

337055

28 FEB. 1968



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
Irún, 15, Madrid, por:

"UN METODO DE REPRODUCCION FOTOGRAFICA"

=====

Esta invención se relaciona con materiales foto-
gráficos, su preparación y uso. En uno de sus aspectos,
esta invención se relaciona con emulsiones fotográficas para
positivos directos y elementos comprendiendo granos de ha-
5 luro de plata velados y un compuesto que acepta electrones.
En otro de sus aspectos, esta invención se relaciona con
emulsiones fotográficas de haluro de plata para positivos
directos y elementos comprendiendo granos de haluro de pla-
ta velados por reducción y al oro que tienen un diámetro
10 prácticamente uniforme.



16

Es sabido que es posible obtener imágenes positivas directamente con ciertas clases de emulsiones fotográficas de haluro de plata para inversión. Como se mostró en la patente británica 723.019 publicada en Febrero 2 de 1955, una emulsión fotográfica de esta clase es una emulsión fotográfica que comprende un compuesto para atrapamiento de electrones y granos de haluro de plata que son velados con una combinación de un agente reductor y un compuesto al oro o un compuesto de un metal más electropositivo que la plata, como por ejemplo, el paladio o platino. Sin embargo, en el pasado, las emulsiones fotográficas de haluro de plata para positivos directos, comprendiendo granos de haluro de plata velados, especialmente los granos de haluro de plata velados usando una combinación de agentes veladores, como se divulgó en la patente británica 723.019, no han mostrado la alta sensibilidad necesaria para muchas aplicaciones fotográficas. Por lo tanto, es evidente que un medio para aumentar la sensibilidad fotográfica de emulsiones fotográficas de haluro de plata para positivos directos, comprendiendo granos de haluro de plata velados, realzaría considerablemente el arte.

De acuerdo, un objeto de esta invención es proveer emulsiones fotográficas para positivos directos que muestren un aumento de sensibilidad fotográfica.

Otro objeto de esta invención es proveer un medio para obtener emulsiones fotográficas de haluro de plata veladas para positivos directos y elementos que comprendan granos de haluro de plata que tengan un diámetro prácticamente uniforme.

Aún otro objeto de esta invención es proveer un



medio para obtener emulsiones fotográficas de haluro de plata veladas para positivos directos y elementos comprendiendo compuestos para el atrapamiento de electrones, como colorantes de cianina.

5 Todavía otro objeto de esta invención es proveer mejores emulsiones fotográficas de inversión obtenidas combinando un velado por reducción de bajo nivel con un velado al oro de bajo nivel de los granos de haluro de plata fotográfica que tienen un tamaño prácticamente uniforme.

10 Otro objetos y ventajas de la invención serán aparentes de un examen de la especificación y reivindicaciones que siguen.

 Los objetos de más arriba de esta invención, y otros, se pueden obtener con emulsiones fotográficas de
15 haluro de plata para positivos directos comprendiendo granos de haluro de plata velada con una frecuencia de distribución del diámetro uniforme es decir, granos de haluro de plata que tienen prácticamente el mismo diámetro. Tales emulsiones fotográficas de haluro de plata para positivos
20 directos se pueden llamar emulsiones fotográficas de haluro de plata "monodispersadas" para positivos directos. Estas emulsiones fotográficas presentan un aumento de sensibilidad significativo en comparación con las emulsiones fotográficas de haluro de plata que no son monodispersadas.
25 das.

 Una forma de esta invención se relaciona con una emulsión fotográfica para positivos directos comprendiendo granos de haluro de plata velados, de los cuales por lo menos 95 por ciento, por peso, tienen un diámetro que está
30 dentro de cerca de 40 por ciento del diámetro medio del



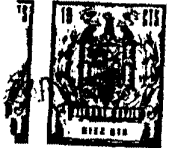
grano.

Otra forma de esta invención se relaciona con una emulsión fotográfica para positivos directos comprendiendo granos de haluro de plata velados por reducción y al oro y un compuesto que acepta electrones, y de dichos granos por lo menos 95 por ciento, por peso, tienen un diámetro que está dentro de cerca de 40 por ciento del diámetro medio del grano.

Otra forma de esta invención se relaciona con un elemento fotográfico que comprende un soporte y por lo menos una capa fotográfica de haluro de plata que consiste en granos de haluro de plata velados, de los cuales, por lo menos, 95 por ciento, por peso, tienen un diámetro que está dentro de cerca de 40 por ciento del diámetro medio del grano.

Otra forma de esta invención se relaciona con un elemento fotográfico que comprende un soporte y por lo menos una capa fotográfica de haluro de plata que consiste en granos de haluro de plata velados por reducción y al oro y un compuesto que acepta electrones, y de dichos granos por lo menos 95 por ciento, por peso, tienen un diámetro que está dentro de cerca de 40 por ciento del diámetro medio del grano y la concentración del agente velador por reducción empleada para velar dichos granos es miliequivalente a poco más o menos 0,001 a cerca de 0,06 por gramomolécula de haluro de plata.

Todavía otra forma de esta invención se relaciona con el procedimiento que comprende poner en contacto (1) granos de haluro de plata de los cuales, por lo menos 95 por ciento, por peso, tiene un diámetro que está dentro de



cerca de 40 por ciento del diámetro medio del grano, con
(2) miliequivalente de poco más o menos 0,001 a cerca de
0,06 por gramomol. de haluro de plata de un agente velador
por reducción y alrededor de 0,001 a 0,01 de miligramomol.
5 por gramomolécula de haluro de plata de un agente velador
al oro, (3) a una temperatura en la escala de 40 a cerca
de 100°C, siendo la proporción del agente velador al oro
al agente velador reductor como de 1:3 a cerca de 20:1.

Las emulsiones fotográficas para positivos direc-
10 tos de esta invención comprenden granos de haluro de plata
que tienen un diámetro prácticamente uniforme. Generalmen-
te, en tales emulsiones, no más de como 5 por ciento, por
peso, de los granos de haluro de plata más pequeños que el
tamaño medio del grano y/o no más de como 5 por ciento, por
15 número, de los granos de haluro de plata más grandes que
el tamaño medio del grano, varían en diámetro más de 40
por ciento del diámetro medio del grano. Las emulsiones
fotográficas preferidas para positivos directos de esta in-
vención comprenden granos de haluro de plata velados de los
20 cuales por lo menos 95 por ciento, por peso, tienen un diá-
metro que está dentro de 40 por ciento, preferiblemente
dentro de poco más o menos 30 por ciento, del diámetro me-
dio del grano. El diámetro medio del grano, es decir, el
tamaño promedio del grano, se puede determinar usando mé-
25 todos comunes y corrientes, v.g., como se indicó en un ar-
tículo por Trivelli y Smith titulado "Empirical Relations
between Sensitometric and Size-Frequency Characteristics
in Photographic Emulsion Series" (Relaciones empíricas en-
tre las características sensitométricas y de la frecuencia
30 del tamaño en series de emulsiones fotográficas) publicado



en The Photographic Journal, volumen LXXIX, 1939, páginas 330-338. La distribución uniforme del tamaño de los granos de haluro de plata arriba mencionada, es una característica de los granos en las emulsiones fotográficas de haluro de plata "monodispersadas". Es posible obtener granos de haluro de plata con una distribución estrecha del tamaño, controlando las condiciones en que se preparan los granos de haluro de plata usando un procedimiento de doble operación. En este procedimiento, los granos de haluro de plata se preparan echando simultáneamente una solución de una sal de plata soluble en agua, por ejemplo, nitrato de plata, y un haluro soluble en agua, por ejemplo, un haluro de metal alcalino como el bromuro de potasio, en una solución acuosa rápidamente agitada de un peptizador de haluro de plata, preferiblemente gelatina, un derivado de gelatina u otro peptizador de proteína. El pH y el pAg empleados en este procedimiento están interrelacionados. Por ejemplo, cambiando uno mientras se mantiene el otro constante a una temperatura dada, puede cambiar la frecuencia de la distribución del tamaño de los granos de haluro de plata formados, como se muestra en el Ejemplo 1. Sin embargo, generalmente la temperatura se mantiene en la escala entre 30 a unos 90°C., el pH llega a unos 9, preferiblemente 4 o menos, y el pAg llega a cerca de 9,8. Los métodos apropiados para preparar emulsiones fotográficas de haluro de plata del tamaño uniforme de partícula requerido se describen en un artículo titulado "Properties of Photographic Emulsion Grains" (Propiedades de los granos de emulsiones fotográficas) por Klein y Moisar, publicado en The Journal of Photographic Science, Volumen 12, 1963, páginas 242-251;



un artículo titulado "The Spectral Sensitization of Silver Bromide Emulsions on Different Crystallographic Faces" (La sensibilización espectral de emulsiones de bromuro de plata sobre diferentes caras cristalográficas) por Markocki,
5 The Journal of Photographic Science, Volumen 13, 1965, páginas 85-89; un artículo titulado "Studies on Silver Bromide Sols, Part I" (Estudios de las soluciones de bromuro de plata, primera parte). "The formation and Ageing of Monodisperse Silver Bromide Sols", (La formación y añejamiento de soluciones de bromuro de plata monodispersa) por
10 Ottewill y Woodbridge, The Journal of Photographic Science, Volumen 13, 1965, páginas 98-103 y un artículo titulado "Studies on Silver Bromide Sols, Part II" (Estudios de las soluciones de bromuro de plata, segunda parte). "The effect of Additives on the Sol Particles" (El efecto de los aditivos sobre las partículas de la solución) por Ottewill y
15 Woodbridge, The Journal of Photographic Science, Volumen 13, 1965, páginas 104-107.

Una clase preferida de emulsiones fotográficas de haluro de plata empleada en la práctica de esta invención
20 contiene granos de haluro de plata en los cuales predomina las caras de (1,0,0). Estos granos de haluro de plata aquí se dan a conocer como granos de "forma cúbica regular". Estos granos cúbicos regulares se pueden preparar llevando
25 a cabo el procedimiento de doble operación mencionado anteriormente de modo que el pAg se mantenga a un valor en la escala entre cerca de 7,1 a cerca de 9,2. El pAg que se use puede cambiar con el haluro de plata particular preparado. Por ejemplo, generalmente los bromuros de plata
30 son preparados a un pAg en la escala entre cerca de 8,6 a



cerca de 9,2, los clorobromuros de plata cerca de 7,9 y los cloruros de plata cerca de 7,1. El pH es mantenido a cerca de 4 o menos durante la preparación con ácido sulfúrico o uno equivalente. También se evitan las cantidades de iones de haluro sumamente en exceso de los iones de plata en la masa.

Los granos de haluro de plata en las emulsiones fotográficas para positivos directos de esta invención, son velados. El velado se efectúa tratando química o físicamente los haluros de plata fotográfica mediante métodos previamente descritos en la técnica anterior. Este velado se puede lograr mediante varias técnicas, como la sensibilización química al velo, y es posible obtener magníficos resultados con las técnicas de la clase descrita por Antoine Hautot y Henri Saubnier en la revista Science et Industries Photographiques, Volumen XXVIII, de Enero de 1957, páginas 57 a 65. Los granos de haluro de plata se pueden velar con luz de alta intensidad, velar por reducción con un agente reductor como el bióxido de tiourea o cloruro estañoso o velar con compuestos auríferos o de metal noble. Para velar los granos de haluro de plata es posible usar combinaciones de los agentes reductores con compuestos auríferos o compuestos de otro metal más electropositivo que la plata, v.g., rodio, platino o iridio. Los granos de haluro de plata velados en las emulsiones fotográficas para positivo directo de esta invención dan una densidad de por lo menos 0.5 cuando se revelan sin exposición durante cinco minutos a 68°F. en revelador Kodak DK-50 cuando una emulsión para positivo directo conteniendo tales granos es revestida para cubrir de 50 a unos 500 mgr. de plata por pie

337855



cuadrado de soporte.

