



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 27 02 80
(21) PV 1376-80
(89) 141727, DD
(32)(31)(33) 12 03 79 (WP G 03 C/211 528), DD

(40) Zveřejněno 26 08 83
(45) Vydáno 15 01 85

(11) **230 205**
B1

(51) Int. Cl.³
G 03 C 5/52

(75)
Autor vynálezu

KELLER JOHANN-ALBRECHT dr.,
POLIAKOWSKI GOETZ dr., BERLÍN, (DD)

(54) Vodný fotografický bělicí roztok

Vynález se týká vodného fotografického bělicího roztoku, který sestává z roztoku peroxidisulfátu, rehalogenizující látky a katalyzátoru pro zpracování fotografických vrstev obsahujících stříbro, zejména barevných vrstev.

Cílem vynálezu je pro okolní prostředí nejdovatý, v praxi lehce použitelný bělicí roztok s dlouhodobou aktivitou bělení, jehož pomocí je možno okysličit kovové stříbro v kovových emulzích bez narušení barviva fotografického materiálu za použití pouze jedné lázně.

Vynález spočívá v použití p-chinonu nebo substituovaného chinonu jako katalyzátoru.

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY				DOŠLO 29. VII. 82	034277	CJ
PV		ČAS:				
OSOB./POŠTA						
PŘÍL	UTVAR	REF	VYŘIZ			

НАЗВАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Водный фотографический осветляющий раствор

Область применения изобретения

Изобретение относится к водному фотографическому осветляющему раствору, состоящему из раствора пероксидисульфата, регалогенирующего средства и переносящего электроны катализатора, для обработки содержащих галогениды серебра фотографических эмульсионных слоев.

Характеристика известных технических решений

При обработке черно-белых обратимых фотоматериалов и цвето-фотографических материалов на основе галогенидов серебра, образующееся при проявлении металлическое серебро частично или полностью удалится из фотографической эмульсии. Для этого используются водные осветляющие растворы, которые окисляют серебро и превращают его в растворимые серебряные соли.

Известно, что для осветления фотографического материала, в качестве окислителя используются водные растворы гексацианоферратов, к которым добавлены растворимые галогениды в качестве регалогенирующего средства для серебра. Также известно использование кислых растворов дихромата и применение растворов, содержащих в качестве окислителя комплексные органические соли тяжелых металлов — главным образом соли железа.

Вследствие попадания дихроматов, гексацианоферратов и других комплексных солей железа, содержащихся в осветляющих растворах, в сточные воды соответствующих обрабатывающих предприятий, очень сильно загрязняется окружающая среда. Эти обычные осветляющие средства уже не соответствуют более строгим требованиям предприятий по охране окружающей среды.

Чтобы избежать эти недостатки, была предпринята попытка использовать для осветления фотографических эмульсии известные как очень активные окислители пероксидисульфаты, которые

после реакции с металлическим серебром не дают никакие вещества, вредные для окружающей среды. Однако, на практике это прямое окисление серебра в фотографической эмульсии с помощью растворимых пероксодисульфатов невозможно, так как ионы пероксодисульфата не в состоянии пробить потенциальный барьер электрического поля около частиц металлического серебра (J.F.Willems Superadditivity effects in the photographic bleach process; Symposium Sussex, 1971).

Все-таки, чтобы сделать эти вещества полезными для отбеливания серебра, используются так называемые ускорители отбеливания, целью применения которых является окисление высокодисперсного серебра в фотографическом эмульсионном слое, так например, органические ониевые соединения вместе с персульфатом, дихроматом или органическими комплексными солями железа (GB I 358 848). Однако, здесь используются тоже вредные для окружающей среды дихроматы и соли железа. Также известны органические, комплексные железные соли, персульфат и органические гетеросоединения (GB I 405 047). Кроме того, известно применение тиосоединений в предварительных растворах для ускорения действия персульфатных отбеливающих растворов (Res.Disc. I57 (1977), стр. 8). С персульфатом и предварительным раствором для активатора работают также и по другому известному методу (публикация фирмы Eastman Kodak Co., Alternative bleach for process ECP-2, 1978), при котором персульфатный раствор отрегулирован на значение pH, равное 2,2. Однако, очень малые значения pH приводят при различных цветофотографических материалах к разрушению красителей, образующих цветное изображение.

