

P - 13.717

15/17/27/264

224014

73 SEP. 1955

224014



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCIÓN

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de PHOTO-CHEMICAL COMPANY LIMITED, entidad británica, establecida en Film House, Wardour Street, Londres, Inglaterra, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE MATERIAL FOTOGRAFICO SENSIBILIZADO MONOPAQUETE".

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

Este invento se refiere a mejoras introducidas en los materiales fotográficos sensibilizados para color y, más particular, pero no exclusivamente, se refiere a la producción de película del tipo de in-



224014

versión para colores. Los materiales sensibilizados de este tipo a que se refiere el invento son los materiales denominados "monopaquete", en los que el material está recubierto con cierto número de emulsiones separadas y el vocablo "monopaquete", según se aplica a material fotográfico sensibilizado en esta solicitud, pretende designar material fotográfico sensibilizado para tricromía con una pluralidad de capas de emulsión.

5  
10  
15  
20  
25

En la película monopaquete para inversión, la imagen positiva final en colores es una imagen residual que queda después del revelado y de la supresión de la imagen primaria negativa en plata. Dependiendo así la imagen en colores del carácter correcto de la densidad y contraste de la imagen primaria formado al exponer, la relación entre exposición e intensidad de la luz que sirvió para hacer la fotografía, es decir, la velocidad de la película como artículo de fabricación, debe ser conocida y, además, sustancialmente constante. Además de la constancia de la velocidad general, la película debe también estar equilibrada para el color si la imagen positiva, además de ser correcta en densidad y contraste generales, ha de ser correcta también en la reproducción de los colores, es decir, que las velocidades y contrastes de cada uno de los tres recubrimientos selectivos del color de que se compone el recubrimiento total, deben poseer una relación pre-determinada sustancialmente constante unas con respecto



224014

a otras. Sin embargo, es inherente en la preparación de emulsiones fotosensibles que ocurran variaciones de velocidad que escapan del alcance del control de precisión de modo que para mantener la constancia tanto en la velocidad general como en las velocidades relativas de los recubrimientos individuales, resulta necesaria una gradación o selección de la producción comercial.

5  
10  
15  
20  
La obtención del deseado equilibrio entre las velocidades de los colores componentes separados es también una ventaja en la producción de material positivo o negativo monopaquete; en el caso de material negativo, el problema no es tan importante ya que cualquier desequilibrio en la negativa, si se desea, puede ser compensado por modificación conveniente de la luz copiadora. Debe señalarse que, en general, no es deseable corregir las velocidades relativas de las emulsiones de color de modo que todas tengan la misma velocidad, requiriéndose usualmente que las velocidades de las emulsiones tengan una relación predeterminada entre sí.

25  
Cuando se ha logrado esta relación predeterminada, las emulsiones de color pueden considerarse "equilibradas". La relación requerida entre las velocidades de emulsión varía mucho desde un tipo o marca de material fotográfico a otros, y la relación se establece en general por cada fabricante de acuerdo con las características que desea para su película y de acuerdo con los materiales



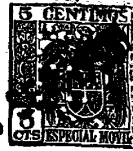
224014

usados y el método de fabricación; por consiguiente, es imposible dar cifras "típicas" para la relación entre las velocidades de emulsión.

5 en la producción de material sensibilizado monopaquete, se encuentra en general que el fracaso en la calidad se origina por los recubrimientos sensibles al verde y al azul, que tienen velocidades excesivas. Como la velocidad de la emulsión no puede cambiarse después del recubrimiento, la necesaria reducción en velocidad de la emulsión o emulsiones más rápidas puede obtenerse 10 controlando la naturaleza de la luz con la cual se hace la exposición, por ejemplo, por el uso de un filtro o filtros adecuados. Así, por ejemplo, si el recubrimiento sensible al verde es de gran velocidad, el empleo de un 15 filtro magenta para absorber algo de luz verde durante la exposición tendrá el efecto de reducir la velocidad. Será evidente, sin embargo, que, particularmente con película de inversión, el empleo de filtros durante la obtención de una exposición es molesto y, de hecho, como 20 las velocidades relativas de las tres emulsiones de color pueden variar entre diferentes tandas de película, habrán de usarse diferentes filtros cuando se hagan exposiciones con tandas diferentes.

