

337860



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 10 de Marzo de 1.967, con el núm. 337.860

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de KODAK S.A., entidad española, establecida en Irún 15, Madrid, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE EMULSIONES FOTOGRAFICAS DE HALURO DE PLATA"

-----

Esta invención se relaciona con emulsiones fotográficas, su preparación y uso. En uno de sus aspectos, esta invención se relaciona con una nueva emulsión de inversión o para positivo directo. En un aspecto específico, esta invención se relaciona con una emulsión fotográfica de haluro de plata velada para positivo directo conteniendo un compuesto aceptador de halógeno, y con un ele

5  
20.3.67.



mento fotográfico comprendiendo una capa de tal emulsión.

Es sabido que las emulsiones fotográficas de haluro de plata se pueden preparar partiendo de granos de haluro de plata comprendiendo un núcleo central y una o más capas contiguas que pueden ser de una composición diferente. Estos granos se pueden preparar, v.g., como se mostró en la patente norteamericana 3.206.313 de Porter et al expedida en septiembre 14 de 1965 y patente alemana 1.169.290 concedida en abril 30 de 1964. Las emulsiones para positivo directo o de inversión se pueden preparar partiendo de granos de haluro de plata velada comprendiendo un núcleo central y una o más capas contiguas. Tales emulsiones para positivo directo o de inversión contienen granos de haluro de plata comprendiendo un núcleo central de haluro de plata conteniendo centros que promueven la deposición de plata fotolítica y un forro exterior o cubrimiento para tal núcleo de un haluro de plata velada o revelable espontáneamente. El forro exterior velado de tales granos se revela en plata sin ninguna exposición. Las emulsiones para positivo directo o de inversión de esta clase representan un notable adelanto en la técnica, pero no muestran la alta rapidez fotográfica necesaria, o por lo menos conveniente, para muchas aplicaciones, incluyendo, por ejemplo, su uso en los campos de duplicación o registro electrónico.

Por lo tanto, es un objeto de esta invención proveer una clase nueva de emulsiones fotográficas para positivo directo o de inversión.

Es otro objeto de esta invención proveer emulsiones de haluro de plata para positivo directo que po-

30  
20.3.67.



sean alta sensibilidad o rapidez fotográfica.

Es otro objeto de esta invención proveer emul-  
siones fotográficas de haluro de plata para positivo di-  
recto que combinan alta sensibilidad o rapidez fotográfi-  
ca con un fondo o densidad mínima bajos, emulsiones que se  
5 pueden revelar usando composiciones comunes y corrientes  
reveladoras de la superficie.

Aún otro objeto de esta invención es proveer  
emulsiones de haluro de plata para positivo directo que  
10 tienen una sensibilidad más alta que las emulsiones de ha-  
luro de plata comunes y corrientes para positivo directo,  
utilizando el efecto de Herschel.

Todavía otro objeto de esta invención es pro-  
veer emulsiones fotográficas de haluro de plata velada pa-  
15 ra positivo directo conteniendo granos de haluro de plata  
comprendiendo un núcleo central y una o más capas conti-  
guas y que tienen adsorbido en tales granos un compuesto  
aceptador de halógeno.

Aún otro objeto de esta invención es proveer  
20 un medio de efectuar un aumento substancial en la rapidez  
fotográfica o sensibilidad de las emulsiones fotográficas  
de haluro de plata velada para positivo directo.

Estos objetos y otros de esta invención se lo-  
gran con una emulsión fotográfica de haluro de plata vela-  
25 da uniformemente para positivo directo comprendiendo (1)  
granos de haluro de plata comprendiendo un núcleo central  
de haluro de plata conteniendo centros que promueven la  
deposición de plata fotolítica y un forro exterior cubrien-  
do dicho núcleo comprendiendo un haluro de plata velada  
30 que se revela en plata sin ninguna exposición y es adsor-

20.3.67.



bido en dichos granos velados, (2) un compuesto aceptador de halógeno que tiene un potencial anódico polarográfico de media onda de menos de 0,85 y un potencial catódico polarográfico que es más negativo que -1,0.

5                   Un detalle significativo de esta invención es que los compuestos aceptadores de halógeno adsorbidos en los granos de haluro de plata velados poseen los potenciales polarográficos de media onda mencionados anteriormente. Así, pues, como se muestra con el Ejemplo 2 que si  
10                   gue, las emulsiones de haluro de plata velada para positi  
                    vo directo conteniendo compuestos aceptadores de halógeno que no poseen estos potenciales polarográficos de media onda, no muestran la excelente rapidez fotográfica o característica de sensibilidad de las emulsiones de esta in  
15                   vención.