Для применения двух последних методов требуется минимально два отдельных раствора, из которых один содержит вещество-ускоритель, а другой - пероксодисульфат. Вследствие этого, эти методы сложнее предыдущих, работающих с одним единственным раствором и загрязняющих окружающую среду. Объединение активных веществ в одном растворе приводит к быстрому раз-

ложению и, тем самым, к непригодности осветляющего раствора через короткий промежуток времени, так как сильный окислитель персульфат разрушает в процессе окисления содержащееся в растворе вещество-ускоритель.

Кроме того известно использование замещенных в ядре ароматических аминов в качестве ускорителей осветления для раствора, содержащего персульфат или нитрозодисульфонатную соль (DE-AS 21 41 199). Однако, в присутствии окислительных средств такие амины очень быстро разрушаются.

Большинство этих соединений применяется как восстановитель в фотографических растворах для проявления и защищаются от нежелательного окисления, которое приводит к потемнению проявителя и делает его непригодным, обычным образом с помощью других восстанавливающих средств, например сульфитов, гидроксиламина. В присутствии сильного окислителя пероксодисульфата амины естественно разлагаются через короткое время. Отбеливающий раствор персульфата с замещенными в ядре ароматическими аминами в качестве ускорителя вскоре окрашивается в темно-коричневый до черного цвет и становится более непригодным из-за темного окрашивания пленки, а так же из-за того, что разрушено вещество-ускоритель. Сосуды и кюветы устройства для проявления загрязняются смолистыми продуктами окисления и имеется опасность загрязнения подлежащей обработке пленки. В противоположность к заявленному решению проблемы из-за окислительного разрушения истощаются вещества-ускорители. Это приводит к быстрой потере активности растворов. Замещенные в ядре ароматические амины являются большей частью очень сложными соединениями и поэтому дорогими, так что против их применения свидетельствуют не только технико-технологические, но и экономические факторы.

Другим окислителем серебра является хинон. Содержащий хинон отбеливающий раствор безвреден для окружающей среды, однако, для процесса отбеливания он требует очень кислую среду с очень низким значением pH (1,5 - 3,5) и поэтому он содержит компоненты минеральных кислот (US 2 529 981). Этот раствор

воздействует на образующие цветное изображение красители некоторых цветофотографических материалов и разрушает их. Для сухих, готовых исходных смесей для приготовления отбеливающих растворов известно при составлении раствора применение гидрохинона, который превращается в активный хинон, благодаря эквивалентной добавки окислителей (US 2 507 183). В качестве окислителя добавляются в рассчитанных количествах дихроматы, персульфаты или перманганаты. Эти растворы работают также при очень низких, действующих на красители значений pH, которые достигаются путем добавления минеральных кислот. Содержащийся в двух последних растворах в качестве активного отбеливающего вещества хинон в концентрации, ограниченной его растворимостью очень быстро потребляется в процессе окисления серебра. Это является причиной быстрой утраты осветляющей способности этих растворов через короткий промежуток времени.

Цель изобретения

Целью изобретения является получение осветляющего раствора, безвредного для окружающей среды, удобного для практического использования, сохраняющего свои качества в течении длительного промежутка времени и с помощью которого возможно окисление металлического серебра в фотографических эмульсиях без химического воздействия на красители цветофотографического материала.