25 Un objeto de este invento es el de crear material sensibilizado monopaquete mejorado, en particular película de inversión, en el cual puede reducirse el inconveniente antes citado.

224014



En términos generales, encontramos que podemos obtener cualquier equilibrio deseado de velocidades aplicando al material monopacote una capa o emulsión de filtro que consiste en un sol de plata coloidal como luego se describe. En general, esta emulsión de filtro se depositará sobre el material sensible después de que han sido aplicadas las tres emulsiones de color.

Es bien sabido que un sol de plata dispersado en gelatina, dextrina o similares, en condiciones que dan un tamaño mínimo de partículas, es amarillo. Al aumentar el tamaño de partículas, el color de la dispersión cambia a naranja, luego a rojo rosa y, finalmente, con el máximo tamaño de partículas, a azul. Este aumento en el tamaño de partículas puede ser provocado añadiendo una solución de una sal de plata a la dispersión y reduciéndola, in situ, por ejemplo, con hidroquinona. Hemos encontrado que el color de la dispersión final depende para todos los fines prácticos solamente de la concentración del sol de plata. Por ejemplo, si se toma una dispersión de sol de plata que contiene 0,00006 moles por litro, la dispersión compuesta obtenida de él es rojo rosa. A una concentración de 0,000045 moles de sol de plata por litro, el color es púrpura y con el sol de plata a una concentración de 0,00003 moles por litro, el color del sol compuesto es azul. Encontramos que la cantidad de sal de plata soluble añadida a la dispersión del sol de plata amarillo original es de tamaño mínimo de partículas, cuya



224014

5 sal se reduce luego, controla la densidad del color de la dispersión final, más bien que el propio color que, como hemos dicho, es establecido principalmente por la concentración del sol original tomado para el aumento del tamaño de partículas.

10 Así, de este modo, podemos hacer un sol de plata que tenga en mayor o menor medida cualesquiera características deseadas de absorción, dentro de ciertos límites, es decir, cualquier absorción de color deseada y cualquier grado deseado de absorción.

15 Un sol de plata preparado reduciendo una sal de plata en presencia de un sol de plata amarillo (es decir, uno con tamaño mínimo de partículas) se denomina en lo que sigue sol de plata "compuesto". El sol amarillo original puede prepararse de cualquier modo deseado, por ejemplo, como se describe en la parte a) del Ejemplo que damos.

20 Será evidente que es ventajoso para este invento que la plata coloidal en la emulsión de filtro del invento pueda ser eliminada por blanqueo en el tratamiento.

25 Por tanto, el invento comprende material fotográfico sensibilizado monopaquete, particularmente película de inversión, del cual por lo menos dos de las emulsiones de color muestran desequilibrio en las velocidades relativas, teniendo dicho material una emulsión de plata coloidal, estando elegidos el color y la densidad de



224014

dicha emulsión y estando dispuesta de modo que en esencia se corrija el desequilibrio en las velocidades relativas de las diferentes emulsiones de color.

5 Con preferencia, la emulsión de plata coloidal está dispuesta encima de las tres emulsiones de color.

Según una característica del invento, creamos un procedimiento para la producción de material fotográfico sensibilizado monopaquete que comprende recubrir  
10 un material monopaquete, del cual por lo menos dos de las emulsiones de color muestran desequilibrio en las velocidades relativas, con una emulsión de plata coloidal, estando el color y la densidad de dicha emulsión elegidos de modo que en esencia se corrija el desequilibrio entre las  
15 velocidades relativas de dichas emulsiones de color.

