatin je isto tako punjen slabo negativno, i time zaštićuje koloidalno brom-

srebro koje je samo za sebe postojano samo za kratko vreme.

Po ovom se postupku sad nasuprot ovim poznatim „emulzijama zaštitnih koloida” emulzije spravljaju po principu opisanom pod tačkom 2. Halogeno srebro se uz absorptivno vezivanje unosi u suprotno punjenje noseće koloida, pri čemu se kod količine i punjenja treba da vrši tako odmeranje, da ne nastupa nikakvo pahuljičasto taloženje, već zaostaje punjenje — ostatak nosećeg koloida koje je dovoljno za stabilitet i za postizanje željenih fotografskih osobina i koje je različito od nule.

Izvođenje postupka postavlja upotrebljavanjem materijama, nosećim koloidima, komponentama halogenih soli srebra, rastvornim i razblažujućim sredstvima i t. d. naročite zahteve koji odgovaraju cilju upotrebe i uslovljuje unutrašnje održavanje naročitih potrebnih stupnjeva postupka.

Kao noseći koloidi upotrebljivi za ovaj postupak jesu: celulozni derivati, polimerizovanjem i/ili kondenzovanjem dobiveni veštački produkti i t. sl. odnosno mešavine, koje sadrže takve materije.

Potrebno je da noseći koloidi imaju dovoljno jako punjenje delića, da bi se osiguralo dovoljno punjenje — ostatak ili diferentno punjenje i kod emulzija bogatih halogenim srebrom.

Stoga dalje pripada ovom pronalasku saznanje, da se koloidno-hemiskim procesima podesnim tretiranjem poveća punjenje nedovoljno punjenih nosećih koloida. N. pr. može se koloidima kod koloida, koji razlog za svoje punjenje imaju u postojanju aktivnih grupa u molekulu, u slučaju potrebe izvesti uvećanje punjenja delića umnožavanjem ovih grupa.

Tako se n. pr. kod celuloznih derivata, čije punjenje vodenim rastvornim sredstvima zavisi od broja slobodnih OH-grupa, umnožavanjem ovih OH-grupa može povećati dejstvo nosećeg koloida. N. pr. se kod jednog između ostalih postupaka kod spravljanja celuloznih etera, eteriše samo jedan deo OH-grupa ovih. Kod celuloznih estera se željena količina slobodnih OH-grupa održava na isti način ili celishodno parcijalnim saponifikovanjem celuloznih estera.

Koloidi na čije se punjenje utiče adsorbovanim stranim jonima, čine se podesnim za ovaj postupak time, što se tretiraju materijama koje im dodeljuju željeno punjenje. Tako se n. pr. mnogi koloidi pune negativno odnosno povećavaju svoje negativno punjenje tretiranjem alkalijama. U obrnutom smislu se umesto alkalijama izvodi prethodno tretiranje kiselinom, ako

se treba da upotrebi kakav pozitivno punjeni koloid za spravljanje emulzije, čime se usled adsorbovanja vodoničnih ionova pojačava pozitivno punjenje.

Kao veštački produkti dolaze celishodno u obzir približno polimerizovani derivati akril-kiseline ili vinil-alkoholni ili t. sl. kondenzacioni produkti, koji na osnovu svoga spravljanja imaju aktivne grupe potrebne za punjenje delića. U slučaju potrebe se na punjenje veštačkih produkata utiče na napred opisani način.

Za izvođenje potrebno punjenje halogenog srebra se ostvaruje uslovima njegovog spravljanja. Kod prisustva ionova srebra u višku postaje pozitivno punjeno halogeno srebro, a kod viška halogenih ionova halogeno srebro sa negativnim punjenjem.

Tome odgovarajući se dovodenje komponenta za obrazovanje halogenog srebra izvodi na sledeći način:

Kod postojanja negativno punjenog nosećeg koloida, kojem se po pronalasku dovodi pozitivno punjeno halogeno srebro, treba u svakome trenutku reakcije da se predvidi izvestan višak jedinjenja srebra u odnosu prema halogenom jedinjenju, odnosno pri postojanju izvesnog pozitivno punjenog nosećeg koloida, kojem treba da se doda negativno punjeno halogeno srebro, odgovarajući višak halogenog jedinjenja u odnosu prema jedinjenju srebra.

