



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

198 043

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 09 10 78
(21) PV 6520-78

(51) Int. Cl.³ G 03 C 7/30

(40) Zveřejněno 31 08 79
(45) Vydáno 01 6 82

(75)

Autor vynálezu KUBÍK OTAKAR, ing., KOLÍN
ČÁBELA JIŘÍ, ČESKÝ BROD
PTÁČEK LADISLAV, KOLÍN
FORMÁNEK JAN, ČESKÝ BROD

(54) Vývojka pro fotografický barevný vícevrstvý halogenstříbrný materiál

1

Vynález se týká vývojky pro fotografický barevný vícevrstvý halogenstříbrný materiál, u které je zvýšena stabilita bělicí a ustalovací části při současném zvýšení ekonomického účinku využitím dostupnějších a lacinějších surovinových zdrojů.

Jsou běžně známy fotografické barevné materiály na bázi halogenidů stříbra obvykle se třemi funkcemi a jednou nebo několika pomocnými vrstvami na nosné fólii nebo papírové podložce. Jako příklad těchto materiálů je možno uvést systém Agfacolor nebo Fomacolor. Pro vyvolání těchto materiálů jsou používány speciální několika lážňové postupy. Základní lážň je barvotverné vyvolávání, při kterém vyvolávací látka redukuje halogenid stříbra na osvětlených místech, přičemž se sama oxiduje. Zplodiny oxidace se pak slučují s přítomnou barvotvernou složkou a vzniká nerozpustné barvivo. Jako vyvolávací látky se obvykle používají deriváty p-fenylendiaminu, případně deriváty o-,p-aminofenolu. Tento proces pak probíhá současně ve třech funkčních vrstvách materiálu za vzniku dílčích obrazů žlutého, purpurového a azurevého. Vhodná selektivita vrstev je dosažena jednak úzkou spektrální senzibilizací v odpovídající části spektra a dále obvykle použitím žluté filtrační mezivrstvy pod horní vrstvou citlivou k modré části spektra. Reakce barvotverného vyvolávání probíhá výhradně v prostředí silně alkalickém. Toho se využívá pro rychlé zastavení procesu vyvolávání tzv. zastavovací nebo přerušovací lážň. Pro barevné vícevrstvé materiály jsou používány slabě kyselé roztoky na příklad soli kyseliny fosforečné, citreové nebo octové. V některých případech je účinek zastavovací lážně spojen s částečným rozpouštěním nevyvolaného halogenidu stříbrného v jednotlivých vrstvách, což urychluje celý zpracovatelský postup. Při dalších operacích je nutno především odstranit vyredukované kevové stříbro, popřípadě koloidní filtrační vrstvy s obsahem stříbra a dále pak zbývající nevyvolaný, popřípadě též bělením vznikající halogenid stříbra. K tomuto účelu jsou využívány

lázně bělicí převádějící kovové Ag na oxidovanou formu (halogenid) a dále pak lázně ustalovací, které převádějí halogenid stříbra na rozpustnou formu komplexních solí. Pro bělicí lázně je obvykle užíván ferrikyanid draselný s kyselým fosforečnanem draselným, případně s chloridem sodným nebo bromidem draselným. Pro ustalování je užíván jako hlavní složka sirnatan sodný. Z kombinovaných lázní tzv. bělicích ustalovačů je možné uvést použití málo stabilních lázní obsahujících kyanoželezitan a sirnatan sodný. Určitého zvýšení stability je dosaženo při použití lázní obsahujících kyselinu etylen diaminetetraoctovou ve formě sodné soli dále citran železiteamonný a sirnatan sodný jako aktivní složky včetně složek pro dosažení vhodného pH. Současné bělicí ustalovače obsahují jako hlavní aktivní složky železitou sůl kyseliny etylen diaminetetraoctové a sirnatan sodný. Oxidujícím médiem je zde kation Fe^{3+} , který převádí kovové Ag na Ag^+ . Kation trojmocného železa je v tomto případě vázán ve formě relativně stabilního komplexu. Ze stupně chelatizace Fe v případě kyseliny etylen diaminetetraoctové však vyplývá, že do oblasti pH 6,1 je chelatizace 100%, dále pak silně klesá a při pH 7,2 činí 10 % s dalším poklesem v alkalické oblasti (viz dále uvedená tabulka). Z toho pak vyplývají určitá omezení, respektive nevýhody současně užívaných bělicích ustalovačů. Především je nutno při přípravě lázní dodržet limitní hodnotu pH, při kterém je chelatizace ještě dostatečně vysoká. V obvykle používaném rozmezí pH pro bělicí ustalovače 6,4 až 7,6 je chelatizace jednak nízká a jednak se silně mění i při malých změnách pH, rovněž tak není možno zvýšit pH nad 7,6, neboť chelatizace zde klesá k nule. Další nevýhodou je vysoká cena železité soli kyseliny etylen diaminetetraoctové, což zvyšuje celkové náklady na barevný proces.

Výše uvedené nevýhody nemá vývojka pro fotografický barevný vícevrstvý halogenstříbrný materiál podle vynálezu, jejíž podstata spočívá v tom, že bělicí - ustalovací část této vývojky obsahuje 0,1 až 20 % hmotnostních železité soli kyseliny dietyltri aminopentaoctové a 0,5 až 35 % hmotnostních thiosíranu alkalického kovu. V souladu s předmětem vynálezu je použití dalších na příklad pufrujících, stabilizačních, aktivizačních a kopulačních složek, jako na příklad uhličitanu sodného, siřičitanu sodného, jodidu draselného, rhodanidu draselného, kyseliny etylen diaminetetraoctové dvojsodné soli, thiomocoviny a podobně.

