

183680



183680

12 MAY. 1948

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de KODAK, S.A., entidad española, establecida en Madrid, Puerta del Sol, 4, por:

" UN METODO DE HACER UNA EMULSION FOTOGRAFICA SENSIBLE DE HALURO DE PLATA ".-

Este invento se refiere a emulsiones fotográficas sensibles de haluro de plata.

Casi todas las emulsiones sensibles de haluro de plata que se producen en forma de granos de haluro de plata en suspensión en un aglutinante, tal como gelatina, son capaces de formar imagen latente, tanto sobre la superficie de los granos como en el interior de ellos. Para algunos fines,



1 5 948

183680

es deseable, al hacer las emulsiones, poder ejercer algún control sobre las relaciones de las propiedades de los granos para la formación de la imagen latente sobre la superficie a las propiedades de formación de dicha imagen interna, y el presente invento permite hacer ésto en una forma muy útil. Por ejemplo, como se indica luego, el presente invento permite hacer emulsiones del tipo definido en la Memoria de la Patente británica número 581.773, que dan imágenes más limpias cuando se revelan en un revelador interno, y menos imagen cuando se revelan en un revelador de superficie, que las emulsiones conocidas hasta ahora.

De acuerdo con el presente invento se crea el método de hacer una emulsión fotográfica sensible de haluro de plata, que comprende formar primero en ausencia de amoníaco y en una o mas etapas granos de sal de plata que consisten, al menos parcialmente, en una sal de plata que es más soluble en agua que el bromuro de plata, convertir luego el conjunto de dichos granos en bromuro de plata o yodobromuro de plata y, si el contenido de yoduro de plata de la emulsión es menor del 6% calculado sobre el haluro de plata total, tratar dichos granos con un compuesto de yodo para llevar el contenido en yoduro de plata hasta, al menos, 6%, con maduración preferentemente en ausencia de amoníaco, o sin maduración, y a continuación expulsar por lavado algo de las sales solubles o expulsar por lavado el total de las sales solubles, seguido por adición de sales solubles tales como cloruro o bromuro solubles.



1948

183680

El pH de la emulsión puede variar sobre una amplia escala, tal como entre 4.5 y 7. El contenido en haluro soluble de la emulsión terminada debe ser superior a 0.03 gr. de bromuro potásico por litro (con preferencia entre 0.03 y 0.3 gr. por litro) o el equivalente de cualquier otro bromuro o cloruro o mezcla de ambos. El vocablo "equivalente", según se emplea en ésta memoria significa que existe la misma acción supresora sobre la concentración de iones de plata de la emulsión. Por ejemplo, si se usa cloruro potásico solo como haluro de plata, la concentración debe ser mayor de unos 0.4 gr. por litro de emulsión.

Con preferencia, toda la fabricación se realiza en ausencia de amoníaco. Para hacer emulsiones adecuadas para los procesos mencionados, es deseable usar gelatina inerte como aglutinante y evitar también la digestión (es decir, los tratamientos posteriores al lavado que aumentan la sensibilidad, por ejemplo, el tratamiento térmico). Puede llevarse a cabo algo de maduración antes de la adición de yoduro en aquellos casos en que tal adición sea necesaria. Sin embargo, con preferencia, el contenido de yoduro de la emulsión final debe ser el menos de 10% o incluso de 20% o más.

Para hacer las mejores emulsiones del tipo definido en la Memoria de la Patente británica número 581.773, es deseable evitar cualquier tratamiento de la emulsión, durante su preparación, que tienda a formar núcleos de



1948

183680

sensibilidad superficial, es decir, cualquier cosa que produzca azufre lábil en la emulsión. Por tanto, debe usarse gelatina inerte, es decir, gelatina exenta de compuestos que dan átomos de azufre lábil; pueden usarse otros aglutinantes exentos de átomos de azufre lábil, tales como ésteres o éteres de celulosa o resinas, por ejemplo, resinas de acetato de polivinilo. La digestión debe restringirse al mínimo y la temperatura debe también mantenerse mínima. Por las mismas razones es deseable mantener la emulsión libre de amoníaco.