En el método preferido de acuerdo con el invento, la emulsión de plata coloidal empleada es un sol compuesto como definimos.

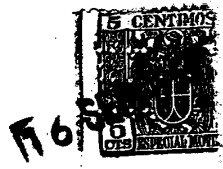
La expresión "emulsión de plata coloidal"  
20 se emplea en esta Memoria para designar un sol de plata coloidal que es tal que pueda aplicarse a material monopaquete para formar sobre él una capa de filtro. En general, la emulsión tendrá la forma de una dispersión de plata coloidal acuosa en un coloide fotográfico, es decir, un coloide protector que se sabe que es fotográfico  
25 y utilizable en la preparación de emulsiones fotosensibles.



224014

Por tanto, en la aplicación del procedimiento de acuerdo con el invento a la producción de, por ejemplo, película de inversión, determinamos las velocidades relativas de las emulsiones de color, por ejemplo, de las emulsiones de copulación del cian, magenta y amarillo, en el material sensible a corregir, y calculamos luego la reducción de intensidad de la luz verde y azul requerida para dar exposiciones equilibradas en las tres emulsiones. seleccionamos entonces un sol amarillo de plata de tamaño mínimo de partículas cuya concentración sea tal que un sol compuesto preparado de él tenga una absorción espectral que corresponda a la reducción requerida en intensidad, preparamos el sol de plata coloidal del sol de plata amarillo seleccionado en la forma descrita y lo depositamos sobre el material sensible.

Aún cuando es cierto que hay una relación estricta entre el color del sol de plata compuesto preparado como hemos descrito y la concentración del sol amarillo del cual se obtiene el sol compuesto, esta relación dependerá de cierto número de factores, tales como la naturaleza del coloide fotográfico, por ejemplo, gelatina y dextrina, en el cual se dispersa el sol de plata. Por consiguiente, es necesario determinar empíricamente la relación entre el color del sol de plata compuesto y la concentración del sol inicial para cualquier familia de condiciones dada, antes de poder seleccionar el sol de plata amarillo apropiado de tamaño mínimo de partículas para su uso en la corrección de cualquier material sensi-



224014

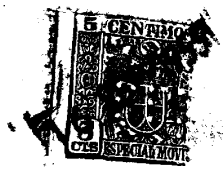
bilizado particular usando las condiciones citadas para su conversión en un sol compuesto.

5 A modo de ejemplo solamente, presentamos en el dibujo adjunto relaciones típicas entre el color, es decir, la longitud de onda de la luz transmitida, de un sol de plata compuesto y la concentración del sol de plata amarillo del cual se prepara, mostrando en dicho dibujo la figura única curvas obtenidas trazando la transmisión porcentual  $\left( \frac{\text{intensidad transmitida}}{\text{intensidad incidente}} \times 100 \right)$  en función de la longitud de onda de la luz incidente para cuatro  
10 soles compuestos. Las curvas están rotuladas con A, B, C y D y el sol compuesto al cual se refiere cada una de estas curvas se preparó de los soles amarillos originales que tenían las siguientes concentraciones de plata:

- 15 Curva A -  $9 \times 10^{-5}$  moles por litro.
- Curva B -  $6 \times 10^{-5}$  moles por litro.
- Curva C -  $4,5 \times 10^{-5}$  moles por litro.
- Curva D -  $3 \times 10^{-5}$  moles por litro.

20 En cada caso, el sol compuesto se preparó a partir de un sol de plata amarillo con una de las citadas concentraciones por el método descrito en la parte b) del siguiente ejemplo.

25 Como hemos dicho antes, la densidad del sol compuesto depende en esencia de la concentración de sal de plata añadida al sol amarillo original. La densidad de la emulsión de plata coloidal, por supuesto, será



224014

también una función de su espesor y por tanto cualquier densidad deseada puede ser obtenida por elección conveniente de la densidad inherente (determinada por la concentración de sal de plata añadida usada en la preparación del sol compuesto) y el espesor de la emulsión de plata coloidal aplicada. En general, preferimos usar un sol compuesto cuya densidad inherente sea tal que una capa de emulsión del mínimo espesor dé la corrección deseada, ya que los recubrimientos más gruesos que lo normal conducen a complicaciones en el secado, manejo y tratamiento. Un espesor conveniente para la emulsión de plata coloidal es, por ejemplo, de 5 m  $\mu$ .

