

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

79462

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 25.09.1972 (P. 157 913)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1975

Kl. 57b,5/38

MKP G03b 5/38

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Państwa Polskiego

Twórcy wynalazku: Edward Dubiel, Jerzy Pater

Uprawniony z patentu tymczasowego: Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława Dąbrowskiego,
Warszawa (Polska)

Kąpiel jednoroztworowa wywołująco-utrwalająca

Przedmiotem wynalazku jest kąpiel wywołująco-utrwalająca jednoroztworowa, tak zwana monokąpiel ewentualnie występująca w postaci pasty. Monokąpiele służą do obróbki materiałów światłoczułych, polegającej na tym, że w roztworze wywołująco-utrwalającym w tym samym czasie gdy powstaje obraz srebrowy zachodzi rozpuszczenie nienasświetlonych kryształów halogenków srebra. Zastosowanie monokąpiei do obróbki materiałów fotograficznych ma szczególnie duże znaczenie w kinematografii, w medycynie, w radiologii, w wielkich laboratoriach usługowych itd. umożliwiając zmniejszenie gabarytów urządzeń wywołujących, oszczędność chemikaliów, skrócenie czasu obróbki i suszenia. Ponadto stwarzają możliwość automatyzacji procesu. Monokąpiele stanowią roztwór wodny wywoływacza oraz utrwalacza z dodatkiem substancji zwiększających trwałość roztworu, a w przypadku monopast z dodatkiem zagęszczacza.

Znane monokąpiele zawierają jako wywoływacz hydrochinon i fenidon (1-fenilo-3-pirazolidon), a jako utrwalacz związek nieorganiczny lub organiczny o właściwościach utrwalających. Jako utrwalacz nieorganiczny najczęściej znajduje zastosowanie tiosiarczan sodowy. Jest to produkt łatwo dostępny, odznaczający się na ogół dobrym działaniem. Jednakże wykazuje on szereg ujemnych cech. Najważniejsze z nich to stosunkowo mała wydajność, gdyż dla związania jednego jonu srebrowego potrzeba co najmniej trzech jonów tiosiarczanowych, nietrwałość powstającego kompleksu w podwyższonej temperaturze i w środowisku alkalicznym, oraz wytrącanie się w dużych ilościach osadu w postaci mułku, przylegającego do obrazu, dość trudnego do usunięcia.

Próby zastąpienia tiosiarczanu sodowego rodankiem sodu, potasu lub amonu wykazały wprawdzie, że substancje te mają działanie szybsze i energiczniejsze od tiosiarczanu, jednakże powodują rozpulchnienie i kleistość warstwy emulsyjnej, co uniemożliwia ich stosowanie.

Dobre właściwości utrwalające posiadają cyjanki, lecz wysoka toksyczność eliminuje możliwość ich stosowania w praktyce.

Wodorotlenek amonu oraz jodki i bromki metali alkalicznych również rozpuszczają halogenki srebra, ze względu jednak na konieczność stosowania ich w dużych stężeniach, nie znajduje zastosowania w monokąpielach.

Te wszystkie trudności spowodowały zainteresowanie się związkami organicznymi tworzącymi z halogenkami srebra rozpuszczalne w wodzie kompleksy. Są to związki zawierające jeden lub więcej atomów siarki