Dalje je potrebno, da po završetku spravljanja halogenog srebra postoji izvestan višak halogenog jedinjenja odnosno jedinjenja srebra koje određuje punjenje. Radi se dakle kod spravljanja kakvog pozitivno punjenog halogenida srebra sa izvesnom stehiometrijski manjom količinom halogene soli, a kod spravljanja kakvog negativno punjenog halogenida srebra sa stehiometrijski manjom količinom jedinjenja srebra.

Uvođenje obe komponente jedinjenja odnosno halogenih jedinjenja u noseći koloid može se vršiti na različit način. Najpre se ukupna količina jedinjenja srebra odnosno halogena dodaje nosećem koloidu, a zatim se potrebna količina dodaje drugoj komponenti. Mogu se takođe komponente umesto odjednom dodavati u pojedinačnim obrocima. Mogu se dalje obe komponente dodavati jednovremeno, eventualno dodavana komponenta u višku brže no druga. Mogu se najzad jedna ili obe komponente najpre dovoditi u jedan deo nosećih koloida i da se zatim pusti da se izvrši obrazovanje halogenog srebra. Nije se dakle vezano na izvestan određeni oblik izvođenja reakcije, ako se uvek ispunjuje osnovni uslov: održavanje viška soli srebra

pri spravljanju pozitivno punjenog halogenog srebra, odnosno halogene soli kod spravljanja negativno punjenog halogenog srebra.

Kao so srebra se uopšte upotrebljuje nitrati srebra ali se ipak razume se mogu upotrebljavati i druga jedinjenja srebra.

Važan je izbor rastvornog sredstva. Rastvori koloida nisu pravi već pseudorastvori t. j. oni se obrazuju iz micela, koje prema rastvornom sredstvu imaju izvesno površinsko punjenje. Ovo punjenje može dati povoda smetnjama na taj način, što suzbija polaritet nosećih koloida. Ali ono može voditi i ka obmani o naspramnom zasićenju punjenja nosećeg koloida i halogenog srebra pri čemu se halogeno srebro umesto na nosećem koloidu adsorbuje na njegovom omotaču rastvornog sredstva. Pri sušenju emulzije iščezava usled isparavanja rastvornog sredstva ovo granično površinsko punjenje. Halogeno srebro gubi svoju vezu, i u ovome nevezanom stanju vodi ka obrazovanju vela u razvijanju. Kao rastvorna sredstva se dakle treba da upotrebe takva sredstva, koja vode ka rastvorima u kojima adsorbujuće dejstvo nosećeg koloida za halogeno srebro ostaje održano bez smetajućeg pseudopolariteta. Tako se n. pr. kod negativno punjene acetilceluloze mogu korisno upotrebiti sledeća rastvorna sredstva: metilalkohol i drugi alkoholi, aceton, hlorisani ugljovodonići, piranton ili diacetonalalkohol i druga podesna rastvorna sredstva, odnosno mešavine takvih rastvornih sredstava sa drugim organskim rastvornim sredstvima i sredstvima za presecanje, dalje i vodene mešavine ovih n. pr. aceton/voda.

Kod unošenja halogenog srebra u jako suprotno punjeni noseći koloid, preostalo punjenje - ostatak se upotrebljuje, da se utiče na osetljivost prema svetlosti emulzije spravljenе po ovom postupku. Emulzije se inače jednakim faktorima, koji određuju osetljivost svetlosti su u toliko osetljivije u koliko se manjim održava punjenje - ostatak. Dakle je u datom slučaju potrebno da se ovo punjenje - ostatak održava što je moguće manjim. Ovo se postiže što je moguće dalekosežnijim punjenjem sa suprotno punjenim halogenim srebrom ili regulisanjem punjenja - ostatka pomoću dodatka drugih podesnih materija, koje umanjuju punjenje, ka agregatu iz nosećeg koloida i halogenog srebra. Tako se n. pr. pozitivna punjenja - ostatci nosećih koloida unekoliko neutrališu kiselim bojama, koloidalnim metalima i odgovarajućim materijama, a negativna punjenja - ostatci odgovarajući n. pr. koloidalnim oksidima

ili hidroksidima, baznim bojama ili isto tako dejstvujućim substancama.