Describiremos ahora a modo de ejemplo solamente un método general por el cual la corrección a aplicar puede ser determinada y aplicada la corrección.

Por experimentos anteriores, establecemos que variando la dilución del sol de plata amarillo con el que comenzamos, podemos "componer" soles de plata que tienen "diferencias Scheiner" variables entre la velocidad al verde y la velocidad al azul. Por tanto, podemos producir un sol de plata "compuesto" con cualquier "diferencia Scheiner" deseada entre la velocidad al verde y al azul. Para determinar estas diferencias Scheiner, recubrimos con el sol compuesto una base de película a un espesor, por ejemplo, de 5 m  $\mu$ , y copiamos a través de cuñas tricolores escalonadas sobre película pancromática de blanco y negro. Las imágenes copiadas de las cuñas



224014

escalonadas muestran las diferencias Scheiner. Si, por ejemplo, examinamos un recubrimiento madurado terminado de película de inversión copiándolo a través de cuñas escalonadas tricolores sobre película pancromática de blanco y negro y encontramos que la velocidad bajo la cuña escalonada azul es 3 Scheiner más que bajo la cuña escalonada del verde, al paso que requerimos que sea de 1 Scheiner menos, preparemos un sol de plata "compuesto" comenzando con el sol amarillo original a una dilución conocida por experimentos anteriores, para dar un sol compuesto naranja tal que al depositarlo sobre la película al espesor deseado y copiar a través de filtros tricolores sobre película pancromática, muestre una velocidad bajo la cuña del verde que es 4 Scheiner mayor que la velocidad bajo la cuña del azul. Luego volvemos a colocar el rollo no cortado de película de inversión en la máquina de recubrir y lo recubrimos hasta el espesor predeterminado con sol compuesto hecho con velocidad al verde en exceso de 4 Scheiner y obtenemos una película de inversión corregida a la cual la velocidad al verde es de los Scheiner requeridos mayor que la azul.

A fin de que el invento pueda comprenderse bien, se da el siguiente ejemplo solamente a modo de ilustración:

a) Preparación de sol de tamaño de partículas mínimo.

300 grs. de dextrina se dispersan con agitación en 15 litros de agua durante 10 minutos o más



224014

para obtener dispersión completa. 300 grs. de sosa cáustica se añaden a continuación. La solución se enfría a 15-20°C antes de la adición con agitación, de 225 grs. de nitrato de plata disueltos en 2,25 litros de agua destilada. La solución se mantiene entonces agitada durante 5-6 horas. Se añaden 30 litros de metanol a 15-20°C y después de agitar durante otra hora la mezcla se deja sedimentar durante 1 hora. Los líquidos de agua y metanol se decantan luego y el residuo se dispersa inmediatamente en 5 litros de agua que contiene 45 c.c. de amoníaco 0,88 a 30°C. Tan pronto como está totalmente dispersado, se añaden 24 litros de gelatina inerte al 10% a 30°C y se mezclan a fondo, siendo la concentración de plata en la dispersión final de 0,0015 moles por litro. Después de que se endurece, el producto queda listo para su uso.

b) Preparación de un sol compuesto.