w cząsteczce i tworzące z srebrem połączenia typu merkaptydów. Takimi związkami są: tiomocznik, kwas merkaptobursztynowy, kwast merkaptooctowy, kwas triobarbiturowy, kwas tioglikolowy, α -tiogliceryna, kwas tiosalicylowy, dwumetylotioetanol, L-cysteina i 2-merkapt-4-hydroksy-5-aminopirydyna. Większość tych związków reaguje z halogenkiem srebra w stosunku stechiometrycznym 1 : 1, co daje możliwość stosowania ich w monokąpieli w stężeniu znacznie mniejszym od tiosiarcznanu. Na ogół jednak organiczne substancje utrwalające są mniej zbadane od nieorganicznych, choć z fragmentarycznych informacji z publikacji wiadomo, że wykazują one szereg interesujących właściwości, wskazujących na możliwość wykorzystania ich w monokąpieliach. Szersze badania zostały przeprowadzone nad właściwościami α -tiogliceryny (E. M. Levy, L. Corten, C. Bloom, D. Wiltlonghby i D. Sheeg, *Journal of Photographic Science*, 14, 237 (1966)). Z badań tych wynika, że zastosowaniu α -tiogliceryny jako utrwalacza w monokąpieli towarzyszy wysoki stopień zadymienia, dla którego jako dopuszczalną, przy bardzo krótkich czasach obróbki, przyjęli wartość rzędu 0,4–0,5. Ponadto stabilność roztworów jest krótkotrwała i odporność na utlenianie bardzo niska. Celem wyeliminowania tych wad autorzy przeprowadzili szereg badań nad różnymi stabilizatorami, które zapewniałyby trwałość monokąpieli, zawierającej α -tioglicerynę jako utrwalacz. Dobrym stabilizatorem okazał się arsenek potasu, którego właściwości stabilizujące znane są z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 050 392. Jednakże stosowanie arsenku potasu w monokąpieli uniemożliwia jego wysoka toksyczność. Właściwości stabilizujące wykazują również takie związki jak winian potasowy, cytrynian potasowy, a zwłaszcza winian antymonylo-potasowy, przewyższający swym działaniem stabilizującym siarczyn sodowy, który zdaniem autorów nie nadaje się do stosowania z α -tiogliceryną, lub arsenek potasowy.

Przeprowadzone badania nad trwałością proponowanych przez E. M. Levy'ego i L. Cortena monokąpieli nie potwierdziły ogłoszonych przez nich rezultatów. Ponadto okazało się, że w obróbce w jednoroztworowej kąpieli w odróżnieniu do obróbki konwencjonalnej nie mają większego znaczenia takie parametry i warunki procesu, jak temperatura, czas obróbki, sposób poruszania poddawanych obróbce materiałów. Podstawowe znaczenie podobnie jak w obróbce dwuroztworowej ma skład chemiczny roztworu i skład ten, jak zgodnie podkreśla szereg publikacji musi być specjalnie dobierany dla każdego rodzaju materiału fotograficznego, co stanowi poważną niedogodność. Wynalazek rozwiązuje w pełni ten problem.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że jednoroztworowa kąpiel wywołująco-utrwalająca, zawierająca konwencjonalny wywołывacz w postaci hydrochinonu i fenidonu, jako substancję utrwalającą α -tioglicerynę, a jako stabilizator winian lub cytrynian sodowy lub potasowy albo amonowy i siarczyn sodowy lub potasowy i ewentualnie dodatek fenylomerkaptotetrazolu oraz ewentualnie substancję pastotwórczą, ma charakter uniwersalny i może być stosowana do obróbki wszystkich typów materiałów fotograficznych. Jako substancję pastotwórczą stosuje się np. metylocelulozę lub karboksymetylocelulozę.

Monokąpiel według wynalazku zawiera 2–4% objętościowych α -tiogliceryny, 4–6%, korzystnie 5% wagowych siarczynu, a 2,5–3,5% korzystnie 3% wagowych winianu lub cytrynianu. W przypadku stosowania fenylomerkaptotetrazolu, wprowadza się go w ilości 0,001–0,002% wagowych. Kąpiel sporządza się w sposób powszechnie stosowany przez kolejne rozpuszczenie w wodzie wyżej podanych składników.

