

1 8 3 7 9 9

P. 6769.-

nº 44/JMS/KH.-Kodak Limited
British 13832/47.-



1948

21 MAY. 1948

1 8 3 7 9 9

1 8 3 7 9 9

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA IMAGEN FOTOGRA-
FICA DE INVERSION".

- 0 -

Este invento se refiere a procesos fotográ-
ficos, especialmente a los denominados procesos de inversión,
y a materiales para los mismos.

En la Memoria de la Patente nº 181.507 hemos



descrito y reivindicado el método de producir una imagen
 fotográfica invertida, que comprende exponer a un objeto o ima-
 gen una capa sensible que comprende una emulsión de sal de plata
 del tipo allí definido, luego, sin revelar la imagen latente así
 formada hasta una imagen visible, tratar la emulsión para hacer-
 la capaz de formar imagen latente superficial y someterla entonces
 directamente (es decir, no mediante una imagen negativa o positi-
 va) a una exposición de intensidad y tiempo suficientes para hacer
 que se desarrolle una imagen invertida tratándola en un revelador
 que desarrolle imágenes superficiales latentes, pero que no desarro-
 lle, o que desarrolle solo ligeramente la imagen latente interna
 primeramente formada. El tipo de emulsión a que se hace referen-
 cia es uno que, al exponerla durante un tiempo fijo entre una cen-
 tesima y un segundo a una intensidad de luz justamente insuficien-
 te para dar la densidad máxima posible cuando se revele en un reve-
 lador de tipo interno, de una densidad, cuando es revelada de es-
 te modo, al menos de cinco veces la densidad obtenida cuando es ex-
 puesta en las mismas condiciones de tiempo e intensidad y revelada
 en un revelador superficial.

Hemos comprobado ahora, y esto constituye el
 objeto del presente invento, que la segunda etapa de exposi-
 ción puede evitarse sustituyéndola con otros tratamientos de
 velado de una clase especial, que pueden combinarse con otras
 etapas del procedimiento reduciendo así el número de operacio-
 nes prácticas dando como resultado una mayor sencillez y
 facilidad de operación. Muchos tratamientos químicos de velado
 que se han usado previamente para velar emulsiones sensibles
 de sal de plata, producen velo por formación de velo latente
 superficial revelable, en algunos casos, probablemente por
 formación de núcleos superficiales, siendo ejemplos los com-
 puestos que poseen átomos de azufre lábil; también se sabe

183799

 MALA REPRODUCCION
 POR DEFECTO DEL ORIGINAL



1 8 3 7 9 9

que algunos compuestos que no contengan azufre lábil velarán emulsiones sensibles de haluro de plata. Sin embargo, los mencionados agentes no son en general operativos en el presente invento.

5 En la forma preferida del invento la emulsión se expone y luego se trata meramente sin ulterior exposición en un solo baño que forma imagen latente sobre los granos de la emulsión que estaban sin exponer y que revela también la imagen latente invertida así formada.

10 Los tratamientos de velado empleados en el presente invento son aquéllos que son capaces de determinar no solamente velo superficial, sino de causar también una intensificación de la imagen latente interna, o aquéllos capaces de producir velo interno, o capaces de determinar ambos
15 efectos. Cuando se ensaya un tratamiento de velado en cuanto a su capacidad para determinar la intensificación de una imagen latente interna, a una porción de la emulsión se le debe dar una exposición de cuña escalonada de una corta duración tal como de 1/100 de segundo, en una escala de intensidades
20 para dar un campo de bajas densidades si la imagen interna así producida se revela, dándole luego el tratamiento de velado a una porción de ensayo de la emulsión expuesta, pero, desde luego, no revelada, y lavando a plena agua; tratar luego esta porción de ensayo y también una porción de control que no haya
25 sufrido el tratamiento de velado con un baño de un disolvente para la plata, tal como bicromato acidificado, de modo que se expulsen por disolución cualesquiera núcleos superficiales revelables, lavar y someter ambas porciones a un revelador



183799

Una ventaja del presente invento sobre todos los procesos de inversión anteriores, al menos sobre los que dan imágenes fotográficas suficientemente buenas para ser de valor comercial efectivo, es la de que la sensibilidad con relación a la exposición es del mismo orden que para procesos negativos ordinarios (ya que el presente procedimiento no depende de la "solarización" que requiere exposición excesiva), conjugada con una extrema sencillez en el tratamiento.