Las emulsiones fotográficas para positivo directo de esta invención pueden contener granos de haluro de plata velados por reducción o al oro v.g. granos de haluro de plata que están velados con una combinación de un agente velador reductor y un agente velador al oro. Cuando se emplea una concentración baja de los agentes veladores reductor y al oro en esta combinación, los granos de haluro de plata velados se distinguen por una pérdida rápida de velo durante el blanqueo químico, como se describirá más adelante. Es sabido que un peso equivalente de un agente reductor reducirá un peso equivalente de haluro de plata a plata. Para obtener los granos de haluro de plata velados que se distinguen por una pérdida rápida de velo durante el blanqueo, se emplea mucho menos de un peso equivalente del agente velador reductor. Así, pues, se emplea un miliequivalente de menos de alrededor de 0,06, y preferiblemente como 0,001 a cerca de 0,06 de agente reductor velador por gramomolécula de haluro de plata, para velar los granos de haluro de plata. Las concentraciones mayores del agente velador reductor pueden resultar en una pérdida considerable de la sensibilidad fotográfica. Un agente velador reductor empleado en combinación con el agente velador al oro, o un compuesto de otro metal noble más electropositivo que la plata, es el bióxido de tiourea que preferiblemente es empleado a una concentración en la escala miliequivalente entre cerca de 0,001 a cerca de 0,06 por gramomolécula de haluro de plata. En otras palabras, la concentración de bióxido de tiourea empleada está preferiblemente en la escala de cerca de 0,05 a cerca de 3, muy preferiblemente cerca de 0,1 a cerca de 2 miligramos por gramomolécula de haluro de



plata o como 0,0005 a cerca de 0,03 miligramomoléculas por gramomolécula de haluro de plata. El cloruro estañoso es otro agente velador reductor apropiado y se usa preferiblemente en concentraciones en la escala miliequivalente alrededor de 0,001 a cerca de 0,06 por gramomol. de haluro de plata, o dicho en otras palabras, en concentraciones en la escala alrededor de 0,05 a cerca de 3 miligramos de cloruro estañoso por gramomol. de haluro de plata. El empleo del agente velador reductor y del agente velador al oro en bajas concentraciones produce emulsiones fotográficas de haluro de plata para positivo directo de sensibilidad fotográfica extraordinaria. Los agentes veladores reductores que se prestan para la práctica de esta invención, incluyen la hidracina, sales de fosfonio como el cloruro de fosfonio tetra(hidroximetilo), bióxido de tiourea, como se divulgó en la patente norteamericana de Hillson 3.062.651, expedida en Noviembre 6 de 1962 y en la patente norteamericana de Allen et al 2.983.609, expedida en Mayo⁹ de 1961; agentes reductores como las sales estañosas, v.g. cloruro estañoso, como se divulgó en la patente norteamericana de Carroll 2.487.850, expedida en Noviembre 15 de 1939; poliaminas como la triamina de dietileno, divulgada en la patente norteamericana de Lowe et al 2.519.698, expedida en Agosto 15 de 1950; poliaminas como la espermina divulgada en la patente norteamericana de Lowe et al 2.521.925, expedida en Septiembre 12 de 1950; bis(β - aminoetilo)sulfuro y sus sales disolubles en agua como se reveló en la patente norteamericana de Lowe et al 2.521.926, expedida en Septiembre 12 de 1950, y otros similares. Los agentes veladores al oro empleados en la



práctica de esta invención pueden ser cualquiera sal aurífera que se preste para velar granos de haluro de plata fotográfica e incluyen las sales auríferas reveladas en la patente norteamericana de Waller et al 2.399.083, expedida en Abril 23 de 1.946; y patente norteamericana de Damschroder et al 2.642.361, expedida en junio 16 de 1.953. Específicamente, los agentes veladores al oro son el cloraurito de potasio, auritiocianato de potasio, cloroaurato de potasio, tricoloruro aurífero 2-aurosulfobenzotiasol metocloruro, y otros similares. La concentración del agente velador al oro empleada en la práctica de esta invención está sujeta a variación, pero generalmente está en la escala entre cerca de 0,001 a cerca de 0,01 miligramomoléculas por gramomolécula de haluro de plata. El cloroaurato de potasio es un agente velador aurífero preferido yá menudo se usa a concentraciones de menos de unos 5 mgr. por gramomolécula de haluro de plata y preferiblemente a concentraciones en la escala entre cerca de 0,5 a cerca de 4 miligramos por gramomolécula de haluro de plata. Cuando se usa un agente velador al oro en combinación con un agente velador reductor, el agente velador aurífero preferiblemente comprende la mayor parte de la combinación veladora siendo generalmente la relación del agente velador al oro al agente velador reductor cerca de 1:3 a cerca de 20:1, con frecuencia cerca de 2:1 a cerca de 20:1. Los granos de haluro de plata son velados preferiblemente usando el agente velador reductor inicialmente y después usando el agente velador al oro. Sin embargo, es posible usar el orden inverso de los agentes o los agentes reductor y aurífero se pueden usar simultáneamente.

337855



En la práctica de esta invención, los granos de haluro de plata se pueden velar antes del revestimiento o se pueden revestir antes de velarlos. Las condiciones de la reacción durante el velado de los granos de haluro de plata están sujetas a variaciones amplias aunque el pH generalmente está en la escala entre cerca de 5 a cerca de 7, el pAg generalmente está en la escala entre cerca de 7 a cerca de 9 y la temperatura generalmente está en la escala entre cerca de 40 a cerca de 100°C., muy frecuentemente cerca de 50 a cerca de 70°C. Durante el velado los granos de haluro de plata se pueden suspender en un vehículo apropiado, como la gelatina la cual generalmente se emplea a una concentración en la escala entre cerca de 50 a cerca de 200 gramos por gramomolécula de haluro de plata.

Como ya se indicó, la sensibilidad fotográfica más conveniente es la que presentan las emulsiones fotográficas para positivo directo que comprenden granos de haluro de plata con una frecuencia de distribución del diámetro prácticamente uniforme y que son velados usando una combinación de un agente velador reductor con un agente velador al oro a una concentración baja. Estos granos de haluro de plata se distinguen por una pérdida rápida de velo al ser blanqueados químicamente. Estos granos pierden por lo menos como 25 por ciento y generalmente por lo menos como 40 por ciento de su velo cuando son blanqueados por diez minutos a 20°C., en una composición blanqueadora de cianuro de potasio, como se describirá más adelante. Esta pérdida de velo se puede ilustrar revistiendo los granos de haluro de plata como una emulsión fotográfica de haluro de plata sobre un soporte para dar una densidad máxima de por lo menos



1,0 cuando es revelada durante 6 minutos a unos 20°C., en Revelador Kodak DK-50, comparando la densidad de del revestimiento con un revestimiento idéntico que se ha revelado por 6 minutos a 20°C., en Revelador Kodak DK-50 después que se ha blanqueado por unos 10 minutos a 20°C., en la composición blanqueadora de cianuro de potasio. La densidad máxima del revestimiento sin blanquear será por lo menos 30 por ciento mayor, generalmente por lo menos 60 por ciento mayor que la densidad máxima del revestimiento blanqueado. El Revelador Kodak DK-50 está descrito en el libro "Handbook of Chemistry and Physics", Edición 30ª de 1.947, de la Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, U.S.A. en la página 2558, y tiene la siguiente composición:

	Agua, a unos 52°C.	500 cc
15	Sulfato de N-metilo-p-aminofenol	2,5 gr.
	Sulfito de sodio, desecado	30,0 gr.
	Hidroquinona	2,5 gr.
	Metaborato de sodio	10,0 gr.
	Bromuro de potasio	0,5 gr
20	Agua para hacer	1,0 litro

Una forma de esta invención se relaciona con emulsiones fotográficas para positivo directo que comprenden no solamente granos de haluro de plata que tienen una frecuencia de distribución del tamaño prácticamente uniforme sino también un compuesto que acepta electrones. Los compuestos de esta clase incluyen los conocidos desensibilizadores que atrapan electrones, como se reveló en la patente británica 723.019, publicada en febrero 2 de 1.955. Los compuestos



10 PA

que aceptan electrones que dan magníficos resultados en la práctica de esta invención se pueden distinguir a base de su potencial polarográfico de media onda, es decir, sus potenciales de oxidación y reducción determinados por la polarografía. Es posible hacer medias catódicas con una solución molar de 1×10^{-4} del aceptador de electrones en un disolvente, por ejemplo, metanol que es 0,05 molar en cloruro de litio usando un electrodo goteador de mercurio con el potencial polarográfico de media onda para la onda catódica más positiva designado E_c . Es posible hacer medidas anódicas con una solución de disolvente acuoso molar de 1×10^{-4} , por ejemplo, soluciones metanólicas del aceptador de electrones que son 0,05 molar en acetato de sodio y 0,005 molar en ácido acético usando un electrodo de una pasta de carbón de grafito pirolítico, con el potencial voltométrico máximo de media onda para la onda anódica más negativa designado E_a . En cada medida, la referencia al electrodo puede ser un electrodo de plata -- cloruro de plata (cloruro de potasio saturado) a 20°C. Las medidas electroquímicas de esta clase son conocidas en la técnica y están descritas (en inglés) en New Methods in Electrochemistry (Nuevos métodos en electroquímica), por Delahay, Interscience Publishers, New York, U.S.A., 1954; Polarography (en inglés) por Kolthoff y Lingane, 2ª Edición, Interscience Publishers, New York, New York, U.S.A., 1952; Analytical Chemistry, 36, 2426 (1964) por Elving (en inglés); y Analytical Chemistry, 30, 1576 (1958) por Adams (en inglés). En la práctica de esta invención, los compuestos que se pueden usar como aceptadores de electrones, incluyen compuestos orgánicos que tienen un potencial polarográfico anódico (E_a) de media onda y un potencial



polarográfico catódico (E_c) los cuales cuando se anaden dan una suma positiva. Preferiblemente, estos compuestos también sensibilizan espectralmente las emulsiones fotográficas de haluro de plata a la irradiación de una longitud de onda de por lo menos como 480 $m\mu$ y, por lo general, sensibilizan espectralmente a tales emulsiones en la escala entre cerca de 480 a cerca de 800 $m\mu$. Ventajosamente, estos compuestos proveen tal sensibilización espectral que la razón de la sensibilidad relativa al amarillo a la sensibilidad relativa al azul es mayor de 7 y preferiblemente mayor de 10 cuando se exponen a una fuente de luz de tungsteno a través de los filtros Wratten No. 16 y No. 35 más el 38A, respectivamente, y pueden llamarse "aceptadores de electrones sensibilizadores espectrales".