Las emulsiones mas adecuadas para los mencionados procedimientos son aquellas que responden al ensayo sencillo dado bajo el epígrafe "Campo normal de exposiciones" de la página 4 de la Memoria de la Patente británica número 581.772, líneas 101 a 117.

Ejemplos de emulsiones hechas de acuerdo con el presente invento son los que siguen:

E J E M P L O I.-

Solución Nº 1.-  
 20 Gelatina inerte . . . . . 20 gr.)  
 KCl . . . . . 20 gr.) a 40º C.  
 Agua . . . . . 550 cc.)

Solución Nº 2.-  
 KCl . . . . . 100 gr.)  
 Agua . . . . . 520 cc.) a 45º C.

Solución Nº 3.-  
 25 AgNO<sub>3</sub> . . . . . 195 gr.)  
 Agua . . . . . 520 cc.) a 45º C.



1948

183680

Solución Nº 4.-

KBr . . . . .	150 gr.)	} a 45º C.
KI . . . . .	40 gr.)	
Agua. . . . .	500 cc.)	

5 Añádanse las soluciones números 2 y 3 simulta-  
neamente a la solución número 1 en un recipiente, dedi-  
cándole 90 segundos a hacerlo. Madúrese luego durante un  
minuto a 45º C. Añádase luego la solución número 4, madu-  
rese luego durante 20 minutos a 45º C. Añádanse luego 235  
10 granos de gelatina inerte (seca). Madúrese luego a 45º C.  
durante 15 minutos, durante cuyo tiempo se disuelve la ge-  
latina. Déjese asentar y desmenúcese la emulsión y luego  
lávese hasta que esté exenta de todo el bromuro soluble  
y añádanse luego unos 150 c.c. de solución KCl al 10% (en  
peso) y añádanse luego agua para hacer 3,5 litros.

15

E J E M P L O II.-

Solución Nº 1.-

Gelatina inerte . . . . .	21 gr.)	} a 45º C.
KCl . . . . .	3 gr.)	
Agua. . . . .	.700 cc.)	

Solución Nº 2.-

20

KCl . . . . .	.100 gr.)	} a 45º C.
Agua. . . . .	.700 cc.)	

Solución Nº 3.-

AgNO <sub>3</sub> . . . . .	.200 gr.)	} a 45º C.
Agua. . . . .	.700 cc.)	

Soluciones Nº 4.-

25

a) KBr. . . . .	12 gr.)	} a 45º C.
Agua . . . . .	50 cc.)	
b) KBr. . . . .	50 gr.)	} a 45º C.
KI . . . . .	40 gr.)	
Agua . . . . .	.350 cc.)	



1948

183680

c) KBr. . . . . 100 gr.)  
 Agua . . . . . 200 cc.) a 45º C.

El proceso de mezclar y madurar, etc., es el mismo que en el ejemplo I, consistiendo la única diferencia en que la solución número 4 está ahora en tres partes, de las cuales la parte (a) se añade primeramente seguida por maduración durante unos 45 minutos, luego se añade la parte (b) durante un periodo de 15 minutos, madurando luego durante 5 minutos, y finalmente se añade la parte (c) y luego se madura durante otro minuto, todo ello a 45º C.

E J E M P L O III.-

Solución Nº 1.-

Gelatina inerte . . . . . 50 gr.)  
 H<sub>2</sub>O . . . . . 1000 cc.) a 30º C.

Solución Nº 2.-

AgNO<sub>3</sub> . . . . . 5 gr.)  
 H<sub>2</sub>O . . . . . 10 cc.) a 30º C.

Solución Nº 3.-

KCNS. . . . . .132 gr.)  
 H<sub>2</sub>O . . . . . .300 cc.) a 30º C.

Solución Nº 4.-

AgNO<sub>3</sub> . . . . . .200 gr.)  
 H<sub>2</sub>O . . . . . 1200 cc.) a 30º C.

Solución Nº 5.-

KBr . . . . . .168 gr.)  
 KI. . . . . . 40 gr.) a 35º C.  
 H<sub>2</sub>O . . . . . .800 cc.)

