

P.- 34.598

U.S. Applications NOS  
533.455 and 609.716

337856

1968

**Memoria descriptiva**



**para solicitar** PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA **por 20 años**

**a nombre de** KODAK S.A.

**entidad / de nacionalidad** española

**con domicilio en** Irún 15, Madrid

**por:** "UN METODO DE REPRODUCCION FOTOGRAFICA"

22.2.68.



La presente invención se refiere a materiales  
fotográficos, y más en particular a materiales fotográfi-  
cos positivos directos perfeccionados.

Se han preparado materiales positivos directos  
añadiendo a un agente reductor de emulsión de haluro de  
5 plata, un compuesto de un metal más electropositivo que  
la plata, y un aceptor de electrones. Una de las principa-  
les ventajas de tales emulsiones positivas directas es  
que las áreas de mucha luz de las imágenes obtenidas con  
10 estos materiales están sustancialmente exentas de velo.  
Sin embargo, los materiales conocidos de este tipo, por  
ejemplo según se describen en la patente británica  
723.019, han requerido una exposición con luz de longitud  
de onda de 4000 a 4800 Å. En otras palabras, han sido sus-  
15 tancialmente insensibles a las radiaciones de mayor longi-  
tud de onda, tal como la radiación verde y roja. Se ha ha-  
llado ahora una clase de colorantes que son eficaces acep-  
tores o captadores de electrones, y que además son efica-  
ces sensibilizadores espectrales de estas emulsiones. Es-  
20 ta clase de colorante difiere de los colorantes usados en  
la patente británica 723.019, ya que dan mejor sensibili-  
zación espectral. Ello permite usar solo un compuesto pa-  
ra proporcionar las funciones deseadas, tanto de sensibi-  
lización espectral como de captación de electrones.

Según la presente invención, se proporcionan  
25 emulsiones fotográficas de haluro de plata, positivas di-  
rectas, que están veladas con un agente reductor y un com-  
puesto de un metal más electropositivo que la plata, que  
contiene, adsorbido sobre la superficie de dichos granos,  
un aceptor de electrones que sensibiliza espectralmente a  
30



la emulsión, para radiaciones que tienen una longitud de onda mayor que aproximadamente  $480 \text{ m}\mu$ , de manera que la relación entre la velocidad relativa del color complementario del azul y la velocidad relativa del azul, en la emulsión, es mayor que 7, preferiblemente mayor que 10.

Los compuestos preferidos de la invención son aquellos aceptores de electrones que además tienen un potencial polarográfico anódico y un potencial polarográfico catódico, y que, cuando se añaden juntos, dan una suma positiva.

Los aceptores de electrones sensibilizadores espectrales pueden ser colorantes de dimetino- y trimetionocianina que contienen un núcleo de indol con un sustituyente aromático en posición 2, y unido por su átomo de carbono 3 a la cadena de metina. Para mayor ventaja, en estos colorantes se incluye también un núcleo des-sensibilizador, además del núcleo de indol. Tal como se usa aquí y en las reivindicaciones adjuntas, "núcleo des-sensibilizador" se refiere a aquellos núcleos que, cuando se convierten en un colorante de carbocianina simétrico y se añaden a una emulsión de gelatina y clorobromuro de plata que contiene 40% en moles de cloruro y 60% en moles de bromuro, en concentración de 0,01 a 0,2 g de colorante por mol de plata, producen, por captación de electrones, una pérdida de al menos aproximadamente 80% de la velocidad del azul de la emulsión, cuando se expone sensitométricamente y se revela durante 3 min en el revelador Kodak D-19, a 20°C. Preferiblemente, los núcleos des-sensibilizadores son aquellos que, cuando se convierten en colorante de carbocianina simétrica y se ensayan como se acaba de des-

30  
20.4.67.



cribir, des-sensibilizan de forma esencialmente total a la emulsión de ensayo, respecto a la radiación azul. El término des-sensibilización sustancialmente total, tal como aquí se usa, se refiere a los núcleos que, cuando se ensayan como se ha descrito antes, producen una pérdida de velocidad a la radiación azul al menos aproximadamente igual al 90%, y preferiblemente mayor del 95%.

5

10

Los aceptadores de electrones sensibilizadores espectrales empleados en la invención pueden tener la fórmula general siguiente:

D-L-B

Ia

15

20

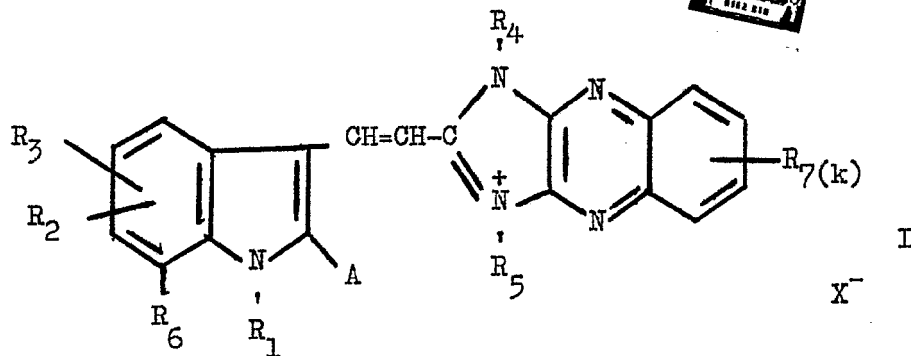
25

donde L representa una cadena de metina que contiene de 2 a 3 átomos de carbono; D representa un núcleo de indol con un sustituyente aromático en posición 2, unido a la cadena de metina por el átomo de carbono 3 del núcleo de indol; y B representa un núcleo heterocíclico, siendo dicho núcleo, cuando L representa una cadena de metina de 2 átomos de carbono, un núcleo des-sensibilizador para proporcionar un colorante de dimetinocianina asimétrica, y cuando L representa una cadena de metina de 3 átomos de carbono, B representa un núcleo de indol con un sustituyente aromático en posición 2, unido a la cadena de metina por el átomo de carbono 3 del núcleo de indol. Un núcleo des-sensibilizador especialmente útil, cuando L es una cadena de metina que contiene 2 átomos de carbono, es un núcleo de imidazo- $\overline{4}$ ,5- $\overline{b}$ -quinoxalina unido a la cadena de metina por el átomo de carbono 2.

30  
20.4.67.

Los aceptores de electrones sensibilizadores espectrales pueden tener especialmente la siguiente fórmula

la general:



5

10

15

20

25

30

donde A representa un radical arilo, por ejemplo fenilo o naftilo, que puede contener sustituyentes, por ejemplo un alcoholo de 1 a 8 átomos de carbono, grupos alcoxi de 1 a 8 átomos de carbono, átomos de halógeno, por ejemplo bromo, cloro o yodo, o grupos arilo, por ejemplo fenilo, o un radical aromático heterocíclico que tenga 5 ó 6 átomos de carbono, y siendo el heteroátomo nitrógeno, azufre u oxígeno;  $R_2$  y  $R_3$  representan, cada una, un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, por ejemplo cloro, bromo o yodo, un radical alcoholo, preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono, que puede estar sustituido, por ejemplo con hidroxilo o un grupo alcoxi de preferiblemente 1 a 8 átomos de carbono, o bien  $R_2$  y  $R_3$ , consideradas juntas, representan los átomos necesarios para completar un anillo aromático condensado que tiene 6 átomos de carbono;  $R_1$  representa un radical alcoholo, preferiblemente que contenga de 1 a 8 átomos de carbono, que puede estar sustituido, por ejemplo con radicales sulfo, sulfato o carboxi;  $R_4$  y  $R_5$  representan, cada una, un radical alcoholo, preferiblemente que contenga de 1 a 18 átomos de carbono, que puede estar sustituido con, por ejemplo, radicales sulfo, sulfato, carboxi o hidroxilo, o representan un alquenilo, por

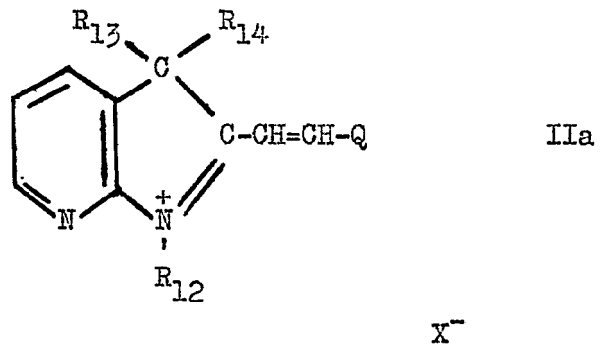
20.4.67.

337856



ejemplo propenilo, alilo y butenilo; o un alquinilo, por ejemplo propargilo, o cicloalcohilo, por ejemplo ciclobutilo y ciclohexilo, dialcoholaminoalcohilo, por ejemplo dimetilaminoetilo, o un radical arilo, por ejemplo fenilo, p-tolilo, o-tolilo o 3,4-diclorofenilo;  $R_6$  es igual que  $R_2$ , o bien, considerada junto con  $R_1$ , representa un radical alcohileno, por ejemplo trimetileno o dimetileno;  $R_7$  representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo nitro;  $k$  representa un entero de 1 a 3; y X representa un anión, preferiblemente cloruro, bromuro, yoduro, p-toluensulfonato, tiocianato, sulfonato, metilsulfato, etilsulfato o perclorato.