Una clase especialmente útil de compuestos aceptadores de electrones que se puede usar en las emulsiones fotográficas de haluro de plata para positivos directos de esta invención, son los colorantes de cianina, especialmente los colorantes de imidazoquinoxalina. Se obtienen muy buenos resultados con colorantes de cianina conteniendo un núcleo de indol aromáticamente substituído en la posición 2, es decir, un colorante de cianina conteniendo un núcleo de indol 2-aromáticamente substituído. Ventajosamente, estos colorantes también incluyen un núcleo desensibilizador además del núcleo de indol. El núcleo desensibilizador es un núcleo que cuando se convierte en un colorante simétrico de carbocianina y se añade a una emulsión de clorobromuro de plata conteniendo 40 gramomol. por ciento de cloruro y 60 gramomol. por ciento de bromuro, a una concentración en la escala entre cerca de 0,01 a cerca de 0,2 gr. de colorante por gramomol.



de plata, causa, por atrapamiento de electrones, por lo me-
nos 30 por ciento de pérdida de sensibilidad a la irradia-
ción azul, y preferiblemente más de 90 a 95 por ciento de
pérdida de sensibilidad al azul. Una clase de aceptado-
res de electrones y sensibilizadores espectrales que se pres-
ta para usarse en esta invención tiene la siguiente fórmula
general:

A-L-B

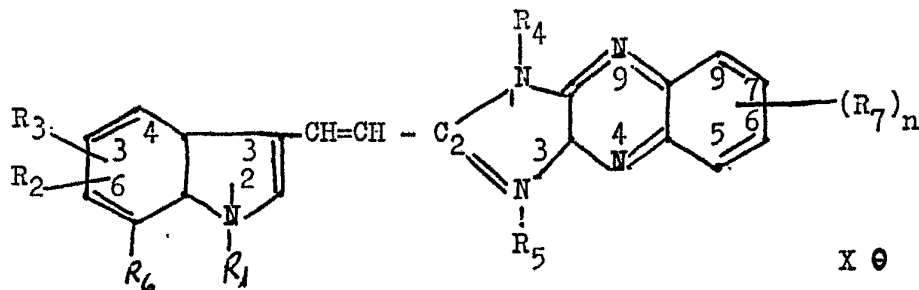
donde L representa una cadena de metina conteniendo de 2 a
3 átomos de carbono; A representa un núcleo de indol 2-aro-
máticamente sustituido adherido a la cadena de metina por
medio del átomo 3-carbono del núcleo de indol; y B represen-
ta un núcleo orgánico heterocíclico y donde L representa
una cadena de metina de 2 átomos de carbono, dicho núcleo es
un núcleo desensibilizador para proveer un colorante asimé-
trico de cianina de dimetina, y, donde L representa una cade-
na de metina de tres átomos de carbono, B representa un nú-
cleo de indol 2-aromáticamente sustituido adherido a la ca-
dena de metina por medio del átomo 3-carbono del núcleo de
indol. Un núcleo desensibilizador especialmente útil, don-
de L es una cadena de metina conteniendo 2 átomos de carbono,
es un núcleo de imidazo 4,5-b7- quinoxalina adherido por
medio del átomo 2-carbono de aquél a la cadena de metina.
Los aceptadores de electrones sensibilizadores espectrales
de esta clase son colorantes que se pueden preparar usando
cualquiera de los métodos que generalmente se emplean para
preparar tales colorantes. Un método conveniente comprende
el reflujo, en un disolvente apropiado, de un derivado de
carboxaldehído de un indol 2-aromáticamente sustituido con
una sal cuaternaria de un alquilo sustituido de un compues-



to conteniendo el núcleo desensibilizador deseado. Por ejemplo, un indol 2-aromáticamente sustituido-3-carboxaldehído se puede refluir en un disolvente como el anhídrido acético con una sal de 2-alkilimidazo [4,5-b]-quinoxalinio o un compuesto de 2-alkileno pirolo [2,3-b]piridina para proveer el colorante deseado.

Un grupo preferido de aceptadores de electrones sensibilizadores espectrales empleados aquí tiene la siguiente fórmula general:

FORMULA I



donde A representa un núcleo aromático, como un núcleo de fenilo que puede contener varios grupos, como alquilo (v.g., metilo, etilo, propilo, butilo, etc.), alcoxi (v.g., metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, etc.), halógeno como Br, Cl o F, arilo como fenilo, o A puede ser un núcleo aromático heterocíclico, preferiblemente conteniendo de 5 a 6 átomos de carbono, y el heteroátomo es preferiblemente nitrógeno, azufre u oxígeno; R₂ y R₃ representa cada uno un átomo de hidró-

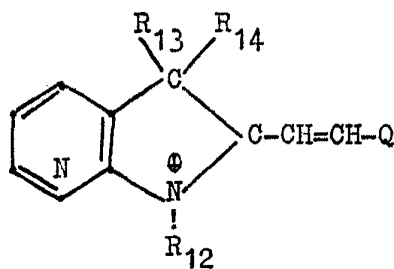


geno, un átomo de halógeno como Cl, Br o F, un substituyen-
te de alquilo o alcoxi, como metilo, etilo, propilo, butilo,
metoxi, propoxi, hidroxí etilo, etc.; o, R_2 y R_3 juntos,
representan los átomos necesarios para completar un anillo
5 aromático fundido que tiene 6 átomos de carbono; R_1 re-
presenta un radical de alcohol, v.g., un substituyente de
alquilo preferiblemente conteniendo de 1 a 8 átomos de
carbono, incluyendo metilo, etilo, propilo, butilo, octi-
lo, sulfoalquilo, como sulfopropilo o sulfobutilo, sulfato-
10 alquilo como sulfatopropilo o sulfatobutilo, carboxialquilo
como carboxietilo o carboxibutilo y similares; R_4 y R_5
cada uno representa un radical de alcohol, v.g. un subs-
tituyente de alquilo, preferiblemente conteniendo de 1 a
18 átomos de carbono, incluyendo metilo etilo, propilo,
15 isopropilo, butilo, butilo-sec., hexilo, dodecilo, octa-
decilo, bencilo, beta-feniletilo, etc., sulfoalquilo como
sulfopropilo o sulfobutilo; sulfatoalquilo como sulfato-
propilo y sulfabutilo; carboxialquilo como carboxietilo
y carboxibutilo; hidroxialquilo como hidroxietilo, hidroxí-
20 propilo e hidroxibutilo; alilo; alquenilo como propenilo
y butenilo; alquinilo como propargilo; cicloalquilo como
ciclobutilo y ciclohexilo; dialquilaminoalquilo como dime-
tilaminoetilo y arilo como fenilo, p-tolilo, o-tolilo,
3,4-diclorofenilo, etc.; R_6 tiene el mismo significado de
25 R_2 o junto con R_1 representa un grupo de alquileno como
trimetina o dimetina; R_7 representa halógeno o NO_2 , n es
un entero de 0 a 3, y X representa un anión, preferiblemen-
te un anión ácido como cloruro, bromuro, yoduro, p-tolueno-
sulfonato, tiocianato, sulfonato, sulfato de metilo, sul-
30 fato de etilo, perclorato, etc.



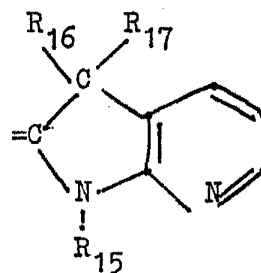
Una clase relacionada de aceptadores de electrones sensibilizadores espectrales sumamente útil es la que tiene la siguiente fórmula:

FORMULA IIa



X \oplus

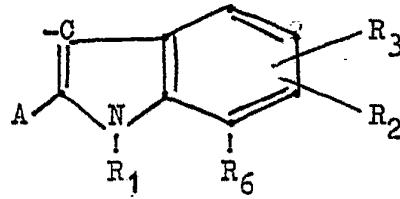
5 donde R₁₂, R₁₃ y R₁₄ cada uno representa un grupo de alquilo, como metilo, etilo, propilo o butilo, o un grupo de arilo como fenilo; X tiene el significado dado más arriba; y Q representa un sustituyente escogido del grupo que
10 consiste en (1) -CH=Q₁ donde Q₁ representa los átomos necesarios para completar un núcleo desensibilizador para formar un colorante de cianina trimetina, como un núcleo de 6-nitrobenzotiazol, un núcleo de 5-nitroindolenina, un núcleo de imidazo [4,5-b] -quinoxalina o un núcleo de pirolo [2,3-b] pirido, v.g.,



337855



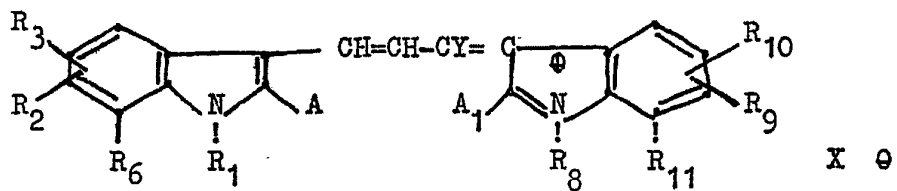
donde R_{15} , R_{16} y R_{17} cada uno representa el mismo grupo dado para R_{12} , R_{13} y R_{14} y (2) los átomos necesarios para completar un núcleo desensibilizador para formar un colorante de cianina dimetina, como un núcleo de pirazol o un núcleo de indol 2-aromáticamente substituído que está adherido por medio del átomo 3-carbono del mismo a la cadena de metina, v.g.,



donde A, R_1 , R_2 , R_3 y R_6 tienen el mismo significado de más arriba.

Otro grupo útil de aceptadores de electrones sensibilizadores espectrales tiene la siguiente fórmula general:

FORMULA II



donde X, A, R_1 , R_2 , R_3 y R_6 tienen los significados dados más arriba; A_1 , R_8 , R_9 , R_{10} y R_{11} tienen los mismo valores, respectivamente, de A, R_1 , R_2 , R_3 y R_6 ; e Y representa un



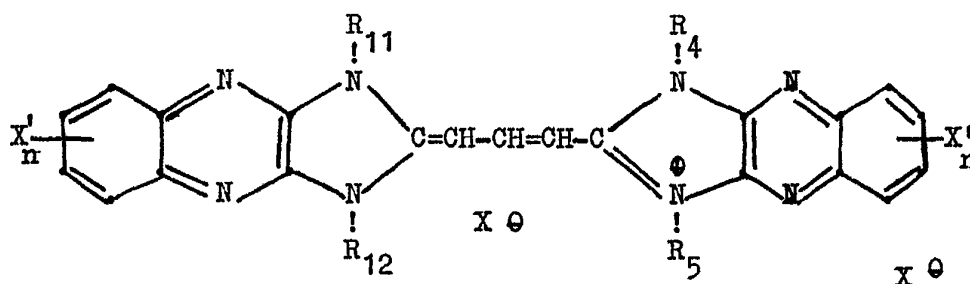
átomo de hidrógeno, un grupo de arilo, como fenilo, un alquilo (v.g. metilo, etilo, propilo, o butilo) o alcoxi (v.g., metoxi, etoxi, o propoxi) fenilo substituído, o un grupo aromático heterocíclico, como un radical de tiofeno.

5 Los colorantes de este tipo se pueden preparar usando el método descrito en la patente norteamericana de Coenen et al 2.930.694, expedida el 29 de Marzo de 1960.

Los colorantes simétricos de cianina trimetina imidazo [4,5-b] quinoxalina, donde cada núcleo está adherido por medio del átomo 2-carbono a la cadena de metina, son aceptadores de electrones que se prestan para la práctica de esta invención. Los colorantes típicos de esta clase tienen la siguiente fórmula general:

10

FORMULA III

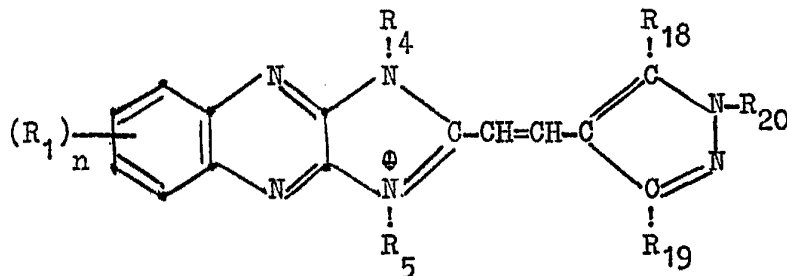


donde X, R₄ y R₅ tienen los significados dados más arriba, y R₁₁ y R₁₂ tienen los mismos valores dados para R₄ y R₅, cada X¹ es halógeno como Br, Cl o F y cada n es un entero de 0 a 3. Los colorantes de este tipo se pueden preparar por el método descrito en la patente belga 660.253, publicada en Marzo 15 de 1965.