Añádase lentamente la solución número 2 a la número 1, y luego introduzcanse simultaneamente en ésta mezcla las soluciones números 3 y 4, dedicando 60 segundos



183680

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

a hacer esto. Luego, dentro de ésta mezcla, introduzcase la solución número 5 dedicando 2 a 3 minutos. Llévase el conjunto a 50º C., dedicando a ello 5 minutos. Añá-

5      danse 200 gramos de gelatina inerte, agítase luego duran-

te 15 minutos (a 50º C.). Luego déjese asentar, desmenú-

cese y lávese la emulsión hasta que esté libre de tiocia-

nato soluble (el agua de lavado puede ensayarse con solu-

ción de FeCl<sub>3</sub>. Luego derrítase y añádase gelatina inerte

10      para llevar la concentración de gelatina a aproximadamen-

te 8%. Añádanse luego 9.2 c.c. de solución de KBr N/10.

E J E M P L O    I V . -

Solución Nº 1.-

Gelatina inerte . . . . . 200 gr.)  
H<sub>2</sub>O . . . . . 1800 c.c.) a 50º C.

15

Solución Nº 2.-

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.10 H<sub>2</sub>O . . . . . 180 gr.)  
H<sub>2</sub>O . . . . . 1000 cc.) a 35º C.

Solución Nº 3.-

AgNO<sub>3</sub> . . . . . 200 gr.)  
H<sub>2</sub>O . . . . . 1000 cc.) a 35º C.

20

Solución Nº 4.-

KBr . . . . . 168 gr.)  
KI . . . . . 40 gr.) a 35º C.  
H<sub>2</sub>O . . . . . 800 cc.)

25

Introduzcanse juntas las soluciones números 2 y 3 en la número 1, dedicando 90 segundos a ésta operación, salvo en que la número 3 debe comenzarse a introducir 10 segundos después que la número 2. Agítase ésta mezcla durante 2 minutos a 50º C. y añádase entonces la



183680

MAY. 1948

número 4, dedicando 2 a 3 minutos a ésta adición. Agítase la mezcla durante 1 minuto y añádanse luego 120 granos de gelatina inerte. Agítase durante 15 minutos a 50º C. déjese asentar, desmenúcese y lávese la emulsión para libertarla de todo el bromuro soluble. Derrítase entonces y añádase gelatina inerte para llevar la concentración de gelatina hasta aproximadamente 8%. Añádanse luego 7.5 c.c. de solución de KBr N/10.

En la técnica, la fabricación de emulsiones fotográficas se sabe bien que es en extremo difícil, incluso con el máximo cuidado, asegurar que tandas sucesivas de emulsión, hechas del mismo modo, tendrán exactamente las mismas características. Los procedimientos de los ejemplos 1 y 2 dieron emulsiones en las cuales la imagen latente se formó en su mayor parte o enteramente dentro de los granos, y en el revelado en un revelador interno, se obtuvo una imagen limpia y buena; éstas emulsiones son muy adecuadas para su uso en el procedimiento expuesto en la Memoria de la Patente británica número 581.773 y como emulsiones del tipo I para su uso en la número 581.772. El procedimiento del ejemplo III dió una emulsión que cuando se sometió a exposición a la luz blanca y se reveló en un revelador de superficie ordinario (por ejemplo, revelador Kodak, fórmula D. 19b) dió una fuerte imagen limpia de buena gradación; tenía una pequeña sensibilidad a menos azul; la imagen interna (exposición a la luz blanca o menos azul) resultó ser limpia



1 8 3 6 8 0

y de buena gradación y de una intensidad equivalente a  
unas 10 veces la sensibilidad de cuando se reveló con un  
revelador de superficie. El procedimiento del ejemplo IV  
dió una emulsión que, cuando se ensayó como se acaba de  
5 indicar para el ejemplo III, mostró que la sensibilidad  
interna era menor que la sensibilidad superficial y si se  
reveló solamente la imagen latente interna o solo la su-  
perficial, se obtuvo una imagen de buena gradación pero  
sobre un fondo algo velado.