Como alternativa, los colorantes sensibilizadores espectrales pueden tener la fórmula siguiente:



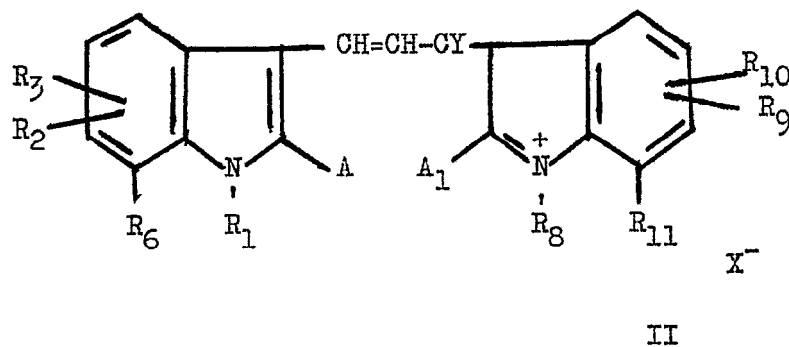
donde  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  y  $R_{14}$  representan, cada una, un alcoholo que contiene preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono, o un grupo arilo, por ejemplo fenilo; X tiene el significado antes indicado; y Q representa: (1)  $-CH=Q_1$ , donde  $Q_1$  representa los átomos necesarios para completar un núcleo des-sensibilizador para formar un colorante de trimetino-cianina, por ejemplo un núcleo de 6-nitrobenzotiazol, un núcleo de 5-nitroindolenina, un núcleo de imidazo- $\overline{4,5-b}$

30  
20.4.67.



-quinoxalina, o un núcleo de pirrolo- $[2,3-b]$ -pirido, o  
 (2) los átomos necesarios para completar un núcleo des-sen-  
 sibilizador para formar un colorante de dimetinocianina,  
 por ejemplo un núcleo de pirazol o un núcleo de indol con  
 un sustituyente aromático en posición 2, unido por su át-  
 mo de carbono 3 a la cadena de metina.

Entre los colorantes que tienen la fórmula Ia,  
 los aceptores de electrones sensibilizadores espectrales  
 útiles pueden tener la fórmula:



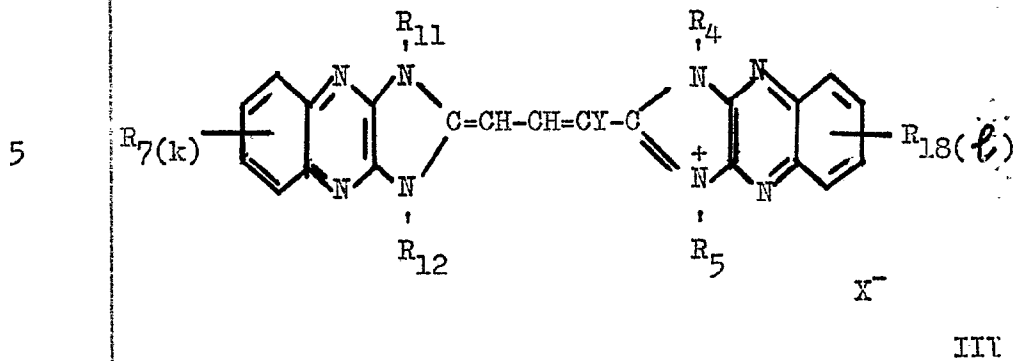
donde X, A, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>6</sub> tienen los significados antes  
 indicados; A<sub>1</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub> y R<sub>11</sub> son iguales, respectiva-  
 mente, a A, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>6</sub>; e Y representa un átomo de  
 hidrógeno, un arilo, por ejemplo fenilo, un alcoholo que  
 contenga preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono, un  
 alcoxi que contenga preferiblemente de 1 a 8 átomos de  
 carbono, un grupo fenilo sustituido o un grupo aromático  
 heterocíclico, por ejemplo un radical tiofeno.

En la práctica de la invención se pueden usar  
 colorantes de imidazo- $[4,5-b]$ -quinoxalinotrimetinocianina,  
 donde cada núcleo está unido por su átomo de carbono 2 a  
 la cadena de metina. Entre tales colorantes son típicos

30  
 20.4.67.



los que tienen la siguiente fórmula general:



10 donde k, X, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>7</sub> tienen los significados antes indicados; R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> son iguales que R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub>; R<sub>18</sub> es igual que R<sub>7</sub>, y *l* representa un entero de 1 a 3.

15 Finalmente, el aceptor de electrones sensibilizador espectral puede ser un colorante de carbocianina, donde al menos un núcleo, y preferiblemente dos núcleos, contienen sustituyentes des-sensibilizadores, por ejemplo nitro.

20 Los colorantes útiles en la invención se pueden preparar de cualquier manera usual, tal como tratando a reflujo, en un disolvente adecuado, un derivado carboaldehydico de un compuesto que proporcione un núcleo, y una sal cuaternaria, alcohol-sustituída, que proporcione el segundo núcleo. Los colorantes según la fórmula II se pueden preparar como se describe en la patente EE.UU.

25 2.930.694, y los de fórmula III como se describe en la patente belga 660.253. Los colorantes de 2-(sustituyente aromático)-indoldimetinocianina, una de cuyas características es un núcleo des-sensibilizador, que son útiles en la invención, están descritos en la solicitud de patente de EE.UU. 533.459. Los colorantes XVI, XVII y XVIII se

30  
20.4.67.



2 5 48  
pueden preparar como se describe en la patente EE.UU.  
2.930.694.