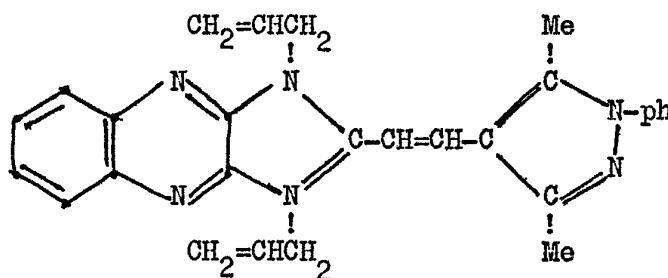
15



Otro grupo más de aceptadores de electrones tiene la siguiente fórmula general:



5 donde R_7 , n , R_4 , R_5 y X cada uno tiene el significado dado en la Fórmula I de más arriba, R_{18} y R_{19} cada uno representa un substituyente escogido del grupo que consiste en átomos de hidrógeno, un substituyente de alquilo, preferiblemente conteniendo de 1 a 18 átomos de carbono, como metilo, butilo, octilo, dodecilo, octadecilo, un substituyente de arilo como fenilo, p-tolilo, 3,4-diclorofenilo, etc.,
10 y R_{20} tiene el mismo valor de R_4 . Los colorantes de esta clase se pueden preparar convenientemente usando técnicas comunes y corrientes apropiadas para preparar tales materiales. Por ejemplo, un método apropiado comprende refluir en un disolvente apropiado como anhídrido acético,
15 una sal de 2-alquilimidazo[4,5-b]quinoxalinio con un pirazol 4-carboxaldehído. Un colorante típico de esta clase es el yoduro de 1,3-dialilo-2-(3,5-dimetilo-1-fenilo-4-pirazolilo)viniloimidazo [4,5-b]quinoxalinio, que tiene la fórmula:



Este colorante se puede preparar haciendo reflujo de 1,3-dialilo-2-metilo-imidazo [4,5-b] quinoxalinio p-toluenosulfonato con 3,5-dimetilo-1-fenilo-pirazol-4-carboxialdehido en anhídrido acético por un tiempo apropiado, v.g. 10 minutos.

5

Aún otra clase de aceptadores de electrones sensibilizadores espectrales útiles son los colorantes de cianina y merocianina en los cuales por lo menos un núcleo y preferiblemente dos núcleos, contienen substituyentes desensibilizadores, como NO₂.

10

Otros aceptadores de electrones específicos que dan resultados extraordinarios en la práctica de esta invención son los colorantes de cianina que contienen por lo menos una gramomolécula equivalente de halógeno combinado que tiene un peso atómico en la escala entre cerca de 35 a cerca de 127. Los colorantes de cianina preferidos de esta clase tienen por lo menos un grupo de metina en el cual el átomo de hidrógeno es reemplazado con un átomo de halógeno que tiene un peso atómico en la escala entre cerca de 35 a cerca de 127, es decir, los átomos de cloro, bromo o yodo. Los colorantes apropiados de cianina que contienen halógeno se pueden representar por la fórmula:

15
20



xiquinolina, 7-metoxiquinolina, 8-metoxiquinolina, etc.);
aquellas de la serie de isoquinolina (v.g. las 1-isoquino-
linas, las 3-isoquinolinas, etc.); X y X₁ cada uno repre-
senta un átomo escogido del grupo que consiste en hidróge-
5 no, cloro, bromo, y yodo, por lo menos uno de X y X₁ es clo-
ro, bromo o yodo; R₁ y R₂ cada uno representa alquilo, v.g.
alquilo más bajo como metilo, etilo, propilo, isopropilo,
butilo, butilo secundario, butilo terciario, etc., un grupo
de sulfoalquilo en el cual el grupo de alquilo tiene de 1
10 a 4 átomos de carbono, como sulfometilo, sulfoetilo, sulfo-
propilo, sulfobutilo, etc., y un grupo de carboxialquilo en
el cual el grupo de alquilo tiene de 1 a 4 átomos de carbono
como carboximetilo, carboxietilo, carboxipropilo, carboxi-
butilo, etc.; A representa un anión ácido como cloruro, bro-
15 muro, yoduro, p-toluenosulfonato, tiocianato, sulfato de me-
tilo, sulfato de etilo, perclorato y similares, y d, m, n
y p representan cada uno un entero positivo de 1 a 2.

Los colorantes de cianina que contienen halógeno
descritos más arriba se pueden preparar halogenando un colo-
20 rante de cianina con cloro, bromo o yodo. Se puede usar
cualquier agente halogenador conveniente, como soluciones
acuosas alcohólicas (v.g. metanol o etanol) del halógeno,
N-clorosuccinimida, N-bromosuccinimida, N-yodosuccinimida,
o un complejo de halógeno-pirolidona comercialmente dispo-
25 nible, como el complejo de bromo-pirolidona vendido por la
General Aniline & Film Corporation. Usando tales agentes
ahlogenadores causa el reemplazo por el halógeno de un átomo
de hidrógeno en la cadena de metina. En las carbocianinas,
o dicarbocianinas, el análisis indica que la substitución
30 halógena ocurre en los átomos de carbono terminales de la
cadena de metina.

337855

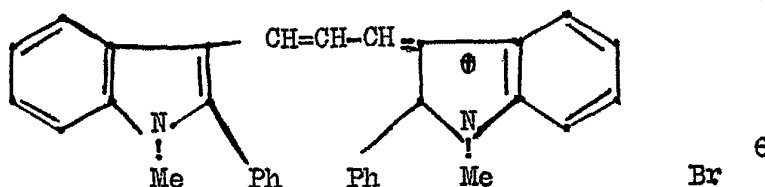


Los compuestos que aceptan electrones en las emulsiones de haluro de plata fotográfica para positivos directos de esta invención se pueden emplear en concentraciones que varían considerablemente. Sin embargo, tales compuestos se emplean preferiblemente en concentraciones en la escala entre cerca de 100 miligramos a cerca de 2 gramos del aceptador de electrones por gramomolécula de haluro de plata. Los ejemplares específicos de aceptadores de electrones convenientes incluyen:

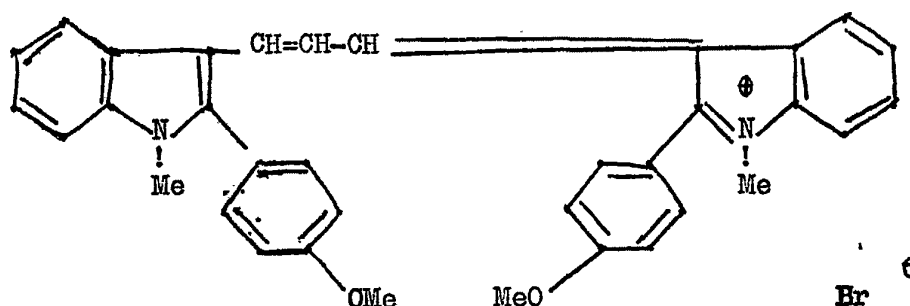
5

10

(1) bromuro 1,1-dimetilo-2,2'-difenilo-3,3'-indolocarbo-
carbocianina.



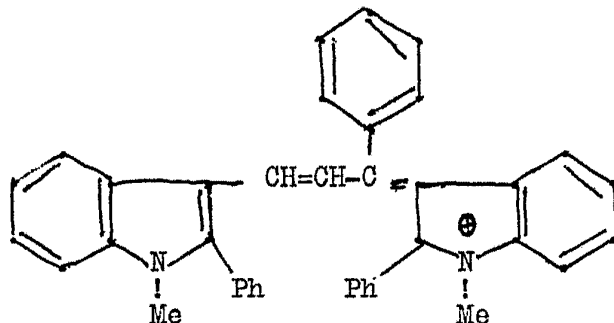
(2) bromuro 2,2'-di-p-metoxifenilo-1,1'-dimetilo-
3,3'-indolocarbo-cianina.



337855

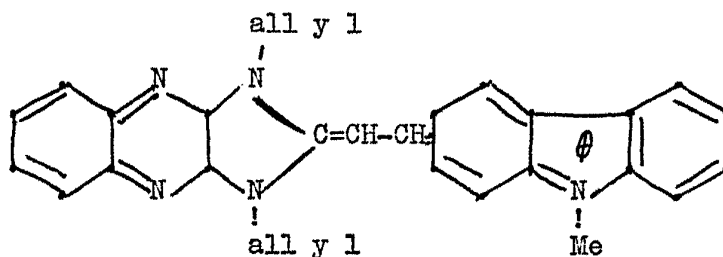


(3) perclorato 1,1'-dimetilo-2,2'-trifenilo-3,3'-indolocarboanina.



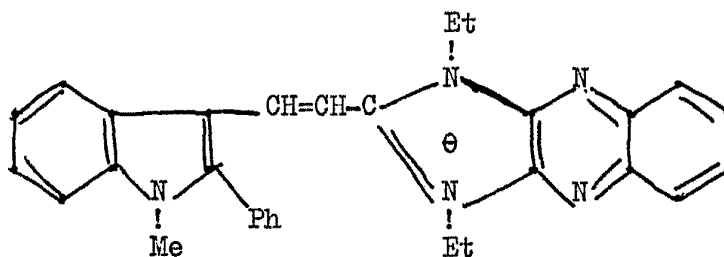
ClO_4^-

(4) p-toluenosulfonato 1,3-dialilo-2-(9-metilo-3-carbazolilo)vinilo-7-imidazo[4,5-b]quinoxalinio.



PTS^-

(5) yoduro 1,3-dietilo-1'-metilo-2'-fenilo imidazo [4,5-b]-quinoxalino-3'-indolocarboanina

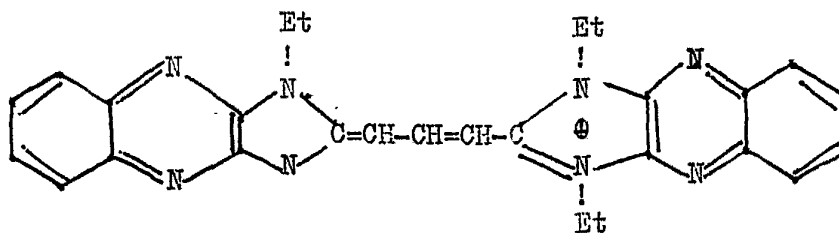


I^-

337855



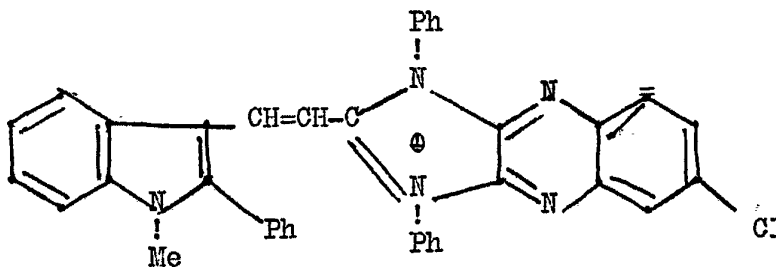
(6) cloruro 1,1',3,3'-tetraetilimidazo[4,5-b]quinoxalinocar-
bocianina.



