

天然色 寫眞現像에서 銀色素 漂白法에 關한 考察

A Study on Silver Dye Bleach Process for the Development of Color—photography

Park, Kyoung Hwan

Department of Printing
Incheon Junior College

Abstract

For the development of colored-photography, the silver dye blech processes were extensively studied, For the first time, the developed silver was main catalyst, but recently active organic compounds are widely used as organic catalyst.

They were guinoxaline and phenazine derivatives and it may formed protonated free radical($\bullet\text{AH}_2^+$) under the presence of strong acid.

Herewith the chemical reaction involved those catalyst and it's kinetic theory were described. Also, properties of the product with organic catalyst and improved process was reviewed.

1. 序 論

銀色素 漂白法 (Silver dye bleach process) 은 色素層에 均一하게 結合되어 있는 posi 色相은 固定시킨채 漂白시키는 寫眞의 現像된 銀의 触媒 効果에 依在하는 方法이다. Schinzel¹⁾ 은 現在色素 漂白物質과 關係되는 것을 처음 提案 하였으며 1905년 이 process를 Katachromie로 命名할 것을 提案하였다. 후에 Christensen²⁾과 Cra-

btree³⁾는 Sodiumdithionite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 나 塩化朱錫 (SnCl_2) 과 같은 強力한 酸化劑를 써서 成功하였지만 生産段階에는 이르지 못하였다. 1930年代 Heymer⁴⁾와 Gasper⁵⁾는 물에 可溶性인 酸性 azo 色素를 할로겐화은 乳劑에 加하는 것을 研究하였다. 酸性 azo 染料를 加한 할로겐화은을 브롬산이나 치오요소 (thio urea) 混合液에 넣

6)
 으면 銀像의 触媒作用으로 漂白되었다. 가장 広
 範圍한 研究을 한 사람은 Bela Gaspar 이며
 그는 몇 개의 特許를 獲得했으며 한때는 美国에
 7)
 서 Gaspar의 方法으로 寫真을 生産했다. 한편
 独逸에서는 1938年 Agfa社에서 銀色素 漂白
 法을 開發하여 “Pantachrom”이라는 製品을
 生産하였다.

1963年 Ciba社는 高度의 安定性和 高度의
 解像力과 高度의 色의 純度를 8) 갖는 새로운 銀
 色素 漂白物質을 発表했으며 1968년 9)부터 Cib-
 achrome으로 命名되어 市販되었다. 1963년에
 開發된 銀色素 漂白物質을 그림 1에 系統的으로
 나타냈다. 이 工程은 다음과 같은 段階, 즉 現像
 硬化, 銀色素 漂白, 銀漂白, 定着 등이 包含된다.
 現像段階에서는 各層에서 빛을 받은 部分에 底
 contrast의 銀像을 얻는다. 알카리성 포름
 알데히드(alkaline formaldehyde)에 依
 한 硬化는 銀色素 漂白을 일으키는 強한 酸性溶
 液으로부터 gelatin을 對備시킨다. 乳劑生産
 中에 硬化가 되면 現像 工程中의 硬化는 必要없
 게 된다. 銀色素 漂白反應은 할로젠 이온과 치오
 요소(thiourea) 및 触媒가 包含된 強한 酸性
 溶液으로 이루어지며 過剩의 銀은 塩化구리 漂白
 에 依하여 除去되며 定着은 보통 Sodiumthi-
 osulfate(Hypo; Na₂S₂O₃·5H₂O) 處理에 依
 하여 이루어진다.

本 研究에서는 銀色素 漂白反應, 銀色素 漂白
 의 物理化學的 反應에 關하여 考察되었다.

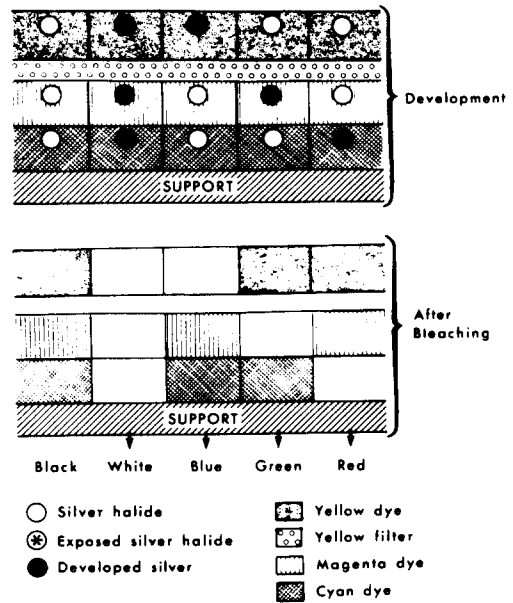
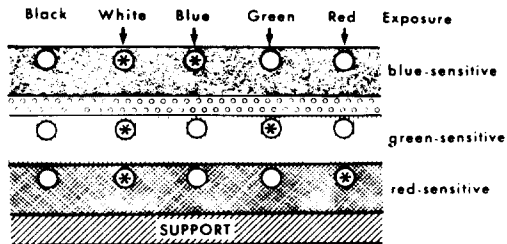
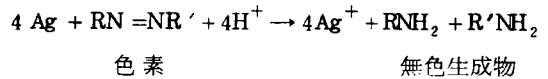