5 Otra ventaja de los colorantes descritos en la  
fórmula Ia, donde D representa un núcleo de benz- $\left[ \text{g} \right]$ -in-  
dol con un sustituyente aromático en posición 2, o un nú-  
cleo de 2-piridilo, es que se pueden usar con dispersiones  
copuladoras de color, mientras que los colorantes conoci-  
dos de indol con un sustituyente aromático en posición 2,  
asimétricos, no se pueden usar como sensibilizadores en  
10 presencia de dispersiones copuladoras.

La concentración más útil de aceptores de  
electrones sensibilizadores espectrales, en las emulsio-  
nes veladas de la invención, es de 50 a 2000, y preferi-  
blemente de 400 a 800 mg por mol de plata. Sin embargo,  
15 estas concentraciones se indican exclusivamente a título  
de ejemplo; las concentraciones óptimas varían mucho, se-  
gún el compuesto concretamente usado.

En la invención se puede usar cualquier emul-  
sión de haluro de plata. Por ejemplo, se puede trabajar  
20 con emulsiones de haluro de plata tal como cloruro de pla-  
ta o bromuro de plata, y haluros de plata mixtos, tal co-  
mo bromoyoduro de plata, clorobromuro de plata o clorobro-  
moyoduro de plata. Son particularmente útiles las emulsio-  
nes de bromohaluro de plata que comprenden más del 50% en  
25 moles de bromuro. Estas emulsiones son veladas con la com-  
binación de un agente reductor y un compuesto de un metal  
más electropositivo que la plata. Entre los agentes reduc-  
tores útiles típicos se incluyen las sales estannosas, por  
ejemplo cloruro estannoso, hidrazina, compuestos de azufre  
tales como dióxido de tiourea, sales de fosfonio tales co  
30  
20.4.67.



mo cloruro de tetra-(hidroximetil)-fosfonio y similares.

Los compuestos de metales tales como oro, rodio, platino, paladio e iridio se usan preferiblemente en forma de sales solubles, por ejemplo cloruro áurico y  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ .

5

Los aceptores de electrones sensibilizadores espectrales que dan resultados particularmente buenos en la práctica de la invención se pueden caracterizar en función de sus potenciales de semionda polarográficos, es decir, sus potenciales de oxidación-reducción determinados por polarografía. Se pueden hacer medidas catódicas con una solución  $1 \times 10^{-4}$  molar del aceptor de electrones en un disolvente, por ejemplo metanol, que sea 0,05 molar en cloruro de litio, usando un electrodo de mercurio, de goteo, designándose por  $E_c$  el potencial de semionda polarográfico de la onda catódica más positiva. Se pueden hacer medidas anódicas con solución disolvente acuosa  $1 \times 10^{-4}$  molar, por ejemplo soluciones metanólicas del aceptor de electrones que sean 0,05 molares en acetato sódico y 0,005 molares en ácido acético, usando una pasta de carbono o electrodo de grafito pirolítico, designándose por  $E_a$  el potencial voltimétrico de semipico de la respuesta anódica más negativa. En cada medida, el electrodo de referencia puede ser un electrodo acuoso de plata-cloruro de plata (cloruro potásico saturado), a 20°C. Las medidas electroquímicas de este tipo son conocidas en la técnica, y están descritas en "New Instrumental Methods in Electrochemistry" (Nuevos métodos instrumentales en electroquímica), por Delahay, Interscience Publishers, New York, New York, 1954; "Polarography" (Polarografía), por Kolthoff y Lingane, 2ª edición, Interscience Publishers,

10

15

20

25

30  
20.4.67.



New York, New York, 1952; "Analytical Chemistry", 36,  
2426 (1964), por Elving; "Analytical Chemistry", 30, 1576  
(1958), por Adams. Entre los compuestos que se pueden em-  
plear en la práctica de la invención como aceptores de  
5 electrones sensibilizadores espectrales se incluyen los  
compuestos orgánicos que tienen un potencial de semionda  
polarográfico anódico ( $E_a$ ) y un potencial polarográfico  
catódico ( $E_c$ ) que, sumados, den una suma positiva.

Los mejores resultados se obtienen usando  
10 aproximadamente de 0,05 a 40 mg, y preferiblemente de 0,05  
a 5 mg, de agente reductor por mol de haluro de plata, y  
de 0,5 a 15,0 mg, y preferiblemente de 0,5 a 4,0 mg, de  
compuesto metálico (por ejemplo sal de oro) por mol de ha-  
luro de plata. Sin embargo, estas concentraciones se pue-  
15 den variar en amplio intervalo, para obtener los resulta-  
dos deseados.

Las nuevas emulsiones de la invención se pue-  
den aplicar como revestimiento sobre cualquier soporte fo-  
tográfico adecuado, tal como vidrio, una base de película  
20 tal como acetato de celulosa, acetato-butilato de celulo-  
sa, un poliéster tal como politereftalato de etileno, pa-  
pel, papel revestido de barita, papel revestido de polio-  
lefina, por ejemplo papel revestido de polietileno o poli-  
propileno, que puede ser bombardeado con electrones para  
25 promover la adhesión de la emulsión.