⊕

Cl

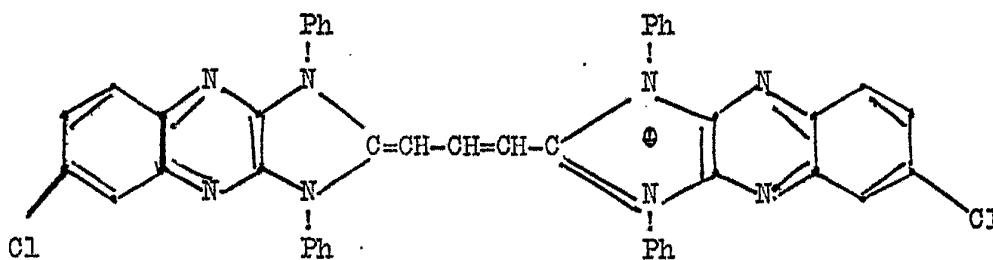
(7) p-toluenosulfonato 6-cloro-1'-metilo-1,2',3-trifenilimi-
dazo [4,5-b]-quinoxalino-3'-indolocarbo-
cianina



⊕

Pts

(8) p-toluenosulfonato 6,6'-dicloro-1,1',3,3'-tetrafenilimi-
dazo [4,5-b]quinoxalinocarbo-
cianina



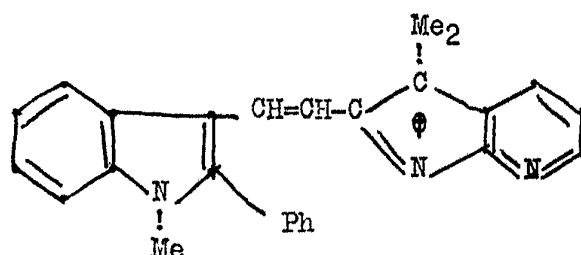
⊕

Pts

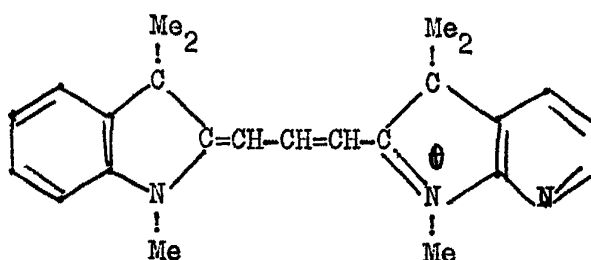
337855



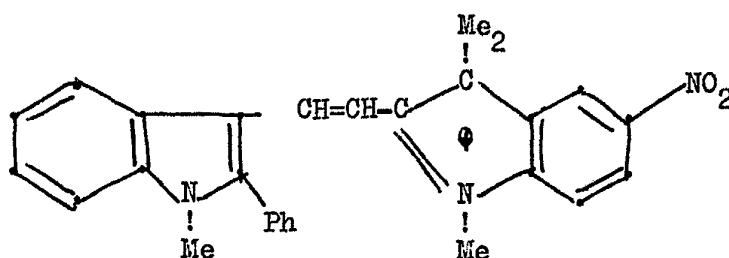
(9) yoduro 1,1',3',3'-tetrametilo-2-fenilo-3-indolopiridocarbocianina



(10) perclorato 1,1',3,3,3',3'-hexametilpirolo
[2,3-b]-piridocarbocianina



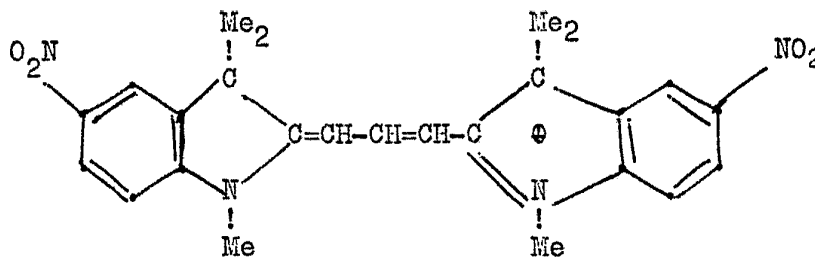
(11) yoduro 1,1',3,3-tetrametilo-5nitro-2'-fenilindo-3'-indolocarbocianina





10 MAR

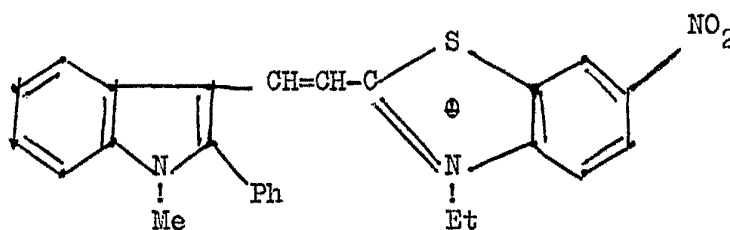
(12) p-toluenosulfonato 1,1',3,3,3',3'-hexametil-5,5'-dinitroindocarbocianina



⊖

Pts

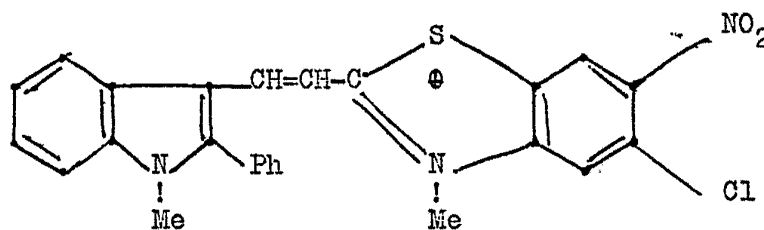
(13) yoduro 3'-etilo-1-metilo-2-fenilo-6'-nitro-3-indolotiacarbocianina



⊖

I

(14) p-toluenosulfonato 5-cloro-1,3'-dimetilo-2-fenilo-6'-nitro-3-indolotiacarbocianina



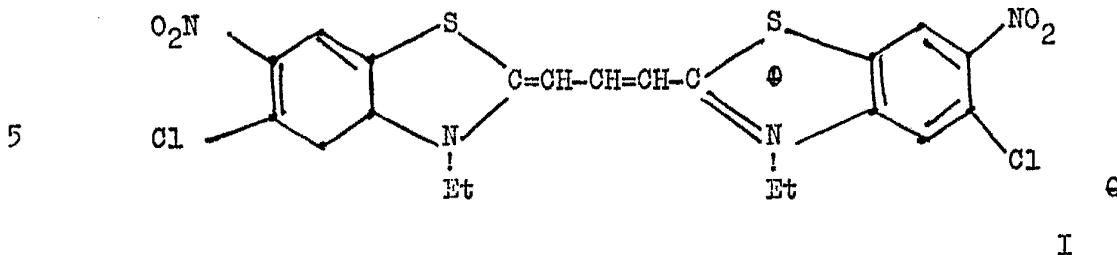
⊖

Pts



(15) yoduro 5,5'-dicloro-3,3'dietilo-6,6'-dinitro-

tiacarbocianina



Otros ejemplares incluyen la fenosafranina, pinaciptol amari-
llo, 5-m-nitrobencilidenorodanina, 5-m-nitrobencilideno-3-feni-
lorodanina, yoduro 1,3-dialilo-2- \int 2-(3,5-dimetilo-1-fenilo-4-
pizarolilo)vinilo \int imidazo \int 4,5-b \int quinoxalinio, 3-etilo-5-m-
10 nitro-bencilidenorodanina, 3-etilo-5-(2,4-dinitrobencilideno)
rodanina, 5-o-nitro-bencilideno-3-fenilrodanina, yoduro 1',3-
dietilo-6-nitrotia-2'cianina, 6-cloro-4-nitro-benzotriazol,
dicloruro 6-amino-1-metilo-2- \int 1'-metilo-6 \int quinolinio)vinilo \int
15 quinolinio, perclorato 4-(p-m-amiloxifenilo)-2,6-di(p-etilfe-
nilo)tiapririlio, y similares.

Los haluros de plata empleados en la preparación
de las composiciones fotográficas descritas aquí, incluyen
cualesquiera de los haluros de plata fotográfica, como por
20 ejemplo, bromuro de plata, yoduro de plata, cloruro de plata,
clorobromuro de plata, bromoyoduro de plata, y similares.
Los granos de haluro de plata de diámetro medio, es decir, de
un tamaño promedio en la escala entre cerca de 0,01 a cerca de
2 micrones, preferiblemente entre cerca de 0,02 a cerca de 1
25 micrón, dejan resultados especialmente buenos.

337855



Los granos de haluro de plata pueden ser de cualquier forma apropiada, como cúbica u octaédrica, preferiblemente son de forma cúbica, y aún más preferible es la forma cúbica regular. Las emulsiones fotográficas de haluro de plata preferidas comprenden por lo menos 50 gramomol. por ciento de bromuro, las emulsiones más preferidas son las de bromoyoduro de plata, especialmente aquéllas que contienen menos de como 10 gramomol. por ciento de yoduro. Los haluros de plata fotográfica se pueden revestir haciendo cubrimientos de plata en la escala de poco más o menos 50 a cerca de 500 miligramos de plata por pié cuadrado de soporte.

Es posible emplear varios coloides como vehículos o agentes ligadores en los materiales fotográficos para positivo directo de esta invención. Los coloides satisfactorios que se pueden usar para este fin incluyen cualesquiera de los coloides hidrófilos generalmente empleados en el campo fotográfico, incluyendo, por ejemplo, gelatina, albúmina coloidal, polisacáridas, derivados de celulosa, resinas sintéticas como los compuestos de polivinilo, incluyendo derivados de alcohol de polivinilo, polímeros de acrilamida y otros similares. Además de los coloides hidrófilos, el vehículo o agente ligador puede contener compuestos de vinilo polimerizado dispersos, especialmente aquéllos que aumentan la estabilidad dimensional de los materiales fotográficos. Los compuestos convenientes de este tipo incluyen polímeros indisolubles en agua de acrilatos o metacrilatos de alquilo, ácido acrílico, acrilatos o metacrilatos de sulfoalquilo, y similares.

Las composiciones fotográficas descritas aquí se



10

5 pueden revestir sobre una gran variedad de soportes para preparar los elementos fotográficos. Las emulsiones fotográficas de haluro de plata se pueden revestir sobre uno o ambos lados del soporte el cual, preferiblemente, es transparente y/o flexible. Los soportes típicos son película de nitrato de celulosa, película de éster de celulosa, película acetal polivinílica, película de poliestireno, película de tereftalato de polietileno y otras películas de poliéster así como sobre vidrio, papel, metal, madera y otros. Los soportes como el papel que son revestidos con polímeros de α -olefina, especialmente polímeros de α -olefina conteniendo dos o más átomos de carbono, como por ejemplo polietileno, polipropileno, copolímeros de butano etileno y otros, dan buenos resultados.

15 La emulsión fotográfica de haluro de plata y otras capas presentes en los elementos fotográficos hechos de acuerdo con la invención, se pueden endurecer con cualquier endurecedor conveniente, incluyendo endurecedores de aldehído como formaldehído y ácido mucoclórico, endurecedores de aziridina, endurecedores que son derivados de dioxano, oxipolisacáridas, como oxi-almidón u óxigoma de plantas y otros.