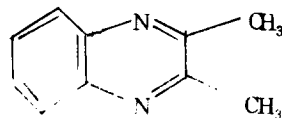
그림 1. Cibachrome의 구조(1963)

2. 銀色素 漂白反應의 化學的 考察

銀色素 漂白反應은 다음과 같이 쓸 수 있다.



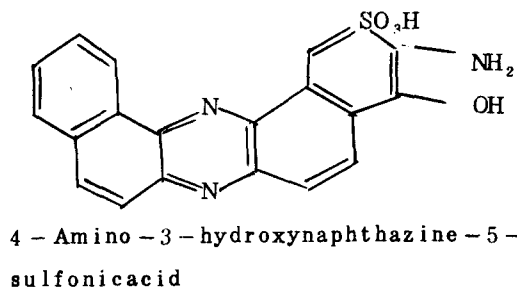
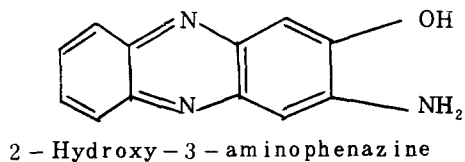
水素이온은 無色の 生成物인 RNH₂와 R'NH₂를 만드
 는 反應의 核心要素이다. 할로젠이온은 Ag⁺이온과 反
 應하여 물에 녹지 않은 Hallogen化銀을 만들며 치오
 요소는 이온錯物을 만들어 계속되는 反應에서 Ag⁺이
 온의 活性을 底下시켜 준다. 無色 生成物은 Amine 이
 며 이것은 얼룩이 생길지도 모르는 殘査를 남겨 놓지않
 게 乳劑層으로부터 完全히 洗滌되어 나가도록 充分히
 녹여야 한다. 反應을 促進시키는 要素에도 不拘하
 고 銀色素漂白反應은 附加的인 触媒가 없이는 매우 느
 리며 가장 效果的인 触媒는 quinoxaline(C₈H₆N₂),
 phenazine(C₁₂H₈N₂), naphthazine(C₂₀H₁₂N₂)
 이며 -例를 들면 10)



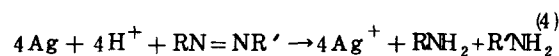
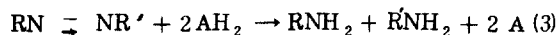
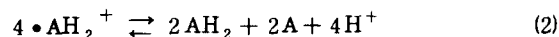
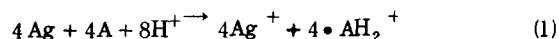
10) Dimethylquinoxaline

天然色 寫眞現像에서 銀色素 漂白法에 關한 考察

성이 없는 1, 2-dihydro 化合物과 区分된다.



有機觸媒는 분명히 画像附近에 있는 움직일수 없는 銀画像과 움직일수 없는 色素사이에서 酸化還元媒 介体로서 作用한다. Mason⁶⁾은 ago 色素의 還元에 反應中間体로서 单独으로 陽이온화 된 自由基 (free radical)로 假定했다. 그러나 Deuschel¹¹⁾, Schellenberg와 共同研究者¹²⁾인 Gunther와 Matejec¹³⁾은 1, 4-dihydro 誘導體로서 反應의 種類를 記述하였는데 이것은 觸媒의 radical dihydro 誘導體 ($\bullet\text{AH}_2^+$)와 불 均衡화된 化合物로 生成된다. 이와같이, 最近에는 다음과 같은 式이 提案되었다.