Las emulsiones de la invención se pueden dis-  
persar en cualquier coloide hidrófilo fotográfico, tal co-  
mo cualquiera de los indicados en la patente EE.UU.  
3.039.873, y pueden contener cualquiera de los endurecedo-  
res o plastificantes indicados en dicha patente.

30  
20.4.67.



Tal como aquí se usa, "velado" se refiere a emulsiones que contienen granos de haluro de plata que producen una densidad al menos igual a 0,5 cuando son revelados, sin exposición, durante 5 min a 20°C, en revelador DK-50, estando la emulsión revistiendo a una cubierta de plata de 540 a 5400 mg/m<sup>2</sup>.

La invención será ilustrada por los ejemplos siguientes. En los ejemplos 1 a 4 se muestran emulsiones veladas con agente reductor y un compuesto de un metal más electropositivo que la plata, junto con aceptores de electrones sugeridos en la técnica anterior para estas emulsiones. En los ejemplos 5 a 17 se muestran los resultados superiores obtenidos con los aceptores de electrones sensibilizadores espectrales de la invención.

#### Ejemplos 1 a 17

Se prepara una emulsión de gelatina y bromo yoduro de plata (siendo yoduro el 2,5% en moles del haluro) y que tenía un tamaño medio de grano de aproximadamente 0,2 micras, por adición de una solución acuosa de bromuro potásico y yoduro potásico y una solución acuosa de nitrato de plata, simultáneamente, a una solución de gelatina rápidamente agitada, a una temperatura de 70°C, durante un período de aproximadamente 35 min. La emulsión es fijada por enfriamiento a baja temperatura, desmenuzada, y lavada por lixiviación con agua fría, de la forma usual. La emulsión es velada con oro, por reducción, añadiendo primero 0,75 mg de dióxido de tiourea por mol de plata, y calentando durante 60 min a 65°C, y añadiendo luego 7,5 mg de cloroaurato potásico por mol de plata, y calentando du

30  
20.4.67.



rante 60 min a 65°C. La emulsión velada es dividida en varias porciones, y se añade a una porción de la emulsión 0,87 milimoles, por mol de haluro de plata, de cada uno de los colorantes relacionados en la tabla siguiente. Cada porción es aplicada como revestimiento a un soporte de acetato de celulosa, con una deposición de 1080 mg de plata y 4300 mg de gelatina por m<sup>2</sup>. Cada revestimiento es expuesto a una fuente de wolframio, en un sensitómetro Eastman Ib. Se da a las emulsiones una exposición azul, a través de filtros Wratten 35 + 38A, y una exposición del color complementario del azul, a través de un filtro Wratten 16. Los revestimientos expuestos son tratados durante 6 min a temperatura ambiente, en revelador Kodak D-19, son fijados, lavados y secados, con los siguientes resultados:

337856

20.4.67.

Ejem- plo	Colo- rante	max.	Velocidad relativa del azul (B)	Velocidad relati- va del color com- plementario del azul (MB)	Relación entre color complemen- tario del azul y azul	'E <sub>a</sub> + E <sub>c</sub>
1	XIII	550	8,9	21,0	2,36	> 0,58
2	XIV	440	19,0	1,8	0,095	0,40
3	XIA	640	10,7	26,5	2,48	0,32
4	XV	610	5,9	34,0	5,76	> 0,23
5	XVI	625	27,5	347,0	12,6	> 0,80
6	XVII	660	18,5	490,0	26,5	> 0,65
7	XVIII	590	14,5	141,0	9,75	> 0,10
8	VIIA	690	17,5	501,0	28,7	> 0,28
9	VIIIA	660	23,0	1260,0	55,0	0,28
10	XA	620	19,5	417,0	21,3	> 0,10
11	XIIA	645	19,0	174,0	9,18	0,65
12	XX	570	19,5	468,0	24,0	> 0,10
13	VII	550	21,0	276,0	13,1	0,23
14	VIII	580	18,0	501,0	27,8	> 0,10
15	X	560	18,5	257,0	13,9	> 0,10
16	XI	575	21,0	302,0	14,4	> 0,48
17	XII	570	20,5	363,0	17,7	> 0,10



337856



Se verá en la tabla anterior que los aceptores de electrones sensibilizadores espectrales de la invención que: (1) tienen un potencial polarográfico anódico ( $E_a$ ) y un potencial polarográfico catódico ( $E_c$ ), medidos según se ha descrito, que, sumados, dan una suma positiva (determinados según se describe más adelante), y (2) proporcionan una sensibilidad espectral tal que la relación entre la velocidad relativa del color complementario del azul y la velocidad relativa del azul, medidas como aquí se describe, es mayor que 7,0, dan una sensibilidad espectral sustancialmente perfeccionada, en comparación con los colorantes de la técnica anterior. Además, esto se efectúa con adición de solamente un compuesto, que actúa como sensibilizador espectral y como aceptor de electrones.

En los ejemplos anteriores se emplearon los siguientes colorantes.