20 Las capas de emulsión fotográfica de haluro de plata pueden contener otros aditivos, especialmente aquellos que son beneficiosos en las emulsiones fotográficas, incluyendo por ejemplo, materiales lubricantes, estabilizadores, materiales acrecentadores de sensibilidad, colorantes absorbentes, plastificadores, y otros. Estas emulsiones fotográficas también pueden contener colorantes sensibilizadores espectrales además de los compuestos

25

30



aceptadores de electrones que pueden sensibilizar espectralmente en algunos casos. Los sensibilizadores espectrales convenientes incluyen las cianinas, merocianinas, cianinas complejas (trinucleares), merocianinas complejas (trinucleares), de estirilo y hemicianinas. Además, estas emulsiones pueden contener acopladores formadores de color o se pueden revelar en soluciones conteniendo acopladores u otros materiales generadores de color. Los acopladores formadores de colores se pueden incorporar en la emulsión fotográfica de haluro de plata para positivo directo usando cualquier técnica conveniente, v.g. técnicas de la clase mostrada en la patente norteamericana de Jelley et al 2.322.027, expedida en junio 15 de 1.943, patente norteamericana de Fierke et al 2.801.171, expedida en Julio 30 de 1.957, patentes norteamericanas de Fisher 1.055.155 y 1.102.028 expedidas en marzo 4 de 1.913 y junio 30 de 1.914, respectivamente, y patente norteamericana de Wilmanns 2.186.849, expedida en Enero 9 de 1.940. También se pueden revelar en reveladores conteniendo polihidroxibencenos, aminofenoles, 3-pirazolidonas, y otros.

En la preparación de los materiales fotográficos aquí descritos, a veces es ventajoso emplear agentes que son activos en la superficie o mezclas compatibles de tales agentes. Los agentes convenientes de esta clase incluyen los tipos no iónicos, iónicos y anfóteros, como por ejemplo derivados de polioxialquileno, agentes dispersadores de ácido amino anfótero, incluyendo sulfobetainas y otros. Estos agentes que son activos en la superficie se han descrito en la patente norteamericana 2.600.831, expedida en Junio 17 de 1.952, patente nortea-



5 americana 2.271.622, expedida en Febrero 3 de 1.942, patente
norteamericana 2.271.623, expedida en Febrero 3 de
1.942, patente norteamericana 2.275.727, expedida en Marzo
10 de 1.942, patente norteamericana 2.787.604, expedida en
Abril 2 de 1.957, patente norteamericana 2.816.920, expedi-
da en Diciembre 17 de 1.957, patente norteamericana
2.739.891, expedida en Marzo 27 de 1.956 y patente belga
652.862.

10 La invención se puede ilustrar más aún con los
siguientes ejemplos de formas preferidas de la misma aun-
que se hace constar que estos ejemplos se incluyen aquí
meramente para fines de ilustración y no para limitar el
alcance de la invención a menos que de otro modo se indi-
que específicamente.

15

EJEMPLO I

Las emulsiones fotográficas para positivos di-
rectos de haluro de plata veladas monodispersadas, mues-
tran aumentos considerables en la sensibilidad fotográfi-
ca en comparación con las emulsiones fotográficas de halu-
ro de plata veladas no monodispersadas para positivos di-
20 rectos. Además, los granos de haluro de plata en las
emulsiones fotográficas, veladas monodispersadas, para
positivo directo, pueden ser de forma cúbica regular.
Para ilustrar, las siguientes emulsiones fotográficas de
25 haluro de plata se prepararon como sigue:



Emulsión A

Se preparó una emulsión fotográfica de bromo-
yoduro de plata de granos de forma cúbica regular mono-
dispersados conteniendo aproximadamente 2,5 por ciento
5 de yoduro, con un tamaño promedio del grano de poco más
o menos 0,2 micrón, añadiendo (1) una solución acuosa de
bromuro de potasio y yoduro de potasio y (2) una solución
acuosa de nitrato de plata, simultáneamente a una solución
acuosa de gelatina agitada rápidamente, a una temperatura
10 de 70°C., durante un período de unos 35 minutos. El pH
es mantenido alrededor de 2 durante la precipitación y el
pAg es cerca de 9,4. La emulsión es endurecida por en
friamiento, triturada y lavada con agua fría del modo co-
mún y corriente.

15 Emulsión B

Se preparó una emulsión fotográfica de bromo-
yoduro de plata, de forma cúbicooctaédrica, monodispersa-
da, usando el procedimiento empleado en el Ejemplo A ex-
cepto que el pAg es mantenido cerca de 9,4 durante la for-
20 mación de los granos de haluro de plata. En cada una de
las Emulsiones A y B, por lo menos 95 por ciento, por pe-
so, de los granos de haluro de plata tienen un diámetro
que está dentro de poco más o menos 40 por ciento del diá-
metro medio del grano, es decir, el tamaño promedio del
25 grano de 0,2 micrón.

Emulsión C

Se preparó una emulsión fotográfica de haluro de
plata, no monodispersada, usando el procedimiento empleado



para la Emulsión A excepto que el pH es mantenido a 8 durante la formación del grano de haluro de plata. La emulsión resultante tiene un grano de tamaño promedio similar al de las Emulsiones A y B. Sin embargo, la frecuencia de la distribución del tamaño es considerablemente más amplia; es decir, sólomente 70 por ciento por peso, de los granos, tienen un diámetro que está dentro de 40 por ciento del diámetro medio del grano.

Cada una de las emulsiones fotográficas A, B y C es velada por reducción y al oro, añadiendo primero 0,2 mgr. de bióxido de tiourea y calentando durante 60 minutos a 65°C. y entonces añadiendo 4,0 mgr. de cloroaurato de potasio y calentando durante 60 minutos at 65°C. A cada emulsión se le añaden 100 mgr. de un compuesto aceptador de electrones (5-m-nitrobencilidenorodanina) por gramomolécula de haluro de plata. Muestras de cada una de las emulsiones A, B y C son revestidas sobre un soporte de película de acetato de celulosa usando 100 mgr. de plata y 250 mgr. de gelatina por pie cuadrado de soporte. Una muestra de cada revestimiento es expuesta en un sensitómetro Eastman Ib, revelada durante 6 minutos en Revelador Kodak DK-50, fijada, lavada y secada. La densidad máxima, sensibilidad fotográfica a una densidad dada menos de la densidad máxima y gamma son determinadas usando el mismo procedimiento con cada revestimiento. Se obtuvieron los siguientes resultados:



TABLA I

<u>Emulsión</u>	<u>D-máx.</u>	<u>Sensibilidad Relativa</u>	<u>Gamma</u>
A	1,8	159	2,8
B	1,8	170	1,8
5 C	1,76	100	1,6

De los resultados arriba indicados se puede ver que los granos de haluro de plata de una frecuencia de diámetro prácticamente uniforme en emulsiones fotográficas de haluro de plata velada para positivos directos (Emulsiones A y B) aumentan substancialmente la sensibilidad fotográfica. Además, de la tabla de más arriba se puede ver que los granos de haluro de plata de forma cúbica regular en tales emulsiones (Emulsión A) aumentan significativamente el contraste.

15 Cuando el procedimiento descrito más arriba es repetido se obtienen resultados similares con agentes veladores como la hidrazina, cloruro de tetra(hidroximetilo) fosfonio, trietilenotetramina y con agentes veladores auríferos o de metal noble como el auritiocianato de potasio, metocloruro de 2-aurosulfobenzotiazol, hexacloropaladato de amonio $\overline{[(NH_4)_2PdCl_6]}$ y otros similares.

EJEMPLO II

25 Como ya se indicó, los granos de haluro de plata que son velados con una combinación de baja concentración de agente velador reductor y agente velador de metal noble, se distinguen por una pérdida rápida de velo al ser



blanqueados químicamente. Para ilustrar, una muestra de las Emulsiones A y B es blanqueada antes del revelado en un blanqueador químico que tiene la siguiente composición:

	Cianuro de Potasio	50 mgr.
5	Acido acético glacial	3,47 cc.
	Acetato de sodio	11,49 gr.
	Bromuro de potasio	119 mgr.
	Agua para	1,0 litro

La muestra de la película es blanqueada durante 10 minutos a 68°F. en el blanqueador de más arriba sin ninguna agitación. Entonces los revestimientos son lavados con agua corriente durante 10 minutos y se dejan secar a la temperatura del ambiente local. Entonces los revestimientos son revelados durante 6 minutos en revelador Kodak DK-50, fijados, lavados y secados del modo común y corriente. Cada muestra de película presenta una pérdida de más de 45 por ciento en densidad máxima después de ser blanqueada.

EJEMPLO III

En las emulsiones fotográficas de haluro de plata para positivo directo aquí descritas es posible incluir acopladores formadores de colores. Para ilustrar, los colorantes indicados en la siguiente Tabla 2 fueron añadidos a muestras de la emulsión de bromoyoduro de plata velada por reducción y al oro del Ejemplo I que contiene el aceptador de electrones 5-m-nitrobencilidenorodanina (Emulsión A), y la emulsión es digerida durante 10 minutos a 52°C.



Las dispersiones de acoplador que se derritieron a 40°C. se añadieron a la emulsión donde se ha indicado en la siguiente Tabla 2. Las emulsiones se enfriaron a 40°C., se secaron y se revistieron sobre soporte de película de acetato de celulosa común y corriente, como en el Ejemplo I. Los revestimientos sobre película fueron expuestos y revelados como se ha indicado en la siguiente tabla para dar imágenes en color por inversión.

TABLA 1

<u>Revesti</u> <u>miento</u>	<u>Colorante</u> <u>(gr./gramomol.)</u>	<u>Región</u> <u>Sensib.</u>	
10	1	Ninguno	Azul
	2	Hidróxido anhidro-1'-etilo-3-(3-sulfobutilo)tia-2'-cianina (0,2), más Hidróxido anhidro-1-etilo-1'-(4-sulfobutilo)-2,2'-cianina (0,2)	Verde
	3	Bromuro 3,3'-dimetilo-8,10-di(m-toloxi)tiacarbocianina	Rojo
15	4	Bromuro 3,3'-dimetilo-8,10-di(m-toloxi)tiacarbocianina (0,2)	Rojo

337855



TABLA 1 (continúa)

<u>Acoplador formador de color</u>	<u>Exposición</u>	<u>Color formado por aco- plador</u>	<u>Tipo de procedi- miento</u>
α -(3- $\sqrt{\alpha}$ -(2,4-di-amil- fenoxi)butiramida/benzoil -2-metoxiacetaniida	Tungsteno filtros Wratten 35 y 38A	Amarillo	A
1-(2,4,6-triclorofenilo)- 3,3'-(2", 4"-di-t-amilfe- noxi-acetamido)bencimidazo-5- pirazolona	Tungsteno filtros Wratten 61 y 16	Magenta	A
5- $\sqrt{\alpha}$ -(2,4-di-t-amilfenoxi) hexanamido-2-heptafluoro- butiramidofenol 1-hidroxi-2- $\sqrt{\alpha}$ (2,4-di-t- amilfenoxi-n-butilo)- naftamida	Tungsteno filtro Wratten No. 29	Cyan	A
1-hidroxi-2- $\sqrt{\beta}$ -(2-acetami- do)-fenetilo- $\sqrt{\beta}$ -naftalamida	Luz cali- dad diurna filtro Wratten No. 16	Cyan	B

A-Procedimiento de color por inversión descrito en la paten-
te norteamericana de Graham 3.046.129, expedida en Julio 24
de 1.962 en el Ejemplo (a) (co.27, líneas 25 et seq.) excep-
to que se ha omitido el revelado para blanco y negro (MQ)
y el revelado de color es reducido a 1 minuto y hecho en os-
curidad total hasta después del fijado.