En la Memoria a que arriba se ha hecho referencia, dimos ejemplos de emulsiones del tipo allí definido. Lo mejor es no someter la emulsión a tratamiento de digestión, o, si se digiere, entonces la digestión debe realizarse sin el empleo de sensibilizadores de azufre. Otro ejemplo del tipo de emulsión y que da resultados especialmente buenos se cita en nuestra solicitud de patente española número 183.680.

Para realizar el invento sólo se precisa exponer la emulsión a un objeto o imagen en la forma usual, luego, sin ulterior exposición a la luz, tratar la emulsión para hacerla capaz de formar imagen latente superficial, y someterla al tratamiento de velado y revelar la imagen invertida. El tratamiento de velado que puede emplearse según el presente invento puede realizarse simultáneamente con el tratamiento de revelado final. En la forma preferida del invento, el tratamiento para hacer la emulsión capaz de formar imagen latente superficial y el tratamiento de velado y el revelado de inversión se llevan a cabo todos simultáneamente.

En una forma muy simple del invento, la emulsión se expone meramente al objeto o imagen y luego, sin ulte-



1948

1 83 799

rior exposición a la luz, se trata con un solo baño que forma imagen latente sobre los granos de emulsión que estaban sin exponer y revela la imagen latente invertida así formada. Un baño único adecuado que puede usarse es un revelador superficial empleado en condiciones que produzcan velo aéreo. Los 5 reveladores de este tipo son bien conocidos y pueden comprender un revelador de hidroquinona en el cual el ion libre de sulfito es de concentración bastante baja. Reveladores de esta clase han sido descritos por Dundon y Crabtree en "American Photography" 10 1924, Vol. 18, pág. 742.

Como se sabe bien, el velo aéreo puede ser producido dejando que el aire se ponga en contacto con la superficie de la emulsión durante el revelado, como cuando una placa 15 fotográfica es inclinada en una cubeta que contiene una cantidad insuficiente de revelador para cubrir debidamente la emulsión; el grado de velo aéreo puede incrementarse haciendo burbujear aire a través de tal revelador de modo que el aire se ponga bien en contacto con la superficie de la emulsión. Un ejemplo de solución reveladora que puede emplearse es:

20	Hidroquinona.	22.5 gr.
	Sulfito sódico anhidro.	25 "
	Paraformaldehído.	7.5 "
	Metabisulfito potásico.	2.6 "
	Acido bórico crist.	7.5 "
25	Bromuro potásico.	1.6 "
	Agua, para hacer.	1 litro.

En el uso se hace burbujear aire a través de este revelador de modo que se ponga en contacto con la emulsión durante el revelado.



1 8 3 7 9 9

5 Cuando se usa un revelador de esta clase, el proceso es de una sencillez extrema puesto que solo es necesario exponer la emulsión a un objeto o imagen en la forma usual y tratarla luego en un revelador de velo aéreo momento en que se desarrollará la imagen de inversión.

Algunos colorantes sensibilizadores y sales cuaternarias, cuando se incorporan a las emulsiones de haluro de plata de este tipo, producen a menudo una mejora en la densidad de la imagen invertida cualquiera que sea el color de la luz de exposición, siendo ejemplos:

10 cloruro de 3:3'-dietil-9-metil-4:5:4':5'-dibenzotiacarbocianina y yoduro de benzotiazol. Otros ejemplos son:

bromuro de 2:2'-dietil-8-metil-3:4:3':4'-dibenzotiacarbocianina (Véase Patente británica nº 378.870, Ejemplo 1).

15 5-(2-etil-1-benzoxazilideno etilideno)-3-etil rodanina (Véase Patente británica nº 450.958, Ejemplo 13).

yoduro de 3:3'-dietil-4:4'-dimetil tiazolcianina (Patente británica, nº 504.821).