Colorante	Nombre
XIII	Fenosafranina
XIV	Amarillo de pinacriptol
XIA	Cloruro de 3,3'-dietil-6,6'-dinitrotiacarbocianina
XV	Cristal violeta
XVI	Bromuro de 1,1'-dimetil-2,2'-difenil-3,3'-indolocarbo <span style="text-decoration: underline;">c</span> ianina
XVII	Perclorato de 1,1'-dimetil-2,2',8-trifenil-3,3'-indolocarbo <span style="text-decoration: underline;">c</span> ianina
XVIII	Bromuro de 2,2'-di-p-metoxifenil-1,1'-dimetil-3,3'-indolocarbo <span style="text-decoration: underline;">c</span> ianina

30  
20.4.67.



Colo- rante	Nombre
VIIA	Cloruro de 1,1',3,3'-tetraetilimidazo- <u>4,5-b</u> - quinoxalinocarbocianina
5	VIIIA p-toluénsulfonato de 6,6'-dicloro-1,1',3,3'-te- trafenilimidazo- <u>4,5-b</u> -quinoxalinocarbocianina
XA	p-toluénsulfonato de 1,1',3,3,3',3'-hexametil- 5,5'-dinitroindocarbocianina
XIIA	Yoduro de 5,5'-dicloro-3,3'-dietil-6,6'-dinitro- tiacarbocianina
10	XX p-toluénsulfonato de 1,3-dialil-2- <u>2</u> -(9-metil- 3-carbazolil)-vinil- <u>7</u> -imidazo- <u>4,5-b</u> -quinoxali- nio
VII	Yoduro de 1,3-dietil-1'-metil-2'-fenilimidazo- <u>4,5-b</u> -quinoxalino-3'-indolocarbocianina
15	VIII p-toluénsulfonato de 6-cloro-1'-1,2',3-trifenili midazo- <u>4,5-b</u> -quinoxalinocarbocianina
X	Yoduro de 1,1',3,3-tetrametil-5-nitro-2'-fenilin do-3'-indolocarbocianina
20	XI Yoduro de 3'-etil-1-metil-2-fenil-6'-nitro-3-in- dolotiacarbocianina
XII	p-toluénsulfonato de 5'-cloro-1,3'-dimetil-2-fe- nil-6'-nitro-3-indolotiacarbocianina

Si al hacer la emulsión para los ejemplos an-  
teriores se efectúa el velado con 0,2 mg de dióxido de  
25 tiourea y 4,0 mg de cloroaurato potásico, se obtienen re-  
sultados similares, mostrando las emulsiones un aumento  
de la sensibilidad global.

La presente solicitud que corresponde a la  
presentada en los Estados Unidos de América, el 11 de Mar  
30 zo de 1.966, bajo el número 533.455 y 17 de Enero de  
20.4.67.



1.967, número 609.761, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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:

1.- Un método de reproducción fotográfica, que comprende exponer a un objeto un material fotográfico sensible que contiene una capa de una emulsión fotográfica positiva directa que comprende granos de haluro de plata velados con un agente reductor y un metal más electropositivo que la plata que tiene adsorbido en la superficie de los granos un aceptador de electrones que sensibiliza espectralmente la emulsión a la radiación de una longitud de onda superior a  $430 \text{ m}\mu$  de modo que la relación entre la velocidad relativa del color complementario del azul y la velocidad relativa del azul de la emulsión, medidas como se describe en la memoria, es superior a 7.

2.- Un método según la reivindicación 1, en el que dicho aceptor de electrones tiene un potencial polarográfico anódico y un potencial polarográfico catódico, medidos como aquí se describe, que, sumados, dan una suma positiva.

3.- Un método según cualquiera de las reivin-

24  
22.2.68.



dicaciones 1 ó 2, en el que dicho aceptor de electrones sensibiliza espectralmente a la emulsión, de manera que la relación entre la velocidad relativa del color complementario del azul y la velocidad relativa del azul, medida como aquí se describe, es mayor que 10.

4.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se velan dichas emulsiones con de 0,05 a 5 mg de dióxido de tiourea por mol de haluro de plata.

5.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se velan dichas emulsiones con de 0,5 a 4,0 mg de cloroaurato potásico por mol de haluro de plata.

6.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dichas emulsiones contienen de 50 a 2000 mg de aceptor de electrones, por mol de haluro de plata.

7.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho aceptor de electrones es un colorante de dimetino- o trimetinocianina, que contiene un núcleo de indol con un sustituyente aromático en posición 2, unido por su átomo de carbono 3 a la cadena de metina, y un segundo núcleo des-sensibilizador, según se ha definido en la memoria.

8.- Un método según la reivindicación 1, en el que dicho colorante es un colorante de dimetinocianina, y dicho segundo núcleo es un núcleo de imidazo- $\overline{4,5-b}$ -quinoxalina, unido por su átomo de carbono 2 a la cadena de metina.

30  
22.2.68.