                    Otro detalle significativo de esta invención es que ciertos compuestos orgánicos de elevado peso molecular, especialmente compuestos sulfonados como se descri  
                    birá más adelante, se pueden usar en combinación con com  
20                   puestos aceptadores de halógeno para efectuar una rapidez o sensibilidad fotográfica aún más alta. Este detalle de la invención se ha ilustrado en el Ejemplo 6 que sigue.

                    Los granos de haluro de plata empleados en la práctica de esta invención comprenden un núcleo central  
25                   de haluro de plata conteniendo centros que promueven la deposición de la plata fotolítica y un forro exterior o es  
                    cubierta para el núcleo de un haluro de plata velada o es  
                    pontáneamente revelable. Los granos de haluro de plata conteniendo estos forros velados se revelan en plata sin  
30                   ninguna exposición.

30  
20.3.67.

337860



Antes de la formación del forro, el haluro de plata fotográfica formador del forro es química o físicamente tratado mediante métodos previamente descritos en la técnica anterior para producir centros para promover la deposición de la plata fotolítica, es decir, centros nucleadores de imagen latente. Estos centros se pueden obtener mediante varias técnicas como se describirá más adelante. Las técnicas de la sensibilización química del tipo descrito por Antoine Hautot y Henri Saubenier en Science et Industries Photographiques, volume XXVIII, enero 1957, páginas 57 a 65, se prestan especialmente para este fin. Esta sensibilización química incluye tres clases importantes, o sean, sensibilización al oro o a metal noble, sensibilización al azufre como mediante un compuesto de azufre lábil, y la sensibilización por reducción, es decir, tratamiento del haluro de plata con un agente reductor fuerte que introduce pequeñas partículas de plata metálica en el cristal o grano de la sal de plata.

Cuando la emulsión formadora del núcleo es químicamente sensibilizada, la sensibilización se hace preferiblemente de modo que cuando la emulsión se examina, de acuerdo con el procedimiento fotográfico normal de las técnicas de la comprobación revistiendo una porción de prueba de la emulsión sobre un soporte transparente, exponiéndola a la luz de una escala de intensidad durante un tiempo fijo entre 0,01 y 1 segundo y revelándola durante 6 minutos a 20°C. en Revelador A, como se define más adelante, posee una sensibilidad mayor que la sensibilidad de una porción idéntica de prueba de la misma emulsión (medida a una densidad de 0,1 sobre velo), que ha sido ex



puesta del mismo modo, blanqueada por 5 minutos en una solución acuosa de 0,3 por ciento de ferricianuro de potasio a 18,5°C. y revelada durante 5 minutos a 18,5°C. en Revelador B, como se define más adelante. El Revelador A es del tipo usual de revelador de imagen en la superficie, y el Revelador B es un revelador interno que posee una gran actividad disolvente de haluro de plata.

#### REVELADOR A

10	Sulfato de N-metilo-p-aminofenol	2,5 gramos
	Acido Ascórbico	10,0 gramos
	Metaborato de potasio	35,0 gramos
	Bromuro de Potasio	1,0 gramo
	Agua para	1,0 litro
15	pH de	9,6

#### REVELADOR B

	Sulfato de N-metilo-p-aminofenol	2,0 gramos
	Sulfito de sodio, desecado	90,0 gramos
20	Hidroquinona	8,0 gramos
	Carbonato de sodio, monohidratado	52,5 gramos
	Bromuro de potasio	5,0 gramos
	Tiosulfato de sodio	10,0 gramos
	Agua para	1,0 litro

25 Las emulsiones formadora de núcleo se pueden sensibilizar químicamente mediante cualquier método que se preste para este fin. Por ejemplo, las emulsiones formadoras de núcleo se pueden digerir con gelatina naturalmente activa, o se pueden añadir compuestos de azufre, como los descritos en la patente norteamericana 1.574.944

30  
20.3.67.



de Sheppard, expedida en marzo 2 de 1926; patente norteamericana 1.623.499 de Sheppard et al, expedida en abril 5 de 1927; y patente norteamericana 2.410.689 de Sheppard, expedida en noviembre 5 de 1946.

5 Las emulsiones formadoras de núcleo también se pueden sensibilizar químicamente con sales auríferas como se describió en la patente norteamericana 2.399.083, de Waller et al, expedida en abril 23 de 1946, y patente norteamericana 2.642.361 de Damschroder et al, expedida  
10 en junio 16 de 1953. Los compuestos apropiados son el cloroaurito de potasio, auritiocianato de potasio, cloroaurato de potasio, tricloruro aurico y metocloruro de 2-oro sulfobenzotiazol.