En este ejemplo, tomamos 1000 c.c. de agua destilada a 42°C y les añadimos 60 c.c. de dispersión de sol de plata amarillo a una concentración de 0,0015 moles por litro (preparada como se ha descrito en a) más arriba). A la dispersión resultante en la cual la concentración del sol es ahora de 0,00009 moles por litro, se añaden 50 grs. de gelatina fotográfica y se dispersan a 42°C. Añadimos luego 40 c.c. de nitrato de plata acuoso al 10% seguido por agitación suave con 40 c.c. de una solución alcohólica al 10% de hidroquinona. El color de la dispersión resultante cambia inme-



diatamente a un naranja oscuro que absorbe sustancialmente la totalidad del aspecto hasta 5300 Å. Si en este ejemplo se usan 20 c.c. de solución de nitrato de plata, la densidad de la solución resultante sería reducida aproximadamente a la mitad siendo su color sustancialmente el mismo.

c) Aplicación de una capa de filtro a la película.

Un recubrimiento de material monopaquete fabricado en condiciones que se estiman que dan velocidades relativas de los tres recubrimientos que se aproximan a las requeridas, se deja a un lado sin cortar para madurar. Se cortan luego muestras del rollo, se exponen a través de cuñas escalonadas tricolores y se tratan. Examinando la imagen tratada, observamos diferencias en Scheiner entre los tres recubrimientos al hacer el revelado primario en blanco y negro. Estas diferencias en Scheiner, por ejemplo, muestran que en relación con la velocidad al rojo, tanto el verde como el azul requieren restricción, la primera, por ejemplo, en 3 Scheiner y la última en 1 Scheiner. Preparamos luego un sol compuesto de acuerdo con el citado ejemplo tomando el sol inicial amarillo a una concentración de 0,00005 moles por litro, es decir, a una concentración que por experimentos anteriores se sabe que da diferencias de velocidad relativas en verde y azul de 3 y 1 Scheiner en espesor de recubrimiento normal. Antes de aplicarla como recubrimiento al material, se deposita al espesor



224014

requerido sobre un recorte de muestra del material monopaquete y se ensaya por exposición controlada y tratamiento. Suponiendo que el resultado de este ensayo muestra que las diferencias Scheiner estimadas fueron correctas y que la corrección aplicada es satisfactoria, el rollo no cortado de película monopaquete se vuelve a colocar en el cabezal de recubrimiento y se aplica al espesor requerido el recubrimiento corrector de sol de plata.

10                   Aún cuando el invento ha sido descrito con referencia particular a película de inversión, el problema de asegurar un equilibrio relativo de velocidades entre las diferentes emulsiones de color ocurre también con material monopaquete positivo y negativo aunque no en forma tan aguda. Será evidente para los técnicos, sin embargo, que el presente invento es igualmente aplicable a tal material positivo y negativo, lo mismo que a película de inversión.

20                   Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 17 de Septiembre de 1954, bajo el No. 27006/54, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



224014

224014

- 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 VEINTE años, son los siguientes:

5

1ª. - Mejoras introducidas en la fabricación de material fotográfico sensibilizado monopaquete, del cual por lo menos dos de las emulsiones de color muestran desequilibrio en las velocidades relativas, caracterizadas porque dicho material tiene una emulsión coloidal de plata, eligiéndose el color y densidad de dicha emulsión y disponiéndose de modo que se corrija en esencia el desequilibrio en las velocidades relativas de las diferentes emulsiones de color.

10

15

2ª. - Mejoras según se reivindican en el punto 1, según las cuales dicha emulsión de plata coloidal se dispone encima de las tres emulsiones de color.

20

3ª. - Mejoras según se reivindican en cualquiera de los puntos 1 ó 2, según las cuales dicha emulsión de plata coloidal es un sol de plata compuesto obtenido reduciendo una sal de plata en presencia de un sol de plata amarillo de tamaño mínimo de partículas.



224014

42. - Mejoras según se reivindican en cualquiera de los puntos anteriores, según las cuales dicho material monopaquete es película de inversión.

5 52. - Un procedimiento para la producción de material fotográfico sensibilizado monopaquete, que comprende recubrir un material monopaquete, dos de cuyas emulsiones de color, por lo menos, muestran desequilibrio en las velocidades relativas, con una emulsión de plata coloidal, estando el color y densidad de  
10 dicha emulsión elegidos de modo que en esencia se corrija el desequilibrio entre las velocidades relativas de dichas emulsiones de color.