9.- Un método según la reivindicación 7, en



el que el aceptor de electrones tiene la fórmula general siguiente:

D-I-B

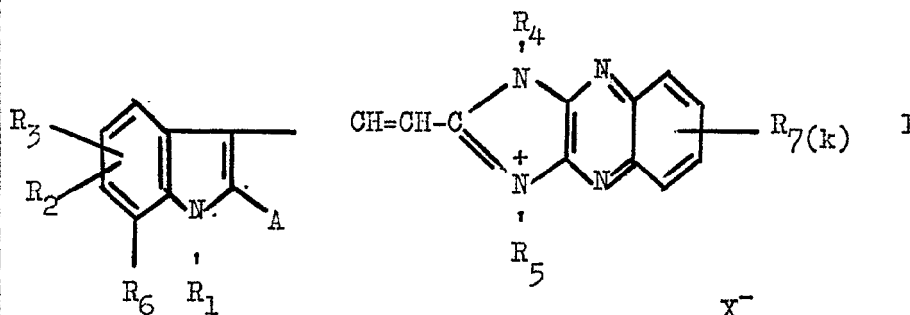
5 donde L representa una cadena de metina que contiene de 2 a 3 átomos de carbono; D representa un núcleo de indol con un sustituyente aromático en posición 2, unido a la cadena de metina por el átomo de carbono 3 del núcleo de indol; y B representa un núcleo heterocíclico, siendo dicho núcleo, cuando L representa una cadena de metina de 2 átomos de carbono, un núcleo des-sensibilizador según se ha definido antes, proporcionando un colorante de dimetincianina asimétrica, y cuando L representa una cadena de metina de 3 átomos de carbono, B representa un núcleo de indol con un sustituyente aromático en posición 2, unido a la cadena de metina por el átomo de carbono 3 del núcleo de indol.

10

15

10.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que se velan dichas emulsiones con un agente reductor y una sal de oro, conteniendo dichas emulsiones, como aceptor de electrones que es sensibilizador espectral de dicha emulsión, dicho colorante que tiene la fórmula general siguiente:

20



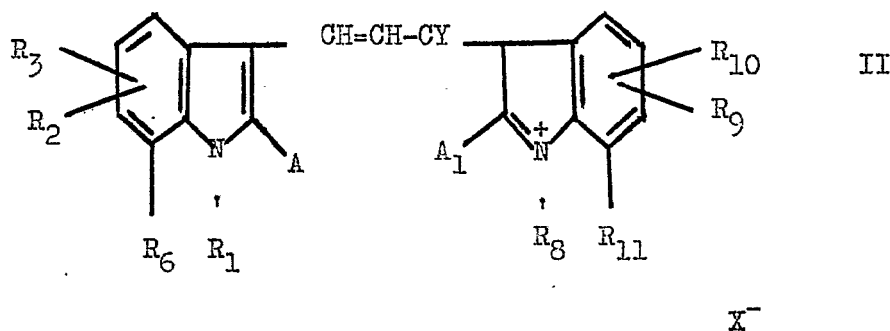
22.2.68.

donde A representa un radical arilo o un radical hetero-



cíclico que contiene de 5 a 6 átomos, eligiéndose el hete  
 roátomo de entre nitrógeno, azufre y oxígeno;  $R_2$  y  $R_3$  re-  
 presentan, cada una, hidrógeno, alcoholo o halógeno, o  
 consideradas juntas representan los átomos necesarios pa-  
 5 ra completar un anillo aromático condensado que tiene 6  
 átomos de carbono;  $R_1$  representa alcoholo, que puede es-  
 tar sustituido;  $R_4$  y  $R_5$  representan, cada una, alcoholo  
 que puede estar sustituido, alqueno, alquino, cicloal-  
 cohilo, dialcoholaminoalcoholo o arilo;  $R_6$  es igual que  
 10  $R_2$ , o bien, considerado junto con  $R_1$ , un radical alcoholo-  
 no;  $R_7$  representa hidrógeno, halógeno o nitro;  $k$  represen-  
 ta un entero de 1 a 3; y  $X$  representa un anión.

11.- Un método según cualquiera de las reivin-  
 dicaciones 1 a 7, o reivindicación 9, en el que dicho co-  
 15 lorante tiene la fórmula general siguiente:



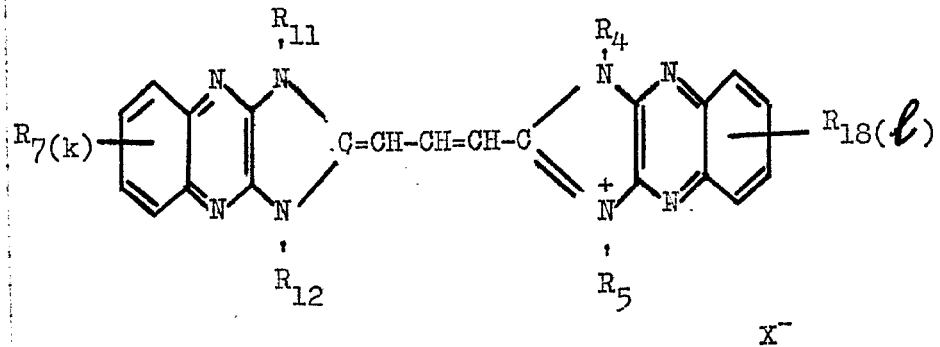
20 donde A,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_6$  tienen los significados indica-  
 dos en la reivindicación 8, y  $A_1$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  y  $R_{11}$  tie-  
 nen el mismo significado, respectivamente, que A,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  
 $R_3$  y  $R_6$ ; e Y representa hidrógeno, alcoholo, alcoxi, feni-  
 lo sustituido o un radical aromático heterocíclico.