Сущность изобретения

Общепотребительные в качестве окислителей для фотографических осветляющих растворов гексацианоферраты, дихроматы или комплексные органические соли тяжелых металлов, чрезвычайно сильно загрязняют сточные воды фотохимических предприятий. Непосредственное окисление серебра растворимыми пероксодисульфатами, известными как очень сильные окислители, на практике невозможно, так как их ионы не в состоянии пробить

барьер потенциалов около металлических частиц серебра. Дополнительный ускоритель отбеливания содействует окислению серебра. В качестве ускорителей отбеливания известны замещенные ароматические амины и тиосоединения. Вследствие очень малого значения рН их использование приводит к разрушению красителей некоторых цветофотографических материалов. Кроме того, эти методы требуют использования двух отдельных растворов, хотя они и являются безвредными для окружающей среды. Объединение этих веществ в одном растворе приводит к быстрому разложению осветляющего раствора. Применение известного хинона в качестве окислителя, хотя и безвредно для окружающей среды, требует для процесса отбеливания очень кислую среду с очень низким значением рН - что также приводит к разрушению красителей цветного изображения. Кроме того, хинон быстро истощается при окислении серебра.

Поэтому задачей изобретения является найти такой водный осветляющий раствор для обработки фотографических эмульсий, содержащих галогениды серебра, который из-за применения нетоксичных веществ является безвредным для окружающей среды, действует довольно быстро и сильно при умеренных значениях рН, является стабильным и активным, является несложным и позволяет проводить процесс в одной ванне, причем окислителем является пероксодисульфат, отбеливающее действие которого должно активироваться подходящим катализатором.

Неожиданным образом оказалось, что работающий только в одной ванне отбеливающий раствор, устойчивый, активный и безвредный для окружающей среды в течение продолжительного промежутка времени может быть получен если буферный раствор пероксодисульфата с умеренным значением рН от 3,0 до 6,0, содержащий растворимый галогенид в качестве регалогенирующего средства для серебра, обрабатывают катализатором, которым является р-хинон или замещенный хинон. С помощью синергистического эффекта при комбинированном использовании хинона и пероксодисульфата, такого рода отбеливающий раствор остается очень активным и для значений рН от 3,0 до 6,0, при которых

не происходит разрушение красителей цветофотографического материала. Он полностью отбеливает серебро за короткий промежуток времени, не влияя при этом на цветосенситометрических значения фотографических материалов.

Возможно также получать служащий катализатором хинон в самом растворе из гидрохинона. Для состава отбеливающего раствора в соответствии с изобретением, нужно однако применять большее количество пероксодисульфата, чем требуется для окисления гидрохинона в хинон.

В качестве растворимых пероксодисульфатов оказались пригодными пероксодисульфаты щелочных металлов и пероксодисульфаты аммония. Для регалогенизации используются известные в практике растворимые галогениды щелочных металлов и галогениды аммония.

Хинон применяется в количествах от 0,3 до 10 г/л, преимущественно от 2 до 5 г/л. Пероксодисульфаты используются в количествах от 2 до 80 г/л, преимущественно от 10 до 25 г/л. При использовании гидрохинона в качестве исходного вещества избыток пероксодисульфата после окисления гидрохинона в хинон также должен составлять величину указанного порядка.

Содержание средства регалогенизации должно составлять 1-50 г/л, преимущественно от 5 до 20 г/л. Буферный раствор является некритическим, если значения pH результирующего отбеливающего раствора сохраняются в интервале от 3,0 до 6,0.

Примеры осуществления

Изобретение иллюстрируется ниже на конкретных примерах.

Раствор, содержащий только пероксодисульфат и галогенид в качестве регалогенирующего средства, отбеливает содержащий серебро фотоматериал лишь очень медленно и неполностью и поэтому неприменим на практике.

Раствор, содержащий хинон, галогенид и минеральную кислоту, со значением рН от 1,5 до 3,5 удовлетворительно быстро отбеливает фотографический материал, но после короткого промежутка времени он истощается и воздействует на красители цветофотографического материала до их разрушения.

Раствор, содержащий хинон и галогенид и доведенный соответствующим буферным раствором до значений рН от 3,0 до 6,0, отбеливает недостаточно и после короткого промежутка времени истощается, что показано следующим примером:

Пример 1

Осветляющим раствором в количестве 100 мл, состоящего из

2 г р-хинона

10 г бромида калия

ацетатного буферного раствора на 1 л, рН 4,4

осветляют 80 см засвеченной пленки плотностью от 3,0 до 0,23. После прохождения этого количества пленки, раствор больше не отбеливает.