15 62. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 5, en el cual el material monopaquete tiene tres emulsiones de color y dicha emulsión de plata coloidal se deposita sobre dichas emulsiones.

20 72. - Un procedimiento para la producción de película de inversión monopaquete, que comprende las operaciones de determinar las velocidades de cada emulsión de color de una película de inversión monopaquete, cuyas emulsiones de color muestran desequilibrio en las velocidades relativas, calcular la reducción de velocidades de cualquiera de las emulsiones de color para dar una relación deseada de velocidades entre todas las emulsiones de color y recubrir dicha película  
25 con una emulsión de plata coloidal preparada de modo que su color y densidad sean tales que den dicha reducción.



224014

ción de velocidad calculada.

8º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 5 a 7, en el cual dicha emulsión de plata coloidal es un sol de plata compuesto  
5 obtenido por reducción de una sal de plata en presencia de un sol de plata amarillo de tamaño mínimo de partículas.

9º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 8, en el cual el sol de plata compuesto  
10 se obtiene añadiendo una solución acuosa de sal de plata a una dispersión de sol de plata de tamaño mínimo de partículas, cuyo sol contiene de 0,00009 a 0,00003 moles de plata por litro, y reduciendo la sal de plata in situ a plata.

15 10º. - Mejoras introducidas en la fabricación de material fotográfico sensibilizado monopaquete.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas por una sola cara.

Madrid,

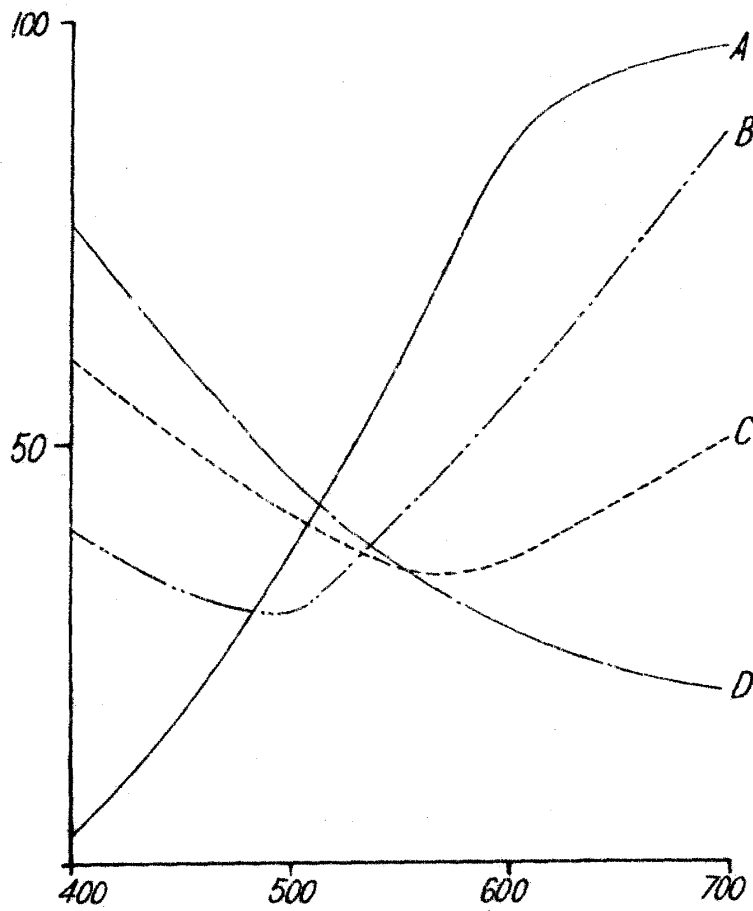
16 SEPT 1955

P. A.

Alberto de Encarna

Por el autor

224014



Alberto de Elabro  
Por Repara