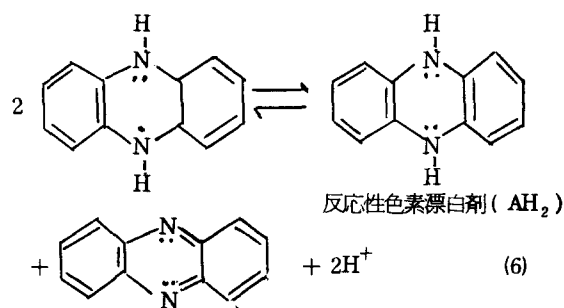
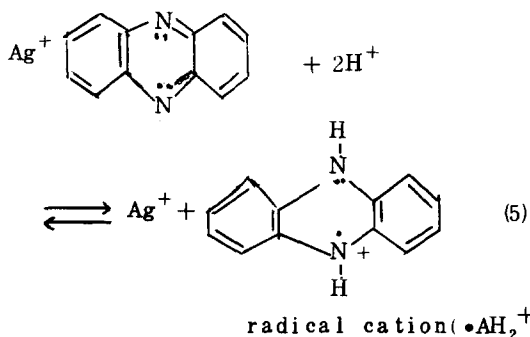


여기서 A는 P-diaza-type의 芳香族化合物을 나타내며 $\bullet\text{AH}_2^+$ 는 1, 4-dihydrogen화된 觸媒의 radical cation이며 AH_2 는 1, 4-dihydrogen화된 觸媒이다.

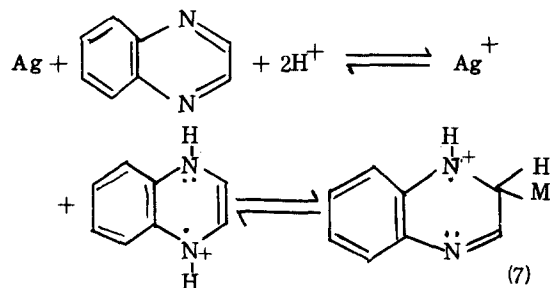
Phenazine이 觸媒의 反應을 構成하는 예로서 使用된다면 反應의 推移는 다음과 같이 상세히 기술할 수 있다.

(註)* 약자 AH_2 는 여기서 觸媒를 표시한다.

AH_2^* 또는 $\text{AH}_2(1,4)$ 는 觸媒로서 反應



다른 觸媒가 選擇된다면, 예컨대 置換되지 않은 quinoxalin ($\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$)이나 hetero 고리에 한개의 置換체를 갖는다면 活性이 없는 1, 2-dihydro 誘導體를 活性이 있는 1, 4-dihydro 誘導體로 生性할 수 있다.



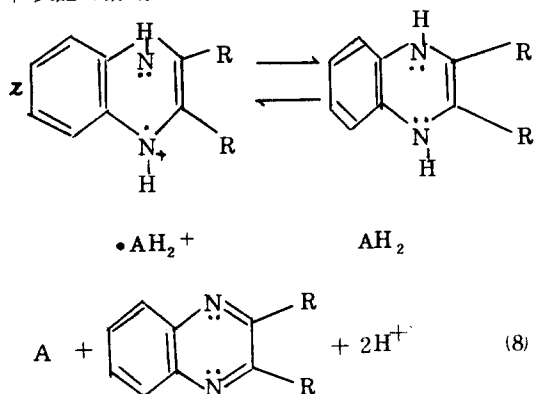
1, 2-dihydro radical cation은 色素漂白 觸媒를 反應性이 없는 1, 2-dihydro 化合物이 不均衡의 과정을 거쳐 形成된다. 그러나 1, 2-dihydro 化合物은 1, 4-dihydro 化合物과 낮은 比率로 互變異性化할 수 있다.^{12,14)}

3. 銀色素 漂白의 物理化学的 考察

3-1. 現像銀 存在下에서 反應

요오드화합물과 PH가 0-1 近處에서와 같은 強酸性의 複合物的 存在下에서는¹⁴⁾ 現像된 銀은 보통 水素電極에 對해 約 -100~0mV의 還元電氣化学電位가 된다. 現像銀 자리에서 反應式 (1)(2)와 같은 反應은 急速히 이루어지며 銀/銀 이온 (銀의 錯物)과 觸媒 system (還元되지 않은 觸媒 A와 radical $\bullet\text{AH}_2^+$, 와 1, 4-dihydro 化合物인 AH_2)間的 化学平衡은 迅速히 이루어진다.

1, 4-dihydroquinoxaline이 그 radical cation으로부터 生成되는 것을 式(8)에 表記하였다.