Otrzymana kąpiel jednoroztworowa odznacza się jak już wspomiano uniwersalnością stosowania i nadaje się do obróbki wszystkich materiałów fotograficznych, których warstwa emulsyjna łącznie z nalewem ochronnym nie przekracza grubości 10–12, maksymalnie 15 mikronów, nie dając w zasadzie zadymień większych niż w obróbce konwencjonalnymi wywołывaczami i utrwalaczami. Jedynie wysokoczułe materiały zdjęciowe, np. Tri X-Pan lub niektóre materiały rentgenowskie dają pewien wzrost zadymienia, tym widoczniejszy im grubsza jest warstwa emulsyjna. W tym przypadku do monokąpieli dodaje się antyzadymiacz w postaci 5-fenylomerkaptotetrazolu w ilości 10–20 mg/litr, w zależności od tego czy dla poddawanego obróbce materiału negatywowego ważniejsze jest maksymalne wyzyskanie światłoczułości, która w razie stosowania antyzadymiacza może nieznacznie spaść, czy też minimalne zadymienie.

Jednoroztworowa kąpiel według wynalazku odznacza się bardzo wysokim stopniem stabilności. Przechowywana w normalnych warunkach zachowuje w pełni swe właściwości co najmniej w ciągu trzech miesięcy.

Następujące przykłady wyjaśniają bliżej wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

P r z y k ł a d I. Jednoroztworowa kąpiel wywołująco-utrwalająca

Hydrochinon	50 g
fenidon	2 g
wodorotlenek sodowy	90 g
α -tiogliceryna	40 ml
winian potasowy	30 g
bezwodny siarczyn sodowy	50 g
woda	do 1000 ml

Przykład II. Jednoroztworowa kapień z dodatkiem antyzadymiacza

Hydrochinon	50 g
fenidon	2 g
wodorotlenek potasowy	90 g
α -tiogliceryna	30 ml
cytrynian potasowy	30 g
bezwodny siarczyn sodowy	50 g
fenylomerkaptotetrazol	0,015 g
woda	do 1000 ml

Przykład III. Monopasta

Hydrochin	50 g
fenidon	2 g
wodorotlenek sodowy	90 g
α -tiogliceryna	40 ml
winian potasowy	30 g
bezwodny siarczyn sodowy	50 g
woda	do 1000 ml

Karboksymetyloceluloza do konsystencji pasty.

Przykłady IV–VIII dają porównanie wyników sensytmetrycznych różnych materiałów światłoczułych wywołanych w monokapieli według wynalazku i w wywoływaczach zalecanych dla danego materiału.

Przykład IV. Odcinki błony negatywowej Fotopan N 200 naświetlono w sensytmetrze i wywołano w kapieci o składzie z przykładu I i II w temperaturze 20°C w ciągu 60 sekund oraz dla porównania w znanym wywoływaczu Foton N-10, w tej samej temperaturze w ciągu 10 minut. Otrzymane wyniki zestawione są w tablicy 1, zgodnie z normą PN-64/C-99 150.

Tablica 1

	Monokapień według wynalazku			Wywoływacz
	A	B	C	Foton N-10
Zadymienie D_0	0,22	0,10	0,26	0,13
Światłoczułość S_{ar}	200 PN	160 PN	200 PN	200 PN
Gradient średni g	0,56	0,56	0,58	0,56

A oznacza monokapień o składzie z przykładu I

B oznacza monokapień o składzie z przykładu I z dodatkiem 20 mg antyzadymiacza

C oznacza monokapień o składzie z przykładu I, z tą różnicą, że zawiera 30 ml α -tiogliceryny w 1 litrze roztworu.

Przykład V. Odcinki błony negatywowej Orwo NP 20 naświetlano jak wyżej i wywołano w monokapieli o składzie z przykładu I i II w temperaturze 20°C w ciągu 45 sekund oraz dla porównania w znanym wywoływaczu Orwo 40 w ciągu 12 minut.

Otrzymane wyniki sensytmetryczne zestawione są w tablicy 2.

Tablica 2.

	A	Monokapień B	C	Wywoływacz Orwo 40
Zadymienie D_0	0,11	0,05	0,17	0,06
Światłoczułość S_{ar}	80	60	80	80
Gradient średni g	0,80	0,75	0,85	0,75

A oznacza monokapień o składzie z przykładu I,

B oznacza monokapień o składzie z przykładu I z dodatkiem 20 mg/l antyzadymiacza,

C oznacza monokapień o składzie z przykładu I, z tym, że zawiera 30 ml, α -tiogliceryny/litr roztworu.