Las emulsiones formadoras de núcleo también se pueden sensibilizar químicamente con agentes reductores, como las sales estannosas (patente norteamericana 2.487.850 de Carroll, expedida en noviembre 15 de 1949), poliaminas, como la triamina de dietileno (patente norteamericana 2.518.698 de Lowe y Jones, expedida en agosto 15 de 1950),  
15 poliaminas, como la espermina (patente norteamericana 2.521.925 de Lowe y Allen, expedida en septiembre 12 de 1950), o bis( $\beta$ -aminoetilo)sulfuro y sus sales disolubles en agua (patente norteamericana 2.521.926 de Lowe y Jones, expedida en septiembre 12 de 1950).

25 Las emulsiones formadoras de núcleo también se pueden tratar durante o después de la formación del ha luro de plata, con sales de metales polivalentes como el bismuto, los metales nobles y/o los metales del Grupo VIII de la Tabla Periódica, como el rutenio, rodio, pala  
30 dio, iridio, osmio, platino y similares. Los compuestos  
20.3.67.



representativos son el cloropaladato de amonio, cloroplatinato de potasio, cloropaladato de sodio y similares.

5 Las emulsiones formadoras de núcleo también se pueden someter al velado por exposición a la luz, sea de baja o alta intensidad, para producir centros que promueven la deposición de la plata fotográfica antes de la formación del forro exterior en ellos.

10 El forro exterior de los granos de haluro de plata arriba mencionados se puede preparar precipitando sobre el grano núcleo un haluro de plata sensible a la luz que se puede velar y este velo se puede remover por medio de un blanqueo. El forro exterior tiene suficiente espesor para impedir la entrada en el núcleo del revelador usado en el revelado del haluro de plata. El forro exterior del haluro de plata es velado en la superficie para que se pueda revelar a plata metálica con composiciones reveladoras de imagen en la superficie, comunes y corrientes. Casi todos los granos de haluro de plata en una emulsión son velados antes de la exposición y/o revelado, es decir, tales emulsiones son veladas uniformemente. Este velado se puede hacer sensibilizando químicamente para velo con los agentes sensibilizadores descritos para sensibilizar químicamente la emulsión formadora de núcleo, con luz de alta intensidad y con medios similares para velar bien conocidos de los expertos en la técnica. Si bien el núcleo no tiene que ser sensibilizado al velo, el forro exterior es velado, por ejemplo, velado a reducción con un agente reductor como el cloruro estannoso. Es posible emplear convenientemente medios de velar usando un sensibilizador reductor, una sal de metal noble como una sal

30  
20.3.67.



aurífera más un sensibilizador reductor, condiciones precipitadoras del haluro de plata de alto pH y bajo pAg, y similares.

5 En una forma de la invención, el núcleo de los granos mencionados más arriba, es un haluro de plata de granulación gruesa y un haluro de plata de un haluro de plata de granulación más fina, es depositado en aquél mediante maduración de Ostwalt para formar el forro exterior. También, es posible usar haluros de plata de granu-  
10 lación gruesa para formar un forro exterior sobre un núcleo de granulación más fina cuando el haluro de plata formador del forro es más soluble en agua que el núcleo de haluro de plata. En otra forma de la invención, el forro de haluro de plata es formado inmediatamente después  
15 de la formación del núcleo sin interrumpir la precipitación.

Generalmente, se usan como 2 a 8 molarequivalentes de forro de haluro de plata por molarequivalente de núcleo de haluros de plata en los granos comprendiendo  
20 las capas de emulsión empleadas en esta invención. Estos haluros de plata se pueden llamar "granos cubiertos" y las emulsiones que los contienen "emulsiones de grano cubierto". La propagación de granos en estas emulsiones es prácticamente uniforme en la distribución del tamaño del  
25 grano, en contraste con mezclas de emulsiones que contienen por lo menos dos clases de granos, separadas y diferentes en sus propiedades físicas y frecuentemente, fotográficas. El tamaño del grano de estas emulsiones de grano cubierto varía considerablemente, y las emulsiones típicas tienen un grano de tamaño promedio de poco más o me-

30  
20.3.67.

337860



nos 0,05 a 10 micrones en diámetro. Generalmente, estos granos son revestidos usando cubrimientos de plata en la escala de poco más o menos 10 a 400 mgr. de plata por cada 0,093 m<sup>2</sup>, preferiblemente como 20 a unos 100 mgr. de plata por cada 0,093 m<sup>2</sup>, y cuando se exponen a una imagen y después se revelan en un revelador de imagen en la superficie común y corriente de baja acción disolvente de la sal de plata, forman una imagen de plata para positivo directo o de inversión. Los granos no expuestos se revelan sin mucha reducción de los granos expuestos a la imagen.

Los granos de haluro de plata empleados en la práctica de esta invención son velados lo suficiente para producir una densidad de por lo menos 0,5 cuando se revelan sin exponer durante cinco minutos en Revelador A, descrito anteriormente, cuando una capa de emulsión para positivo directo conteniendo tales granos es revestida para cubrir como 50 a unos 500 mgr. de plata por cada 0,093 m<sup>2</sup> de soporte.