20 hidróxido de anhidro-3:3'-di- β -carboxietil-9-etiltiacarbocianina (Véase solicitud británica, nº 5492/48, norteamericana, nº 730.564).

yoduro de 6'-metil-2:1'-dietil-3:4-benzotia-4-cianina (Véase Patente británica nº 380.140).

25 3-etil 5-(2-etil-1-benzoxazilideno-etilideno)-1-fenil-2-tiohidantoina.

La concentración del colorante usado en la emulsión puede ser menor, igual o mayor que la comúnmente usada para fines de sensibilización.



1 8 3 7 9 9

21 MAR 1960

La tendencia de un revelador a producir velo "aéreo" puede incrementarse o acelerarse añadiendo agentes oxidantes, tales como peróxido de hidrógeno y ciertos colorantes tales como azul de metileno a un revelador de esta clase.

5 También hemos comprobado que algunos compuestos, muchos de los cuales pueden usarse en fotografía como "anti-velos", son útiles en el presente invento, particularmente por adición a reveladores de velado aéreo para aumentar la acción veladora, aunque en muchos casos actúan usualmente
10 como anti-velos en las regiones más expuestas en la primera exposición. Ejemplos de tales compuestos son:

	<u>Compuesto</u>	<u>Cantidad por litro de revelador</u>
	Benzotriazol	0.4 gr.
	Metil benzotriazol	0.05-0.2 gr.
15	Etil benzotriazol	0.05-0.1 gr.
	1-etil oxindol	0.10 gr.
	5-nitroindazol	0.05-0.1 gr.
	6-nitrobenzimidazol	0.05-0.1 gr.
	Histidina	0.10-0.2 gr.
20	Etil benzoxazol	0.10 gr.
	N-etil pirrol	0.1-0.2 gr.
	2,5-dimetilpirrol	0.05-0.2 gr.
	2,4-dimetil-5-carbetoxipirrol	0.05-0.2 gr.
	2,3-dimetil quinoxalina	0.05-0.4 gr.
25	2-tio-2,4(3,5)-tiazoldiona	0.05-0.20 gr.
	2,4,6-trisopropilamino-S-triazina(S-simétrica)	0.1-0.2 gr.
	2,4-dimetilamino-6-cloro-S-triazina	0.1-0.2 gr.
	2,4-di-(β -metoxietilamino)-6-cloro-S-triazina	0.2 gr.



1 8 3 7 9 9

- 2,4,6-tri-n-butilamino-S-triazina 0.2 gr.
- 1-carboximetil-3-fenil-2-tiohidantoína 0.1-0.5 gr.
- 1,4-difenil-3-anilino-5-fenilimino-1,2,4-triazolina 0.05-0.5 gr.

Las cantidades dadas en esta lista en gramos dan una indicación de las cantidades que pueden ser empleadas utilmente a menudo con soluciones reveladoras de concentración media. Cantidades mayores dan a menudo resultados escasos o no satisfactorios. La adición de estos compuestos a un revelador de velo aéreo usado en el presente invento da usualmente un aumento en la densidad máxima o una disminución de la densidad mínima, o ambas cosas, incrementando de este modo el campo de densidades que pueden obtenerse. Dos ejemplos de fórmulas de revelador que contienen los mencionados anti-velos son:

- 15 Hidroquinona. 22.5 gr.
- Sulfito sódico anhidro. 27 "
- p-Formaldehido. 7.5 "
- Metasulfito potásico. 2.6 "
- Acido bórico crist. 7.5 "
- 20 Bromuro potásico. 1.6 "
- Benzotriazol. 0.4 "
- Agua, para hacer. 1 litro

- Hidroquinona. 10 gr.
- Sulfito sódico anhidro. 14 "
- 25 p-Formaldehido. 4 "
- Carbonato sódico anhidro. 25 "
- Metilbenzotriazol 0.1 "
- Agua, para hacer. 1 litro

21



1 8 3 7 9 9

Si a dichos reveladores, con el fin de aumentar el pH para disminuir la duración del revelado, se les añade más álcali, por ejemplo, hidróxido o carbonato sódicos, solo puede dar como resultado una disminución de las densidades máximas y un aumento de la densidad mínima; esta tendencia puede vencerse o reducirse a menudo, incorporando al revelador una pequeña cantidad (usualmente como 0.12 a 0.5 gr. por litro) de p-fenilendiamina o de sulfato de N-metil-p-amino-fenol o hidroxihidroquinona o acetato de hidroxihidroquinona. Un ejemplo de esta clase de solución reveladora es el siguiente:

	Hidroquinona.	30	gr.
	Sulfato de monometil p-amino-fenol.	0.25	"
	Sulfito sódico anhidro.	47	"
	Paraformaldehido.	12.5	"
15	Hidróxido sódico.	6	"
	Benzotriazol.	2.5	"
	Agua, para hacer.	1	litro

Los reveladores de esta clase es mejor usarlos lo antes posible después de su preparación, porque el paraformaldehido tiende a reaccionar con los diamino fenílicos y los aminofenoles para formar bases de Schiff.

Otra clase de reveladores que pueden usarse para producir la imagen invertida en el presente invento son los reveladores de copulación de color, que contienen un copulador de color de metileno activo. En estos reveladores en color la concentración de los iones de sulfito libres debe mantenerse suficientemente baja para evitar una acción disolvente perjudicial sobre el haluro de plata y sobre los pro-



1 8 3 7 9 9

21 MAR 1948

el sulfato de dimetil-p-fenilendiamina, el hidrocioruro de 2-amino-5-etilamino tolueno (Véase también la Patente norteamericana nº 2.193.015) y los p-aminofenoles.

Un ejemplo de una solución reveladora de copulacion de color, que puede emplearse, es:

	Hidrocioruro de 2-amino-5-dietyl-amino-tolueno. . .	3 gr.
	Sulfito sódico anhidro.	5 "
	Carbonato sódico anhidro.20 "
	Hidróxido sódico.	1 "
10	2:5-dicloro-acetoacetanilida.	3 "
	Agua, para hacer.	1 litro

Con este revelador se obtiene una imagen de inversión en plata y colorante amarillo; la plata puede eliminarse con ferricianuro e hiposulfito en la forma usual, dejando solo la imagen de colorante.

Algunos tratamientos de velado pueden aplicarse como operación separada anterior al revelado si esta operación extra no se estima inconveniente. Por ejemplo, una forma de hacer esto es la de dar un corto tratamiento, por ejemplo de 15 a 30 segundos, en cualquiera de los reveladores mencionados arriba para revelado de inversión, seguido por tratamiento con un revelador de superficie más activo; este método tiene la ventaja de que el tiempo total de tratamiento se reduce. Así, si para el proceso de tratamiento único se emplea un revelador de velo aéreo que requiere unos 6 minutos a 21°C, para dar una buena densidad en la imagen invertida, entonces el tiempo requerido en el proceso de dos tratamientos puede ser de unos 30 a 40 segundos en tal revelador, seguido



1 8 3 7 9 9

por unos 1 1/2 minutos en un revelador de superficie ordinaria para dar aproximadamente la misma densidad que antes.

Un ejemplo de un revelador de superficie para este fin es:

	Hidroquinona.	45 gr.
5	Sulfito sódico anhidro.	85.1 "
	Hidróxido sódico.	37.5 "
	Bromuro potásico.	30 "
	Agua, para hacer.	1 litro

En el procedimiento de los tratamientos, no es necesario usualmente que el primer tratamiento produzca una imagen visible, por ejemplo, el primer tratamiento puede ser con un revelador de color de la clase arriba indicada durante un tiempo insuficiente para producir una imagen de colorante, y la imagen invertida puede desarrollarse luego con otro revelador de color para dar el color deseado. Este método puede ampliarse a la producción de registros coloreados por separación de colores, por ejemplo, para procesos en dos o tres colores, revelándose cada emulsión con un revelador de color apropiado para dar el color requerido. Sin embargo, los copuladores de color pueden ser incorporados a emulsiones, por ejemplo, se puede usar un material hecho de tres emulsiones diferencialmente sensibilizadas al color y que contienen respectivamente los copuladores para producir imágenes de colorante amarillo, magenta y cian que, en el revelado, dan tres imágenes de inversión coloreadas.