B-Procedimiento de color para revelar imágenes de color cyan
como se describió en la patente norteamericana de Vittum et
al 3.002.836 expedida en octubre 3 de 1.961 en el Ejemplo III
(col.4, líneas 45 et seq.) excepto que se ha omitido el reve-
lado para blanco y negro (MQ).

337855



EJEMPLO IV

Es posible usar cualquiera de los haluros de plata
fotográfica en las emulsiones fotográficas veladas para posi-
tivos directos de esta invención. Para ilustrar, se prepa-
raron las siguientes emulsiones fotográficas:

5

Emulsión Fotográfica de Bromuro de Plata (Emulsión A)

Se preparó una emulsión fotográfica de bromuro de
plata monodispersada añadiendo una solución acuosa de bromuro
de potasio y una solución acuosa de nitrato de plata simultá-
neamente a una solución acuosa de gelatina rápidamente agita-
da a una temperatura de 70°C. durante un período de aproxima-
damente 35 minutos. El pH se mantuvo cerca de 2 y el pAg
cerca de 8,5 durante la adición. La emulsión fotográfica
resultante es velada por reducción y al oro añadiendo primero
0,25 mgr. de bióxido de tiourea y calentado la emulsión du-
rante 60 minutos a 65°C. y entonces añadiendo 4 mgr. de clo-
roaurato de potasio y calentando durante aproximadamente 35
minutos a 65°C. Se añadieron a la emulsión 100 mgr. de un
compuesto aceptador de electrones (5-m-nitrobencilidenorodani-
na).

15

20

Emulsión Fotográfica de Clorobromuro de plata (Emulsión B)

Se preparó una emulsión de clorobromuro de plata
monodispersada conteniendo 20 gramomol. por ciento de cloruro
añadiendo una solución acuosa de bromuro de potasio y cloruro
de potasio y una solución acuosa de nitrato de plata simultá-
neamente a una solución acuosa de gelatina rápidamente agita-
da a una temperatura de 70°C. durante un período de 35 minutos

25



El pH se mantuvo cerca de 2 y el pAg cerca de 7,9. La emulsión fotográfica es velada por reducción y al oro añadiendo primero 0,5 mgr. de bióxido de tiourea y calentando la emulsión durante 60 minutos a 65°C. y entonces añadiendo 4 mgr. de cloroaurato de potasio y calentando durante 60 minutos a 65°C. Se añadieron a la emulsión 100 mgr. de un compuesto aceptador de electrones (5-m-nitrobenzilidenorodanina). En cada una de las Emulsiones A y B el tamaño promedio del grano es como de 0,2 micrón. Como se mostró con micrografías electrónicas, menos de 5 por ciento, por número, de los granos de haluro de plata gruesos, es decir, granos de haluro de plata mayores que el tamaño medio del grano, son más de 40 por ciento mayores en diámetro que el diámetro medio del grano. Una muestra de cada una de las Emulsiones A y B fué revestida sobre un soporte de acetato de celulosa a razón de 100 mgr. de plata y 250 mgr. de gelatina por pié cuadrado de soporte. Muestras de cada uno de los revestimientos fueron expuestas y reveladas como se describió en el Ejemplo 1. Se obtuvieron los siguientes resultados.

20

TABLA 3

<u>Emulsión</u>	<u>D-Máx.</u>	<u>Sensibilidad relativa</u>	<u>Gamma</u>
A	1,95	100	2,8
B	2,06	63	2,10

EJEMPLO V

25

Como ya se dijo, una emulsión fotográfica de haluro de plata para positivos directos, preferida de esta invención, comprende granos de haluro de plata de un diámetro prácticamente uniforme, que son velados por reducción y al oro con una



concentración baja de un agente velador reductor.

En este procedimiento es muy conveniente emplear también una concentración relativamente baja de un agente velador al oro ya que aumentar las concentraciones del agente velador aurífero, por lo general rebaja la sensibilidad fotográfica. Para ilustrar, la emulsión de bromoyoduro de plata de granos de forma cúbica finos del Ejemplo I (Emulsión A) es velada por reducción añadiendo primero 0,25 mgr. de bióxido de tiourca por gramomol. de haluro de plata y calentando la emulsión durante 60 minutos a 65°C. Entonces la emulsión es dividida en varias porciones y se añaden concentraciones variadas de cloroaurato de potasio, como se anota en la siguiente Tabla 4, a cada porción de la emulsión y cada porción es calentada durante 60 minutos a 65°C. A cada porción de la emulsión se añaden 500 mgr. por gramomol. de haluro de plata de un compuesto aceptador de electrones (yoduro de 1,3-dialilo-2-(3,5-dimetilo-1-fenilo-4-pirazolilo)venilo-4,5-biquinoxalino). Una muestra de cada porción de la emulsión es revestida sobre un soporte de película de acetato de celulosa usando 100 mgr. de plata y 250 mgr. de gelatina por pié cuadrado de soporte. Cada muestra del revestimiento fué expuesta y revelada como en el Ejemplo I. Se obtuvieron los siguientes resultados:

TABLA 4

<u>Revestimiento No.</u>	<u>Cloroaurato de Potasio (mgr/gramomol AgX)</u>	<u>Sensibilidad relativa</u>
1	6	100
2	4	178
3	2	224



Las emulsiones fotográficas de haluro de plata para positivos directos del arte anterior, comprendiendo granos de haluro de plata que son velados con una combinación de un agente reductor y un compuesto aurífero o un compuesto de un metal más electropositivo que la plata, como se describió en la patente británica 723.019, presentan solamente una sensibilidad fotográfica baja, por ejemplo, una sensibilidad fotográfica igual a la de las emulsiones fotográficas usadas en papeles comunes y corrientes para ampliar. Esta sensibilidad fotográfica en la escala relativa indicada en la Tabla 4 de más arriba, es solamente 10. Por lo tanto, las emulsiones fotográficas de haluro de plata para positivos directos aquí divulgadas presentan un aumento verdaderamente extraordinario de la sensibilidad fotográfica en comparación con las emulsiones fotográficas de haluro de plata para positivos directos del arte anterior.

Así, pues, en la práctica de esta invención se emplean emulsiones fotográficas de haluro de plata para positivos directos que poseen una excelente sensibilidad fotográfica. Estas emulsiones se preparan preferiblemente usando agentes veladores al oro en combinación con agentes veladores reductores a concentraciones bajas. En vista de su mayor sensibilidad fotográfica, las emulsiones fotográficas de haluro de plata para positivos directos aquí divulgadas se prestan especialmente para una variedad de usos en el campo fotográfico. Por ejemplo, se pueden emplear en planchas litográficas de imprimir, especialmente en aquéllas de la clase divulgada en la patente norteamericana 3.146.104, expedida en agosto 25 de 1.965, en materiales para transferencia de colores, en procedimientos directos de inversión de colores, etc.

337855



Los granos de haluro de plata se pueden velar al oro usando técnicas de elaboración especiales, si es conveniente; por ejemplo, un revestimiento de una emulsión de haluro de plata velada por reducción conteniendo un compuesto aceptador de elec-
5 trones, puede exponerse y bañarse en una solución de una sal de oro como tiocianato aurífero que puede contener una pequeña concentración, por ejemplo, de menos de cerca de 0.5 por ciento, de un halógeno como bromuro. Entonces el revestimiento se puede revelar en un revelador alcalino como el Re-
10 velador Kodak DK-50 o el Revelador Kodak DK-19, durante 5-10 minutos a 20°C. Otro sistema de inversión interesante implica revelar, en un revelador velador, una emulsión fotográfica de haluro de plata que ha sido tratada con un agente velador reductor como el cloruro estañoso. Este sistema con-
15 siste en exponer y revelar la emulsión fotográfica arriba mencionada en un revelador alcalino velador, como el Revelador Kodak DK-50 al cual se han añadido concentraciones pequeñas, por ejemplo, hasta cerca de 0,2 gramos por litro de trietil-
20 lenotetramina y 1-fenilo-3-pirazolidona para obtener una imagen por inversión.

Las emulsiones fotográficas de haluro de plata veladas para positivos directos aquí descritas también se pueden usar en la formación de imágenes negativas de colorantes azoicos. La técnica de blanquear un colorante azoico quí-
25 micamente comprendiendo la oxidación de plata metálica, es bien conocida. En tales métodos, un colorante azoico en un revestimiento conteniendo una imagen gradual de plata metálica, es blanqueada en proporción a la plata bajo condiciones fuertemente ácidas dando una imagen en colorante por inversión.
30 La velocidad del blanqueo puede ser aumentada mediante acele-

337855

10



radores como la fenacina 2-hidroxi-3-amino o ácido antraqui-
nona-beta-sulfónico, como se muestra, por ejemplo, en la pá-
gina 643 de "Photographic Chemistry" (Química de la fotogra-
fia), edición inglesa, volumen 2, por Pierre Glafkides. Es-
5 ta clase de procedimiento blanqueador puede emplear una emul-
sión fotográfica de haluro de plata para positivo directo,
de granos muy finos, de la clase aquí descrita. La exposi-
ción, revelado en un revelador alcalino como el Revelador
Kodak DK-50 y el fijado, dan una imagen de plata positiva di-
10 recta sin ningún efecto sobre el colorante azoico. El blan-
queo del colorante, el blanqueo de la plata y fijado, comunes
y corrientes, entonces dan una imagen de colorante por inver-
sión de la imagen de plata y también una inversión del colo-
rante del objeto original con una proporción excelente de má-
15 xima densidad a mínima densidad.

Como aquí se ha mostrado, es posible incorporar aco-
pladores formadores de colores en las emulsiones fotográficas
de haluro de plata para positivos directos de esta invención.
Se ha encontrado que la inclusión de un acoplador formador de
20 color o disolvente de acoplador en la emulsión, mejora nota-
blemente la calidad de la inversión obtenida en reveladores
para blanco y negro conteniendo elón-hidroquinona. Usando
este tipo de revelador con tales emulsiones se obtiene un
aumento de contraste y una densidad mínima más baja.

25 Las emulsiones fotográficas de haluro de plata ve-
lada para positivos directos de esta invención, también se
pueden usar en los sistemas de transferencia de difusión de
colores en combinación con reveladores de colorantes. Desde
luego, los reveladores fotográficos que contienen la mitad
30 de colorante, pueden ser sintetizados. Al aplicar una solu-



ción alcalina a un elemento de una emulsión de haluro de plata para revelar una imagen expuesta negativa, conteniendo uno de estos reveladores de colorantes, el revelador de colorante se inmoviliza en el elemento donde ocurre el revelado, es decir, en las zonas expuestas. Cuando una muestra bajo tratamiento alcalino de este material se pone en contacto con una hoja receptora, se obtiene una copia positiva por transferencia compuesta de colorante-revelador transferido y una copia negativa compuesta de colorante-revelador no transferido cuando la imagen de plata negativa es blanqueada. Los revestimientos de colorante-revelador hechos con una emulsión de inversión de la clase divulgada aquí, se revelarán para rendir una imagen de plata positiva. Por lo tanto, una muestra bajo tratamiento alcalino de este material que se ponga en contacto con un receptor, rendirá una copia negativa por transferencia de colorante compuesta de colorante-revelador transferido y una copia positiva compuesta de colorante-revelador no transferido, cuando la imagen de plata positiva es blanqueada.