Schellenberg와 共同研究者는^{12,14)} 이 平衡狀態를 Polarography로 radical cation이 式(8)의 右邊으로부터 始作되어 生成됨을 實驗하였다. PH=0에서 $[\text{H}]^+$ 이 radical 生成 平衡定數 K에 包含된다면 后者는 다음과 같은 式으로 表示되며 K는

$$K = \frac{[\bullet\text{AH}_2^+]^2}{[\text{AH}_2][\text{A}]} \quad (9)$$

1680으로 評價되며 平衡이 急激히 이루어진다. 不活性인 1, 2-dihydro가 活性 1, 4-dihydro 化合物로 轉位되는 半生은 孤立된 銀粒子

를 둘러싼 漂白群에서 后者의 平均寿命의 크기의 次数와 같다.¹⁵⁾ 그러므로 銀粒子로부터 觸媒의 移動은 有利하게 限定되어 있다.

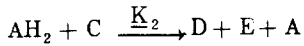
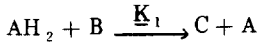
Kramp와 Schaller¹⁶⁾는 觸媒의 移動性과 活性型과 不活性型 觸媒간의 互變異性과 觸媒의 酸素에 依한 影響, 觸媒의 障碍效果 및 銀으로부터 觸媒까지 電子의 移動에서 銀電位의 變化등을 實驗하는데 電氣化学과 放射化学의 方法을 사용하였다. 互變化의 data는 Schellenberg에 依한 報告와 一般的으로 잘 一致되었다.^{12a)}

3-2. 色素의 漂白

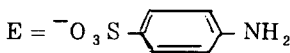
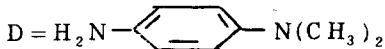
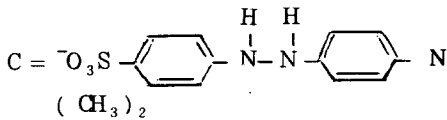
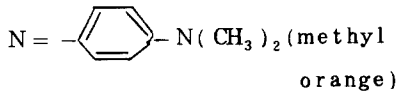
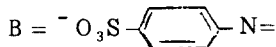
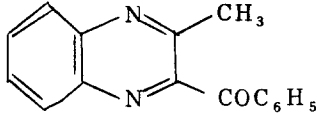
本方法에서 色素의 漂白에 가장 重要한 要素인 azo 化合物과 AH_2 사이의 反應은 純粹酸性溶液에서 매우 迅速하게 이루어진다. Schellenberg는 몇 개의 PH值^{12,a)}에서 이 反應을 研究하였다. PH 5.5에서 2分子의 AH_2 (1, 4-dihydro-2-methyl-3-benzoylquinoxaline)는 1分子의 色素 (methyl orange)와 反應하여 還元分解의 決果를 얻었다. PH ≥ 12 에서는 단 한 분자의 AH_2 가 反應하여 methyl orange가 hydrazo 化合物로 還元되었다. (fast step). 后者는 酸性化에 依하여 分解物을 얻는다 (slow step). methyl orange와 AH_2 가 1:2의 比率로 含有된 中性이나 弱한 alkali 성에서 AH_2 는 아래와 같은 簡單한 二次反應으로 없어진다. 이 事實은 Schellenberg와 共同研究者들이 dihydroquinoxaline에 依한 azo 色素의 還元分解의 가장 適切한 反應機構를 세우는 것을 可能하게 하였다. 그러나 이들 研究가 行하여진 PH의 範圍는 Schellenberg와 Mollet에 依하여 校正되어 잘못된 解析으로 取扱하였다.^{12,d)} 높은 PH에서 제 1 단계 (hydrazo 化合物의 生成)는 빠른 段階이며 제 2 단계 (hydrazo 化合物의 還元的인 分解)는 느린 段階이다. 實除로는 낮은 PH範圍에서 이 立場은 反對이다. 強한 酸性溶液에서 methyl orange의 還元的인 分解로 提案된 反應

天然色 寫眞現像에서 銀色素 漂白法에 關한 考察

機構는 다음과 같다.



여기서 A =



4. 結 論

現在の 銀色素 漂白物質에서 色素層은 感光層¹⁵⁾과 分離되어 있다. 層의 順序는 다음과 같다.

- 保護膜層
- 靑感光劑層
- 黃色素層
- 黃色 filter 層
- 綠感光劑層
- Magenta 色素層
- 中間層
- 赤感光劑層
- Cyan 色素層

이와같이 變化된 構造에 依하면 初期의 物質에 比하여 다음과 같이 改良되었다.

(1) 印画面速度가 5 내지 8 倍 增加된다.

(2) tone 再現을 더욱 多樣하게 再現을 시킬 수 있다.

(3) 아주 적은 印画面積에서도 粒狀性은 뚜렷하지 않다.

(4) 階調變化 特性이 改良되었으며 像의 鮮銳度가 改善된다 (50% 變調에서 17 線./mm, 制限된 解像力 54 線./mm).