Kao što je gore navedeno kod spravljanja emulzija iz negativno punjenog nosećeg koloida i pozitivno punjenog halogenog srebra je potreban izvestan višak soli srebra, koja je adsorptivno vezana sa nosećim koloidom. Odmeranje i regulisanje ovoga viška, i preko količine, koja je potrebna za spravljanje emulzije soli srebra, omogućuje po pronalasku uticanja na slike koje treba da se izrade. Name upoređujući uopšte kod manjega viška gradacije su više ujednačene i slike su mekše. Poževanje viška, koji utiče na gradaciju izvodi se na različite načine. Može se odmah kod spravljanja emulzije predvideti željeni višak. Cehishodno je ipak da se isti dodaje tek po spravljanju emulzije. Dalja sredstva za regulisanje, u datom slučaju i za naknadnu korekturu su postupak ispiranja, n. pr. dijaliza ili postupak obaranja n. pr. pomoću kobalthlorida i najzad delimična zamena soli srebra jedinjenjima i solima takvih metala kao što su talium i odgovarajući postupci koji halogenom srebrom isto tako dodeljuju pozitivno punjenje. Dodavanje ovih jedinjenja može se vršiti već kod spravljanja emulzije.

Karakteristični tok emulzija iz negativnog nosećeg koloida i pozitivnog halogenog srebra jeste to, da i pored sadržine soli srebra u razvijaju ne prouzrokuju nikakav opšti šlajer (veo). Ova otpornost razvijanja treba da se pripiše adsorptivnom vezivanju soli srebra sa nosećim koloidom.

Ove emulzije imaju veoma dobru postojanost protiv elektrolita, koja ima svoj razlog u čvrstom vezivanju između nosećeg koloida i halogenog srebra. Ova postojanost dopušta za mnoge ciljeve da se reakcione soli ostave bez nezgode u emulzijama, i da se isključi zametno ispiranje, kako je ono potrebno kod želatinskih emulzija. Najzad su po postupku po pronalasku izvedene emulzije spremne za upotrebu bez procesa sazrevanja.

Mogu se po postupku po pronalasku dobivene emulzije same za sebe razlikovati: ali se one mogu nanositi i na proizvoljne podloge kao na staklo, metal, hartiju, filmove iz celuloida, na tkaninu iz acetilceluloze i t. sl. Razlivanje emulzije na nosačima može se preduzimati u jednom ili više slojeva, pri čemu se mogu bez teškoća uključivati filtarski slojevi ili drugi međuslojevi proizvoljne vrste. Kod razlivanja emulzije na nosačima filma treba paziti da budu upotrebljena rastvorna sredstva koja na nosač filma a isto tako ni na eventualno postojeće donje slojeve ili međuslojeve ne utiču rastvarajući ili samo slabo ras-

tvarajući. Cehishodno je, radi boljeg sjedinjavanja emulzije sa nosačem ili donjim slojem ili međuslojevima doda kakvo sredstvo za rastvaranje sa visokom tačkom ključanja.

Upotreba postupka donosi kod spravljanja znatne koristi i daje emulzije izvršnih osobina.

Usled svoje bezzrnosti daju takve emulzije fotografski negativni i pozitivni materijal sa skoro neograničenom sposobnošću za uveličavanje. Bezzrnost čini da se na do sada nepostignuti način postiže oštrina kontura i moć rastvaranja, koje nadmašuju ove kod do sada na vrhuncu nalazećih se reprodukcionijskih kolodijumskih emulzija. Dobiveni je materijal stoga izvršno upotrebljen za sve grafičke ciljeve dalje i za snimanje zvuka i t. d.

U fotografskim slojevima koji su izvedeni iz takvih emulzija, ne vrše se nikakva rasipanja svetlosti, usled čega je omogućena izrada višeslojnog materijala, sa znatno poboljšanim osobinama kao što to n. pr. potrebuje film u boji. Fotografski slojevi sa ovim emulzijama pokazuju pri istoj sadržini srebra znatno bolju snagu pokrivanja no do sada upotrebljene zrnate emulzije halogenog srebra, što je n. pr. od koristi za reprodukcionijske tehnički materijal, pošto se mogu upotrebiti tanji izrazito oštro kopirajući slojevi.

Ako se punjenje delića nosećeg koloida izabere dovoljno velikim, može se uneti znatno više halogenog srebra no po principu zaštitnih koloid-emulzija, i time se dobijaju emulzije sa do sada nepostignutom visokom sadržinom halogenog srebra, i stoga se mogu liti emulzije u veoma tankim slojevima.