Las emulsiones fotográficas de haluro de plata velada para positivos directos de esta invención, también se pueden usar en los sistemas de inversión de transferencia química. El sistema de transferencia química se usa con frecuencia para hacer copias positivas de originales positivos y es muy popular porque se obtienen fácilmente imágenes estables en correcta orientación. El negativo se expone de un modo normal, entonces se pasa por un revelador disolvente en contacto con un receptor nucleado. La plata negativa expuesta es revelada, mientras el haluro de plata no expuesta se disuelve y difunde en la hoja receptora donde es depositada en los



núcleos y revelada. La copia por transferencia química se puede obtener en corto tiempo ya que no es necesario hacer otras operaciones. Las emulsiones fotográficas de haluro de plata veladas para positivo directo de esta invención, al ser expuestas a una imagen negativa seguido de revelado, dan una imagen de plata negativa en la capa de emulsión. En la presencia de un revelador disolvente, el haluro de plata expuesta que no se ha revelado, emigra al receptor nucleado donde es depositada como una imagen positiva. Las emulsiones de esta invención se pueden usar en procedimientos de transferencia química empleados para hacer una copia por transferencia química sea por el sistema de una hoja, en el cual la emulsión es revestida en el mismo soporte de la capa receptora, o por el sistema de dos hojas, en el cual las capas de la emulsión y receptor son revestidas en soportes separados.

Las emulsiones fotográficas de haluro de plata para positivos directos de esta invención también se pueden revelar en la presencia de vapores de amoníaco u otros compuestos gaseosos de la clase descrita en la patente norteamericana 3.158.481, expedida en Noviembre 24 de 1.954, patente norteamericana 3.144.334 expedida en agosto 11 de 1.964 y patente británica 973.965, publicada en Noviembre 4 de 1.964. El agente revelador se puede incluir en el revestimiento de emulsión o en una hoja separada. El amoníaco u otro compuesto gaseoso que se use para activar el revestimiento, se puede incorporar en una capa separada del elemento que contiene la emulsión. El amoníaco u otro activador puede estar en cualquier forma conveniente, por ejemplo, en la forma de un polímero de amoníaco. Estos materiales activadores



también se pueden incluir en una hoja separada del elemento que contiene la emulsión y activarse con calor. El revelado con amoníaco u otros activadores es especialmente interesante en el campo de copiar documentos donde la emulsión es revestida sobre papel o como material de película duplicador donde la emulsión es revestida sobre película.

Ciertas emulsiones fotográficas de haluro de plata para positivos directos de esta invención se pueden usar como material negativo aumentando la exposición. Así, pues, una emulsión fotográfica de bromuro de plata de grano fino de forma cúbica regular que ha sido velada por reducción y al oro usando concentraciones bajas de los agentes veladores, como se ha descrito aquí, se puede tratar primero con un compuesto aceptador de electrones como el cloruro de cianina dibromada 1,1'-diétilo-2,2' y después con un colorante sensibilizador ortocromático como la merocianina tiazolina-rodanina para obtener una emulsión fotográfica que se preste para este fin. El colorante sensibilizador ortocromático se usa generalmente en una concentración mucho más grande que la del compuesto aceptador de electrones, v.g., por lo general se usa en una concentración que es como el doble de la concentración del compuesto aceptador de electrones. Cuando esta emulsión se expone por proyección, da una imagen positiva directa. Cuando la exposición es aumentada, produce una imagen negativa.

Si se desea, las emulsiones de haluro de plata para positivos directos descritas aquí se pueden mezclar para modificar las propiedades fotográficas. Por ejemplo, las emulsiones de haluro de plata veladas para positivos directos de sensibilidad y/o contraste diferentes, se pueden mezclar para producir materiales para positivos directos que poseen una la-



titud de exposición más amplia.

5 Si bien la invención se ha descrito con lujo de detalles con referencia a ciertas formas preferidas de la misma, se hace constar que es posible hacerle varia ciones y modificaciones sin departir del espíritu y alcance de la invención como se ha descrito más arriba y hasta aquí y como se define en las reivindicaciones ad-
juntas.

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 11 de Marzo de 1.966, bajo el número 533.440 y el 17 de Enero de 1.967, bajo el número 609.790, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

20 1.- Un método de reproducción fotográfica, que comprende exponer a un objeto un material fotográfico sensible que contiene una capa de una emulsión positiva



directa de haluro de plata que comprende granos de plata velados, teniendo al menos el 95% en peso y/o al menos el 95% en número de dichos granos un diámetro que está dentro de aproximadamente el 40% del diámetro de grano medio, y revelar el material sensible expuesto para formar una imágen positiva.

5

2.- Un método según la reivindicación 1, en el cual dichos granos de haluro de plata son granos de forma cúbica regular que tienen un diámetro medio del grano en la escala de poco más o menos 0,01 a como 2 micrones.

10

3.- Un método según la reivindicación 1, en el que dicha emulsión comprende granos de haluro de plata velados por reducción y al oro y un compuesto que acepta electrones, y por lo menos 95 por ciento, por peso, de dichos granos tienen un diámetro que está dentro de poco más o menos 40 por ciento del diámetro medio del grano.

15

4.- Un método según la reivindicación 3, en el cual los granos son velados con miliequivalente de poco más o menos 0,001 a cerca de 0,06 por gramomol. de haluro de plata de un agente velador reductor y como 0,001 a cerca de 0,01 miligramomol. por gramomol. de haluro de plata de un agente velador aurífero.

20

5.- Un método según la reivindicación 3, en el cual el compuesto que acepta electrones en un compuesto orgánico que tiene un potencial anódico polarográfico de media onda y un potencial catódico polarográfico de media onda los cuales, al juntarse dan una suma positiva.

25

6.- Un método según la reivindicación 3, en el cual el compuesto que acepta electrones es un compuesto orgánico que sensibiliza espectralmente en la escala cer-

30

337855



ca 480 a cerca de 800 mμ.

5 7.- Un método según la reivindicación 4, en el cual la proporción del agente velador al oro al agente velador reductor está en la escala cerca de 1:3 a cerca de 20:1.

8.- Un método según la reivindicación 7, en el cual el haluro de plata comprende por lo menos 50 gramomol. por ciento de bromuro y el compuesto que acepta electrones es un colorante de cianina.

10 9.- Un método según la reivindicación 8, en el cual el colorante de cianina contiene por lo menos un equivalente gramomol de halógeno combinado que tiene un peso atómico en la escala de 35 a 127 aproximadamente.

15 10.- Un método según la reivindicación 1, en el que se emplea un elemento fotográfico que comprende un soporte y por lo menos una capa fotográfica de haluro de plata que comprende granos de haluro de plata velada, y por lo menos 95 por ciento, por peso, de dichos granos tienen un diámetro que está dentro de poco más o menos
20 40 por ciento del diámetro medio del grano.

11.- Un método según la reivindicación 1, en el que se emplea un elemento fotográfico que comprende un soporte y por lo menos una capa fotográfica de haluro de plata que comprende granos de haluro de plata velada por
25 reducción y al oro y un compuesto que acepta electrones, y por lo menos 95 por ciento, por peso, de dichos granos tienen un diámetro que está dentro de poco más o menos 40 por ciento del diámetro medio del grano.

30 12.- Un método según la reivindicación 11, en el cual el compuesto que acepta electrones tiene la fór-



mula: A-L-B donde L es una cadena de metina conteniendo de 2 a 3 átomos de carbono; A es un núcleo de indol 2-aromáticamente substituído fijado a la cadena de metina mediante el átomo 3-carbono del núcleo de indol; y B es un núcleo heterocíclico orgánico, siendo dicho núcleo, donde L representa una cadena de metina de 2 átomos de carbono, un núcleo desensibilizador para proveer un colorante de cianina dimetina asimétrico, y, donde L es una cadena de metina de 3 átomos de carbono, B es un núcleo de indol 2-aromáticamente substituído adherido a la cadena de metina mediante el átomo 3-carbono del núcleo de indol.

13.- Un método según la reivindicación 12, en el cual el compuesto que acepta electrones es un colorante de indol imidazoquinoxalina.

14.- Un método según la reivindicación 12, en el cual el haluro de plata comprende por lo menos 50 gramomol. por ciento de bromuro y los granos de haluro de plata son velados con un miliequivalente de 0,001 a cerca de 0,06 por gramomol. de haluro de plata de un agente velador reductor y como 0,001 a cerca de 0,01 miligramomol. por gramomol de haluro de plata de un agente velador aurífero, siendo la proporción del agente velador aurífero al agente velador reductor alrededor de 1:3 a cerca de 20:1.

15.- Un método según la reivindicación 10 en el cual dichos granos de haluro de plata son granos de forma cúbica regular que tienen un diámetro medio del grano en la escala de poco más o menos 0,01 a 2 micrones, y por lo menos 95 por ciento, por peso, de dichos granos tienen un diámetro que está dentro de poco más o menos 40 por ciento de dicho diámetro medio del grano, y dichos granos en dicha



emulsión son de tal naturaleza que una porción de prueba de los mismos cuando es revestida sobre un soporte como una emulsión fotográfica de haluro de plata para dar una densidad máxima de por lo menos 1 al ser revelada durante 5 6 minutos a 20°C en un revelador apropiado, tiene una densidad máxima que es por lo menos como 30 por ciento mayor que la densidad máxima de una porción revestida de prueba idéntica que se ha revelado durante 6 minutos en un revelador apropiado a unos 20°C. después de haber sido 10 blanqueada durante 10 minutos a unos 20°C en una composición blanqueadora como sigue: Cianuro de potasio, 50 mgr, ácido acético (glacial), 3,47 cc., acetato de sodio, 11,49, gr, bromuro de potasio, 119 mgr, y agua para 1,0 litro.

16.- Un método según la reivindicación 11, en el cual el agente velador reductor es bióxido de tiourea y el agente velador al oro es cloraurato potásico.

17.- Un método según la reivindicación 14, en el cual el agente velador reductor es bióxido de tiourea y el agente velador al oro cloraurato potásico.

20 18.- Un método según la reivindicación 10, en el cual, junto a los granos de haluro de plata, hay un acoplador formador de color.

19.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende poner en contacto 25 (1) granos de haluro de plata, por lo menos 95 por ciento, por peso, de los cuales tienen un diámetro que está dentro de poco más o menos 40 por ciento del diámetro medio del grano, con (2) un miliequivalente de poco más o menos 0,001 a cerca de 0,06 por gramomol. de haluro de plata de un agente velador reductor y como 0,001 a cerca de 0,01 30

337855

miligramomol. por gramomol. de haluro de plata de un agente velador aurífero (3) a una temperatura en la escala de poco más o menos 40 a cerca de 100°C., siendo la proporción de agente velador al oro a agente velador reductor cerca de 1:3 a cerca de 20:1.

20.- Un método según la reivindicación 19, en el cual el haluro de plata comprende por lo menos 50 gramomol. por ciento de bromuro y tiene un grano de un diámetro medio en la escala de poco más o menos 0,01 a cerca de 2 micrones.

21.- Un método según la reivindicación 19, en el cual los granos de haluro de plata se ponen en contacto con el agente velador reductor y después se ponen en contacto con el agente velador aurífero.

22.- Un método según la reivindicación 19, en el cual el agente velador reductor es bióxido de tiourea y el agente velador aurífero es clorocaurato potásico.

23.- Un método según la reivindicación 19, que comprende añadir un compuesto que acepta electrones a los granos de haluro de plata después que se han puesto en contacto con los agentes veladores reductor y aurífero.

24.- Un método según la reivindicación 1, en el que dicha emulsión contiene no más de poco más o menos 5 por ciento, por número, de granos de haluro de plata de un diámetro como más de 40 por ciento mayor que el diámetro medio del grano.

25.- Un método de reproducción fotográfica.
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cincuenta y siete hojas

escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P. A.

28 FEB 1968



Alberto de los Angeles
P. A.

337855