(5) 色彩再現이 改良된다. 特히 綠色과 黃色의 再現이 改良된다.

(6) 銀塗布量이 4 g./m에서 2 g./m로 줄어드는 것과 더불어 分光感光劑의 量이 줄어들어 感光劑의 얼룩이 줄어들므로 白色度가 改良된다.

(7) 画像을 더욱 純粹하게 나타내며 이것은 部分的으로 더 큰 現像容容度 (latitude)를 갖기 때문이다.

最近의 多層乳劑는 4 階階의 寫眞工程과 4 階階의 水洗工程으로 이루어지며 化學的인 處理工程은 現像, 銀色素漂白과 定着이다. 이 寫眞感光材料는 生産工程中 硬膜處理되며 現像은 보통 흑백 感光劑에 使用되는 Phenidone-Hydroquinone (PQ) 現像藥이 效果의이다.

銀色素漂白反應은 酸 (Sulfamic 이나 黃酸) 과 銀配位子 (Silver ligand; 치오요소나 요오드화카리 기타)와 漂白觸媒와 漂白溶液에서 壓縮空氣氣泡에 의한 교반을 可能케하는 보항劑 (antioxidant)가 必要하다.

殘存銀이나 銀鹽은 보통漂白이나 定着에 依하여 제거되며 漂白劑는 黃血鹽 (ferricyanide), 브롬化物, 緩衝液과 보통 容器의 腐蝕防止를 위해 인산이온이 使用된다. Ammonium thiosulfate는 定着劑로 쓰인다. 類似하지만 實驗的으로 銀色素漂白物質의 투명도와 다른 迅速한 方法으로 얻을 수 있는 現像物이 Meyer¹⁵⁾에 依해 記述되었다

Diazine 이 PHO에서의 酸化還元電位가 p-phenylenediamine [C₆H₄(NH₂)₂]의 PH11과 같으므로 酸性溶液에서 寫眞現像藥으로 還元된

diazine 을 使用할 수 있는 可能性이 模索되고 있으며 ^{14,17)} 이와같이 azo 色素가 包含된 사진 할로겐화은 乳劑를 露光하여 negative 로 만들고 positive 의 天然色像을 얻을 수 있다.

REFERENCES

- 1) K. SCHINZEL, Brit. J. photogr., 52, 608(1905); Austrian OE 42478.
- 2) J. H. CHRISTENSEN, in Eder's Jahrbuch, Vol. 29, Knapp, Halle, 1921, p. 163; Dam, 25029(1918); Brit.
- 3) J. I. CRABTREE, photo Era, 46, 10(1921).
- 4) G. HEYMER, Farbenfilm nach dem Silberbleichverfahren, in Agfa Veroeffentlichungen, Vol. 4, Hirzel, Leipzig, 1935, p. 177
- 5) B. GASPAR, Z. Wiss. photogr., 34, 119 (1935).
- 6) L. F. A. MASON, Photographic Processing Chemistry, Focal Press, London, 1966, p. 275.
- 7) B. GASPAR, Brit. 375, 718(1931); 419, 810(1932); 428, 158(1933); 446, 206(1934); 445, 806(1935); 496, 558(1936); and 503 873(1937).
- 8) R. VON WARTBURG, Camera Lucerne, 31 (March, 1964).
- 9) G. CROWLEY, Brit. J. Photogr., 344(April, 1969).
- 10) A. MEYER, J. Photogr. Sci., 13, 90 (1965).
- 11) W. DEUSCHEL, Chimia, 23, 381(1969).
- 12) (a) M. SCHELLENBERG and R. STEINMETZ, Helv. chim. Acta, 52, 431(1969); (b) M. SCHELLENBERG, ibid., 53, 1151 (1970); (c) ibid., 53, 1169(1970); (d) M. SCHELLENBERG and H. MOLLET, ibid., 54, 2431(1971).
- 13) E. GUNTHER and R. MATEJEC, J. Photogr. Sci., 19, 106(1971).
- 14) E. SCHUMACHER, M. SCHELLENBERG, CH. CHYLEWSKI, E. KRAMP, K. ZUMBRUNN, and R. STEIGER, Society of Photographic Scientists and Engineers Symposium on Photographic Processing, Washington, D. C., October, 1969, Paper Summaries, pp 38-59.
- 15) A. MEYER, Photogr. Sci. Eng., 18, 530 (1974).
- 16) E. KRAMP and R. SCHALLER, Ber. Bundesenges. Phys. Chem., 77, 899(1973).
- 17) R. STEIGER, Photogr. Sci. Eng., 14, 269 (1970).