Dalje ove emulzije usled malenosti delića halogenog srebra i time uslovljena velika specifična površina imaju izvršnu sposobnost za sensibilizovanje bojama, koje se adsorbuju na površini halogenog srebra. Ako se upotrebljuju jako negativno-polarne noseći koloidi, to se može izvesna količina srebrne soli kao halogeni akceptor dodati emulziji, a da se ova u razvijaju ne redukuje kao veo, pošto se pozitivno punjeni joni srebra adsorbuju negativnim koloidom.

Spravljanje emulzija po ovom postupku se ispostavlja kao znatno jednostavnije usled izostanka „sazrevanja” i omogućuje u odnosu prema pretežno empiričkom načinu rada kod spravljanja emulzija po „tipu zaštitnih koloida” receptno unapred određivanje osobina. Emulzije ne podležu nikakvom samosazrevanju i u tečnom stanju se mogu održati nepromenjene, izostaje do sada potrebno čuvanje u hladnim prostori-

ma i razlivanje u izvesnom određenom trenutku, koji treba da se iznađe kontrolnim izlivanjima. Dalje izostaje i, kao što je već navedeno, u datom slučaju potreba da se dobivene emulzije ispiraju. Ovim se izostajanjem zametnog i skupog procesa ispiranja omogućuje ne malo pojeftinjenje spravljanja.

Za objašnjenje ovog pronalaska se daje sledeći primer izvođenja sa kakvim negativnim nosećim koloidom. Da bi se objasnile gore opisane mere za uticanje na punjenje delića nosećih koloida koji su do sada po sebi smatrani kao nepodesni, uzima se kao primer acetilceluloza, koja, kao što je poznato, nema dovoljnu moć nošenja za halogeno srebro. (Vidi Ullmann Enzyklopädie der technischen Chemie, sv. 1, str. 138, stav 6).

U najskorije vreme su američkim patentom 2110491 od Martti Salo opisani postupci za izradu emulzija osetljivih za svetlost uz upotrebu dalekosežno higroskopske acetilceluloze. Ova bi acetilceluloza imala negativno punjenje delića. Ipak mere obrazovanja halogenog srebra, koje su navedene u primerima izvođenja 1—3 ne odgovaraju merama, koje su pokazane kao potrebne u ovoj prijavi.

U primerima 2 i 3 se upotrebljuje višak halogene soli, tako, da postaje negativno punjeno halogeno srebro, koje ima isti način punjenja kao i noseći koloid. Dakle se dobijaju emulzije po tipu zaštitnog koloida, nasuprot emulzijama dobivenim po ovom postupku, kod kojih noseći koloid i halogeno srebro imaju suprotno punjenje. U primeru 1 ovog patentnog spisa je istina izabrana veća količina soli srebra od stehiometrijske ali ipak tamo navedeno mešovinsko sledovanje reagensija — najpre halogena so, a zatim so srebra u višku — time, što so srebro postoji u višku tek na kraju reakcije, ostvaruje opet samo negativno dakle sa nosećim koloidom istosmernom punjenje halogenog srebra. Dakle se i ovde dobijaju emulzije po tipu zaštitnih koloida.

Detalji izvođenja postupka se vide iz sledećih primera:

Rastvara se n. pr. 100 gr. acetilceluloze sa sadržinom sirćetne kiseline od 54% u 800 cm³ desetostruko normalne alkalne lužine. Lužina izdvaja grupe sirćetne kiseline, i time oslobađa ranije esterovane OH-grupe. Time se dobija acetilceluloza sa sadržinom sirćetne kiseline od približno 36%, koja usled uvećanih OH-grupa ima jako negativno punjenje delića, koje je još osim toga povećano adsorbovanjem daljih OH-grupa kod alkalnog tretiranja.

Kod saponifikovanja može obrazovati

alkalni acetat, ako je potrebno, biti lako uklonjen na poznat način dijalizom ili ispiranjem pahuljica acetilceluloze i t. d. obojenih iz degradovanog rastvora. Uopšte kod dalje prerade ne smeta, u koliko se dodatkom amonitrata — u ovom slučaju 60 gr — ili upotrebom slabo kiselih rastvora nitrata srebra ili sličnih mera sprečava obrazovanje acetata srebra.