Раствор, изготовленный в соответствии с изобретением, характеризующийся значениями рН от 3,0 до 6,0 отбеливает довольно быстро и при этом не воздействует на красители, причем благодаря постоянной регенерации хинона в растворе, он сохраняется активным в течение значительно большего промежутка времени, что показано следующими примерами:

Пример 2

Осветляющий раствор в количестве 100 мл, изготовленный в соответствии с изобретением и содержащий:

2 г р-хинона

10 г пероксодисульфат калия

10 г бромид калия

ацетатный буферный раствор на 1 л, рН 4,4

отбеливает 200 см пленки указанного в примере 1 фотоматериала плотностью 3,0 до 0,05. После осветления этого количества

пленки, раствор больше не отбеливает пленку до плотности 0,05. Если в два раза увеличить количество используемого перокси-сульфата, то количество удовлетворительно осветляемого пленочного материала повышается от 200 до 370 см.

Пример 3

Осветляющий раствор, имеющий следующий состав:

4 г гидрохинон

20 г пероксодисульфат калия

10 г бромид калия

ацетатный буферный раствор на 1 л, pH 3,9

удовлетворительно осветляет еще на 23-й день.

Пример 4

Осветляющий раствор, составленный следующим образом:

4 г р-хинон

10 г пероксодисульфат калия

10 г бромид калия

бифталиевый буферный раствор на 1 л, pH 3,7

удовлетворительно осветляет еще на 28-ой день.

-9-

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

KAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY			
V		CAS:	
.....		OSOB./POŠTA	
UTVAR	REF	VYŘIZ	

29. VII 82

COŠLO

034277

CI

1. Водный фотографический осветляющий раствор состоящий из раствора пероксодисульфата, регалогенирующего средства и передающего электроны катализатора, отличающийся тем, что он содержит в качестве катализатора р-хинон или замещенный хинон.

2. Осветляющий раствор по п.1, отличающийся тем, что на количество пероксодисульфата от 2 г/л до 80 г/л, предпочтительно от 10 г/л до 25 г/л, содержится количество хинона от 0,3 г/л до 10 г/л, предпочтительно от 2 г/л до 6 г/л.

3. Осветляющий раствор по пункту 1, отличающийся тем, что с помощью буферных веществ, он отрегулирован на значение pH между 3,0 и 6,0.

АННОТАЦИЯ

Водный фотографический отбеливающий раствор

Изобретение относится к водному фотографическому отбеливающему раствору, состоящему из раствора пероксодисульфата, регалогенирующего средства и катализатора-переносчика электронов для обработки содержащих серебро фотографических слоев, в частности цветной пленки.

Целью изобретения является безвредный для окружающей среды, легко используемый в практике и на длительное время сохраняющийся активным отбеливающий раствор, с помощью которого окисление металлического серебра в фотографических эмульсиях было бы возможным без разрушительного химического воздействия на красители цветофотографического материала. Задачей изобретения является разработка отбеливающего раствора, безвредного для окружающей среды благодаря использованию нетоксических веществ, достаточно быстро и эффективно работающего при умеренных значениях pH, на длительное время остающейся устойчивым и позволяющего применение лишь в одной ванне.

Изобретение состоит в применении р-хинона или замещенного хинона в качестве катализатора.

Předmět vynálezu

1. Vodný fotografický bělicí roztok sestávající z peroxidisulfátu, rehalogenizující látky a katalyzátoru vyznačující se tím, že jako katalyzátor obsahuje p-chinon nebo substitovaný chinon.
2. Vodný fotografický bělicí roztok podle bodu 1, vyznačující se tím, že obsahuje 2 až 80 g/l, s výhodou 10 až 25 g/l peroxidisulfátu a 0,3 až 10 g/l, s výhodou 2 až 6 g/l chinonu
3. Vodný fotografický bělicí roztok podle bodu 1, vyznačující se tím, že je pufován hodnotu pH 3 až 6.

Uznáno vynálezem na základě výsledků expertizy, provedené Úřadem pro vynálezectví a patentnictví, Berlín, DD