Przykład VI. Odcinki filmu pozytywowego kinematograficznego Foton-Pozytyw drobnoziarnisty naświetlano w sensytometrze i wywołało w monokąpieli o składzie z przykładu I oraz w kąpieli o mniejszej zawartości α -tiogliceryny, w temperaturze 20°C w ciągu 15 sekund oraz dla porównania w znanym wywoływaczu Foton P1 w ciągu 3,5 minuty, w takiej samej temperaturze. Otrzymane wyniki sensytometryczne zestawione są w tablicy 3.

Tablica 3

	Monokąpiel		Wywoływacz
	A	B	Foton P1
Zadymienie D_0	0,02	0,05	0,02
Światłoczułość S_{ar}	1,0	1,2	1,2
Gradient średni g	2,2	2,70	2,70

A oznacza monokąpiel o składzie z przykładu I

B oznacza monokąpiel o składzie z przykładu I, z tym, że zawartość α -tiogliceryny wynosi 20 ml/litr roztworu.

Przykład VII. Odcinki błony rentgenowskiej Agfa-Gevaert, Curix RP naświetlano obustronnie w sensytometrze i wywołało w monokąpieli o składzie z przykładu I i II w temperaturze 20°C, w ciągu 90 sekund oraz dla porównania w wywoływaczu Foton N-8 w temperaturze 20°C w ciągu 6 minut. Otrzymane wyniki sensytometryczne zestawione są w tablicy 4.

Tablica 4

	A	Monokąpiel		Wywoływacz
		B	C	Foton N-8
Zadymienie D_0	0,22	0,15	0,30	0,13
Światłoczułość S_{ar}	125	80	160	125
Gradient średni g	1,80	1,75	1,90	1,85

A oznacza monokąpiel o składzie z przykładu I

B oznacza monokąpiel o składzie z przykładu I z dodatkiem 20 mg/l antyzadymiacza

C oznacza monokąpiel o składzie z przykładu I z tym, że zawiera α -tioglicerynę w ilości 20 ml/litr roztworu.

Przykład VIII. Do monokąpieli o składzie z przykładu I lub II dodano karboksymetylocelulozę do uzyskania produktu o konsystencji pasty, wymieszano i shomogenizowano pod próżnią. Otrzymaną pastę naniesiono na naświetlony jak w przykładzie VI odcinek filmu kinematograficznego Foton, Pozytyw-Drobnoziarnisty. Po 60 sekundach ściągnięto pastę, i szybko, energicznie spłukano jej resztki strumieniem wody. Wysuszono w strumieniu ciepłego powietrza w ciągu 60 sekund. Uzyskano wyniki sensytometryczne analogiczne do wyników z przykładu VI.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kąpiel jednoroztworowa wywołująco-utrwalająca, zawierająca hydrochinon i fenidon jako substancje wywołujące, znamienna tym, że jako substancję utrwalającą zawiera α -tioglicerynę, a jako substancje stabilizujące winian lub cytrynian sodowy lub potasowy albo amonowy oraz siarczyn sodowy lub potasowy i ewentualnie dodatek fenylomerkaptotetrazolu oraz ewentualnie substancję pastotwórczą.

2. Kąpiel według zastrz. 1, znamienna tym, że zawiera α -tioglicerynę w ilości 2–4% objętościowych, siarczynu 4–6%, korzystnie 5% wagowych, a winianu lub cytrynianu 2,5–3,5% korzystnie 3% wagowych.

3. Kąpiel według zastrz. 1 i 2, znamienna tym, że zawiera fenylomerkaptotetrazol w ilości 0,001–0,002% wagowych.

4. Kąpiel według zastrz. 1–3, znamienna tym, że jako substancję pastotwórczą zawiera metylocelulozę lub karboksymetylocelulozę.