Ovaj degradovani rastvor odnosno isprana ponovo rastvorena acetilceluloza se sada meša sa 92 cm³ rastvora nitrata srebra, koji sadrži 250 gr u 750 cm³ vode. Umesto ekvivalentne količine bromkali-rastvora, koji bi isto tako iznosio 92 cm³ rastvora 175 gr sadržanog u 750 cm³ vode, uzima se samo 90 cm³ i ovi se razblažuju sa 200 cm³ acetona odgovarajući cilju, da bi se izbeglo taloženje acetilceluloze. Sad se u zamračenom prostoru rastvor bromne soli i acetona uliva u tankom mlazu uz mešanje u mešavinu soli srebra i acetilceluloze, usled čega postaje postojana nesedimentišuća emulzija, koja bez daljih mera kao što su sazrevanje, pranje i t. d. može biti izlivana na proizvoljni nosač, kao što su staklo, film, hartija i t. d. ili bez nosača biti razlivan kao list. Oseljivost odgovara oseljivosti normalnog pozitivnog materijala.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za spravljanje fotografskih emulzija, naznačen time, što se u noseće koloidne, n. pr. celulozne derivate polimerizovanjem i kondenzovanjem dobiveni veštački produkti i t. sl. odnosno mešavine, koje sadrže takve materije, unosi ili u ovima proizvodi koloidalno halogeno srebro sa punjenjem delića suprotnim punjenju nosećeg koloida, na taj način, što se dovođenje komponenata za obrazovanje halogenog srebra tako upravlja, da se, kod nosećih koloida sa negativnim punjenjem delića, jedinjenja srebra u odnosu prema halogenim jedinjenjima, a kod nosećih koloida sa pozitivnim punjenjem halogenih jedinjenja u odnosu prema jedinjenjima srebra u svakom trenutku spravljanja halogenog srebra održavaju u višku i što izvestan

višak komponenata u višku ostaje održan do kraja preko stehiometrijskog odnosa uz održavanje jednog dela punjenja nosećeg koloida.

2. Postupak po zahtevu 1 naznačen time, što se jedan deo jedinjenja srebra zamenjuje jedinjenjima drugih metala, koja halogenom srebru dodeljuju pozitivno punjenje, n. pr. talium.

3. Postupak po zahtevu 1 do 2, naznačen time, što se agregati, koji se sastoje iz nosećeg koloida i halogenog srebra izlažu tretiranju koloidima suprotnog punjenja, n. pr. baznim t. j. pozitivnim ili kiselim t. j. negativnim bojama ili drugim isto dejstvujućim materijama radi podešavanja osetljivosti emulzije.

4. Postupak po zahtevu 1 do 3, naznačen time, što se upotrebljuju nepotpuno zasićeni celulozni esteri i eteri, kao acetilceluloza u organskim rastvornim sredstvima odnosno mešavanama ovih, u datom slučaju sa izvesnim dodatkom vode.

5. Postupak po zahtevu 1 do 4 naznačen time, što se upotrebljuju celulozni esteri koji su alkalnim degradovanjem dovedeni na kakav niži stupanj jedinjenja.

6. Postupak po zahtevu 4 do 5, naznačen time, što se halogeno srebro, odnosno jedinjenja koja su upotrebljena za njegovo spravljanje, uvode u rastvore, u kojima je preduzeto alkalno degradovanje celuloznih derivata.

7. Postupak po zahtevu 1 do 6 naznačen time, što emulzije za razlivanje na filmski nosač, hartiju, ili t. sl. sadrže kakvo rastvorno sredstvo, koje na filmskom nosaču odnosno eventualno na donjim slojevima i međuslojevima ne vrši nikakvo odnosno smo malo dejstvo rastvaranja, i dobija izvestan dodatak rastvornog sredstva sa visokom tačkom ključanja za nosioce, donje slojeve međuslojeva za sjedinjavanje ovih sa emulzijom.

8. Svetlosno osetljivi materijali, naznačeni time, što se emulzije po zahtevu 1 do 7 razlivaju same za sebe ili na proizvoljnim podlogama kao što su filmovi, staklo, metal, hartija, tkanja ili tome slično u jednom ili više slojeva u datom slučaju sa filtrom i međuslojevima.