12.- Un método según cualquiera de las reivin

22.2.68.



dicaciones 1 a 6, en el que el aceptor de electrones tiene la fórmula general siguiente:



III

donde  $k$ ,  $X$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  y  $R_7$  tienen los significados indicados en la reivindicación 8, y  $l$ ,  $R_{11}$ ,  $R_{12}$  y  $R_{18}$  tienen los mismos significados, respectivamente, que  $k$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  y  $R_7$ .

13.- Un método según la reivindicación 10, en el que el colorante es yoduro de 1,3-dietil-1'-metil-2'-fenilimidazo- $\overline{4,5-b}$ -quinoxalino-3'-indolocarbocianina.

14.- Un método según la reivindicación 12, en el que el colorante es cloruro de 1,1',3,3'-tetraetilimidazo- $\overline{4,5-b}$ -quinoxalinocarbocianina.

15.- Un método según las reivindicaciones 1 a 6, en el que el colorante es p-toluénsulfonato de 1,3-dialil-2- $\overline{2}$ -(9-metil-3-carbazolil)-vinil- $\overline{4,5-b}$ -quinoxalinio.

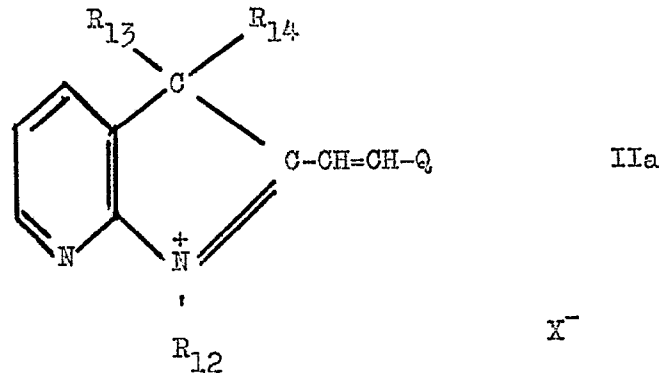
16.- Un método según la reivindicación 10, en el que el colorante es p-toluénsulfonato de 6-cloro-1'-metil-1,2',3-trifenilimidazo- $\overline{4,5-b}$ -quinoxalino-3'-indolocarbocianina.

17.- Un método según la reivindicación 12, en el que el colorante es p-toluénsulfonato de 6,6'-dicloro-1,1',3,3'-tetrafenilimidazo- $\overline{4,5-b}$ -quinoxalinocarbocianina.



na.

18.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el aceptor de electrones es un colorante que tiene la fórmula general siguiente:



5 donde  $R_{12}$ ,  $R_{13}$  y  $R_{14}$  representan, cada una, un radical alcoholilo o arilo; X representa un anión; y Q representa:

(1)  $-CH=Q_1$ , donde  $Q_1$  representa los átomos necesarios para completar un núcleo des-sensibilizador, según se ha de-

10 terminado antes, para formar un colorante de trimetincianina, o (2) los átomos necesarios para completar un núcleo des-sensibilizador, según se ha definido antes, para formar un colorante de dimetincianina.

15 19.- Un método según la reivindicación 18, en el que la Q de dicha fórmula general representa un núcleo de indol con un sustituyente aromático en posición 2, unido, por su átomo de carbono 3, a la cadena de metina, para formar un colorante de dimetincianina.

20 20.- Un método según la reivindicación 19, en el que el colorante es yoduro de 1,1',3,3'-tetrametil-2-fenil-3-indolopirrolo- $\sqrt{2,3-b}$ -piridocarbocianina.

21.- Un método según la reivindicación 18, en

22.2.68.



el que el colorante es perclorato de 1,1',3,3',3',3'-hexa-  
metilpirrolo-2,3-b-piridocarbocianina.

5 22.- Un método según la reivindicación 1, que  
comprende hacer una emulsión fotográfica velada de haluro  
de plata, y añadir luego un aceptor de electrones que sen-  
sibilice espectralmente a la emulsión, respecto a la ra-  
diación que tiene una longitud de onda mayor que 430 m $\mu$ ,  
de manera que la relación entre la velocidad relativa del  
color complementario del azul y la velocidad relativa del  
10 azul, medida como se ha descrito, sea mayor que 7.

23.- Un método según la reivindicación 1, en  
el que se emplean materiales fotográficos positivos direc-  
tos, que comprenden un soporte y al menos una capa que  
comprende una emulsión fotográfica.

15 24.- 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 veintitrés hojas escri-  
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 1968

P. A.

Alberto de Euzkadi  
Por Euzkadi

G.D.S.  
22.2.68.

337856