Výhodou této vývojky je vyšší stabilita její bělicí - ustalovací části a to zvláště v oblasti pH vyšší než 6,4, tedy v oblasti běžně pro tyto lázně v současné době využívané. Současně pak nové složení umežňuje využití vyšších rozsahů pH a to až do oblasti pH 9,0. Tyto nové vlastnosti jsou umežněny především vyšším stupněm chelatizace Fe v případě kyseliny dietyltri aminopentaoctové a to až do oblasti vysokých hodnot pH (viz následující tabulka).

Tabulka

Hodnoty uvedené v tabulce představují chelatizaci Fe v % vztažene k celkovému chelátu při pH 6,0 až 9,0 (W. A. Nernel, Connecticut Agricultural Experiment Station New Haven, Connecticut, USA).

pH	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0
EDTA	100	92	25	2	1	0	0
DTPA	100	100	97	52	30	12	4

EDTA - kyselina etylen diaminetetraoctová

DTPA - kyselina dietyltri aminopentaoctová

Příklad 1

Barevný pozitivní fotografický materiál obsahující 3 aktivní vrstvy a 3 ochranné

vrstvy pomocné, polity na speciální papírové podložce se po expozici vyvolá v následující barvetvorné vývoje o složení:

2 g	hydrexilaminsulfát hydrochlorid	
4,5 g	etyloxyethyl-p-fenylendiamin sulfát	
75 g	uhličitan draselný bezvodý	
1 g	chelaton III	
0,5 g	siřičitan sodný bezvodý	
0,5 g	bromid draselný	v 1 000 ml destilované vody,

při teplotě 20 °C po dobu 5 min. a pak se přenesse do přerušovací lázně o složení:

130 g	thiosíran sodný fluidní	
10 g	fosforečnan draselný kyselý	
2 g	chelaton III	
8 g	fosforečnan sodný sek.	v 1 000 ml destilované vody,

při teplotě 20 °C po dobu 4 min., načež se přenesse do bělicí - ustalovací lázně o složení:

21 g	železitá sůl kyseliny dietylentriaminopentaoctové	
3,5 g	chelaton III	
67 g	thiosíran sodný fluidní	
10 g	siřičitan sodný bezvodý	
1,7 g	thiomocovina	v 1 000 ml destilované vody,

při teplotě 20 °C po dobu 5 min. a nakonec se přenesse do stabilizační lázně o složení:

12 g	paraformaldehyd	
1 g	benzensulfonan sodný	
1 g	kyselina citronová	
1 g	chelaton III	v 1 000 ml destilované vody,

při teplotě 20 °C po dobu 5 min. a poté se pere v tekoucí vodě 15 min. Po vyprání se suší za tepla (leští).

Příklad 2

Barevný pozitivní fotografický maskevaný materiál obsahující 3 aktivní vrstvy a 3 ochranné pomocné vrstvy, polity na speciální papírovou nebo silně opacitní podložku z umělé hmoty, případně na papírovou laminovanou podložku se po expozici vyvolá v barvetvorné vývoje o složení:

4 g	hydrexilaminsulfát hydrochlorid	
6,5 g	n-butyl-n-omega-sulfametyl-p-fenylendiamin	
2 g	hexametafosforečnan sodný	
4 g	siřičitan sodný bezvodý	
100 g	uhličitan draselný bezvodý	
1 g	bromid draselný bezvodý	v 1 000 ml destilované vody,

při teplotě 20 °C po dobu 5 min., dále se přenesse do přerušovací lázně o složení:

2 g	chelaton III	
28 g	tetraberitan sodný	
1 g	siřičitan sodný bezvodý	
0,5 g	3-metyl-4-butyl-1-sulfofenylpyrazolon-5	
70 g	thiosíran sodný fluidní	
25 g	fosforečnan draselný kyselý	v 1 000 ml destilované vody,

při teplotě 20 °C po dobu 5 min., dále se přenesse do bělicí - ustalovací lázně ve složení:

40	g	železitá sůl kyseliny dietylentriaminopentaacetové
10	g	chelaton III
6	g	uhlíčitán sodný bezvodý
2	g	sířičitan sodný bezvodý
1	g	jodid draselný
10	g	rhedanid draselný
1,5	g	3-metyl-4-butyl-1-sulfofenylpyrazolon
100	g	thiosíran sodný fluidní

po dobu 5 min. při teplotě 20 °C, pak se přeneso do stabilizační lázně o složení:

30	g	paraformaldehyd
3,7	g	uhlíčitán sodný bezvodý
1	g	chelaton III
2,5	g	kyselina citronová

po dobu 3 min. při teplotě 20 °C, poté se pere v tekoucí vodě 10 min. Po vyprání se za tepla usuší (leští).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Vývojka pro fotografický barevný vícevrstvý halogenstříbrný materiál, vyznačená tím, že bělicí - ustalovací část vývojky obsahuje 0,1 až 20 % hmotnostních železité soli kyseliny dietylentriaminopentaacetové a 0,5 až 35 % hmotnostních thiosíranu alkalického kovu.