En algunos casos puede incorporarse al material sensible un agente de velado. El sulfato de cobre incorporado en el revelador o en la emulsión puede usarse para producir o

28



1 8 3 7 9 9

reforzar la producción de velo aéreo. El yoduro de plata o el yoduro de potasio en las emulsiones tienden a veces a aumentar la susceptibilidad al velo.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 22 de mayo de 1947, bajo el número 13652/47 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- O - N O T A - O -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTIS años, son los siguientes:

12. - El método de producir una imagen fotográfica invertida que comprende exponer a un objeto o imagen una capa de emulsión sensible de sal de plata del tipo que da imagen latente principalmente dentro de los granos, y luego, sin ulterior exposición a la luz tratar la emulsión para hacerla capaz de formar imagen latente superficial y simultánea o subsiguientemente someterla a un tratamiento de velado que responda a los ensayos que se han indicado en esta memoria (es decir, que muestren que es capaz de producir no solamente velo superficial latente, sino también capaz de producir intensificación de la imagen interna latente o del velo interno latente, o de ambos) de otro modo que por exposición a la luz y simultánea o subsiguientemente, revelar una imagen invertida.

28



183799

2^a. - El método de producir una imagen fotográfica invertida, que comprende exponer a un objeto o imagen una capa de emulsión sensible de sal de plata del tipo que, al exponerla durante un tiempo fijo entre una centésima y un segundo a una intensidad de luz justamente insuficiente para dar la densidad máxima posible cuando se revele en un revelador de tipo interno, de una densidad, cuando es revelada de este modo, al menos de cinco veces la densidad obtenida cuando es expuesta en las mismas condiciones de tiempo e intensidad y revelada en un revelador superficial, y luego, después de tal exposición (sin ulterior exposición a la luz) tratarla en un solo baño que forma imagen latente sobre los granos de emulsión que quedaron sin exponer y que revela también la imagen latente invertida así formada.

3^a. - El método de producir una imagen fotográfica invertida que comprende exponer a un objeto o imagen una capa de emulsión sensible de sal de plata del tipo que, al exponerla durante un tiempo fijo entre una centésima y un segundo a una intensidad de luz justamente insuficiente para dar la densidad máxima posible cuando se revele en un revelador de tipo interno, de una densidad, cuando es revelada de este modo, al menos de cinco veces la densidad obtenida cuando es expuesta en las mismas condiciones de tiempo e intensidad y revelada en un revelador superficial y luego, después de tal exposición (sin ulterior exposición a la luz) revelar en condiciones que produzcan velo aéreo.

4^a. - El método según se reivindica en el punto 3^a, en el cual el revelado en condiciones que produzcan velo



183799

aéreo se realiza en presencia de cualquiera de los compuestos heterocíclicos anulares nitrogenados mencionados en esta memoria.

5 5*. - El método de producir una imagen fotogrática invertida que comprende exponer a un objeto o imagen una capa de emulsión sensible de sal de plata del tipo que al exponerla durante un tiempo fijo entre una centésima y un segundo a una intensidad de luz justamente insuficiente para dar la densidad máxima posible cuando se revele en un revelador de tipo interno, da una densidad, cuando es revelada de este modo, 10 al menos de cinco veces la densidad obtenida cuando es expuesta en las mismas condiciones de tiempo e intensidad y revelada en un revelador superficial, y luego, después de tal exposición (sin ulterior exposición a la luz) revelarla en un revelador 15 de copulación de color fuertemente alcalino que contiene un agente revelador aromático primario y un copulador del color del tipo de metileno activo.

6*. - El método según se reivindica en el punto 5*, en el cual el copulador de color es una acetoacetanilida.

20 7*. - El método según se reivindica en los puntos anteriores, en una modificación en la cual el revelado es de duración tan corta que se produce poca imagen invertida visible, o no se produce ninguna, y luego se continúa el revelado en un revelador de superficie más activo.

25 8*. - El método según se reivindica en los puntos 5^o o 6^o, en el cual se producen una imagen de plata invertida y una imagen de colorante invertida y se elimina la plata dejando la imagen de colorante invertida.



949 183799

94. - Un procedimiento para la obtención de una imagen fotográfica de inversión.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

5 Esta memoria consta de diecisiete hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 28 FEB. 1949

E. S.
Alberto de la Torre
Por *[Signature]*