10 Al hacer emulsión según el presente invento en  
las cuales se forma primero AgCl debe notarse que si en  
la primera precipitación algo de KCl es sustituido, por  
ejemplo, por KBr de modo que los granos formados en pri-  
mer lugar no son totalmente de AgCl, sino que en parte  
15 son de AgBr, resulta usualmente una pérdida de sensibili-  
dad interna, si no es importante alguna pérdida de sensi-  
bilidad interna, pero no se desea una pérdida demasiado  
grande, entonces es aconsejable que los granos formados en  
primer lugar consistan, al menos, en 50% de AgCl (pero,  
20 con preferencia, al menos en 70%) en proporciones molecu-  
lares ya que hay un aumento desproporcionado en la propor-  
ción de la pérdida a medida que el AgCl desciende desde  
aproximadamente 50% a cero. Al mismo tiempo existe igual-  
mente por lo común un descenso de gamma obtenido en reve-  
25 ladores "internos" cuando el álcali usado es un álcali  
debil, por ejemplo  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , es decir, en ausencia de álcali  
caústico, por ejemplo, el revelador de la fórmula 2 (b) en



1948

183680

la Memoria de la Patente británica 581.772. En otros términos, para obtener la mejor velocidad y gamma en esta clase de revelador, debe existir poco o nada de AgBr o AgI (o de ambos) en los granos tal como se forman primeramente. Si el AgCl está por debajo de 30% aproximadamente, la emulsión obtenida es bastante deficiente.

5 Esto solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña con fecha 13 de Mayo de 1.947, bajo el número 12.934/47, se acoge a los beneficios del artículo 10 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente Patente de Invención por VEINTE años en España son los siguientes:

15 1.- El método de hacer una emulsión fotográfica sensible de haluro de plata, que comprende formar primero en ausencia de amoníaco y en una o mas etapas granos de sal de plata que consisten al menos parcialmente en una sal de plata que es mas soluble en agua que el bromuro de plata, convertir luego el conjunto de dichos granos en bromuro o yodobromuro de plata y, si el 20 contenido en yoduro de plata de la emulsión es menor de 6% calculado sobre el haluro de plata total, tratar tales



1 8 3 6 8 0

5 granos con un compuesto de yodo para llevar el contenido de yoduro de plata hasta, al menos, 6%, con maduración, preferentemente en ausencia de amoniacó, o sin maduración, y expulsar luego por lavado algunas de las sales solubles o expulsar por lavado el total de las sales solubles, seguido por adición de sales solubles tales como cloruro o bromuro solubles.

10 2.- El método según se reivindica en el punto 1, en el cual los granos de sal de plata se forman y dispersan en un aglutinante coloide que no contiene sensibilizadores a base de azufre o que contiene poco de los mismos.

3.- El método según se reivindica en el punto 2, en el cual el aglutinante coloide es gelatina.

15 4.- El método según se reivindica en el punto 2, en el cual el aglutinante coloide es un derivado celulósico o una resina.

20 5.- El método según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual los granos de sal de plata formados en primer lugar contienen una proporción molecular de al menos 70% de  $\text{AgCl}$ , o no mas de 30% de  $\text{AgBr}$  mas  $\text{AgI}$ .

25 6.- El método según se reivindica en los puntos 1 a 4, en el cual los granos de sal de plata formados en primer lugar contienen una proporción molecular de al menos 50% de  $\text{AgCl}$ , o no mas de 50% de  $\text{AgBr}$  mas  $\text{AgI}$ .

7.- El método según se reivindica en los puntos



1948

183680

los puntos 1 a 4, en el cual los granos de sal de plata formados en primer lugar contienen una proporción molecular de al menos 30% de  $\text{AgCl}$  o no mas de 70% de  $\text{AgBr}$  mas  $\text{AgI}$ .

5                    8.- El método según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual la emulsión acabada contiene 0.03 a 0.3 gr. de  $\text{KBr}$  por litro o su equivalente.

9.- Un método de hacer una emulsión fotográfica sensible de haluro de plata.

10                    Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de doce páginas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid:

12 MAY. 1948

P. A.

Alberto de Elizaburu  
For Podet