Los compuestos aceptadores de halógeno empleados en la práctica de esta invención son adsorbidos en los granos de haluro de plata velados. Los aceptadores de halógeno que se prestan especialmente en la práctica de esta invención se pueden distinguir a base de sus potenciales polarográficos de media onda, es decir, sus potenciales de oxidación y reducción determinados por medio de la polarografía. Las medidas catódicas se pueden hacer con una solución molar de  $1 \times 10^{-4}$  del aceptador de halógeno en un disolvente, por ejemplo, metanol que es 0,05 molar en cloruro de litio usando un electrodo goteador de

30  
20.3.67.



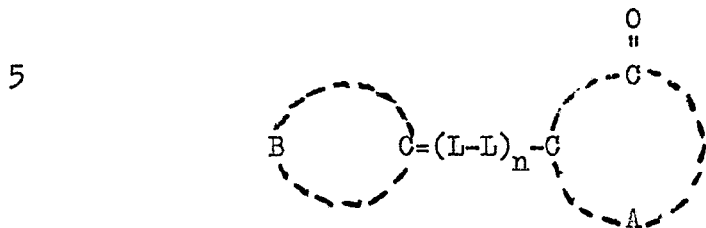
mercurio designando  $E_c$  el potencial polarográfico catódico de media onda más positivo. Las medidas anódicas se pueden hacer con una solución molar de  $1 \times 10^{-4}$  acuosa y disolvente, por ejemplo, soluciones metanólicas del aceptor de halógeno que son 0,05 molar en acetato de sodio y 0,005 molar en ácido acético usando una pasta de carbón de un electrodo de grafito pirolítico, designando  $E_a$  el potencial voltométrico anódico de media onda más negativo. En cada medida, la referencia al electrodo puede ser una plata acuosa -- electrodo de cloruro de plata (cloruro de potasio saturado) a 20°C. Las medidas electroquímicas de esta clase son conocidas en la técnica y se han descrito en New Instrumental Methods in Electrochemistry (en inglés) por Delahay, Interscience Publishers, New York, New York, U.S.A., 1954; Polarography (en inglés) por Kolthoff y Lingane, Segunda Edición, Interscience Publishers, New York, New York, U.S.A., 1952; Analytical Chemistry (en inglés) 36, 2426 (1964) por Elving; y Analytical Chemistry (en inglés) 30, 1576 (1958) por Adams.

Los compuestos que se pueden emplear como aceptadores de halógeno en la práctica de esta invención incluyen compuestos orgánicos o inorgánicos que tienen un potencial polarográfico anódico de media onda  $E_a$  menos de 0,85 y un potencial polarográfico catódico  $E_c$  que es más negativo que -1,0. Una clase preferida de compuestos aceptadores de halógeno se distingue por un potencial anódico de media onda que es menos de 0,62 y un potencial catódico de media onda que es más negativo que -1,3. Una clase preferida de aceptadores de halógeno que se puede usar en

20.3.67.

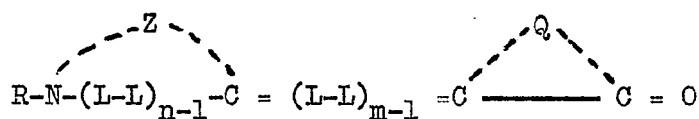


la práctica de esta invención, comprende los colorantes sensibilizadores espectrales de merocianina que tienen la fórmula:



10 en la cual A representa los átomos necesarios para completar un núcleo de ácido heterocíclico, v.g., rodanina, 2-tiohidantoína y similares, B representa los átomos necesarios para completar un núcleo heterocíclico conteniendo nitrógeno básico, v.g., benzotiazol, naftotiazol, benzoxazol y similares, cada L representa un enlace de meti-  
 15 na, v.g.,  $-\text{CH}=\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}=\text{C}_6\text{H}_5$ , o  $-\text{C}=\text{C}_6\text{H}_5$  y n es un entero partiendo de 0 a 2, es decir, 0, 1 ó 2.

Los colorantes de merocianina aceptadores de halógeno que se pueden emplear en la práctica de esta in-  
 20 vención también se pueden representar por la fórmula:



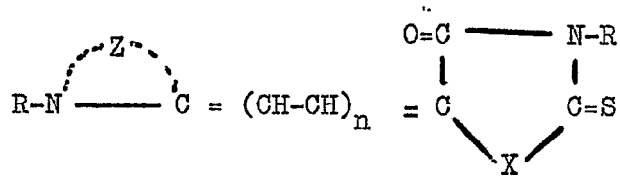
25 en la cual R representa un grupo de alquilo (incluyendo alquilo sustituido) y preferiblemente conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono, como el metilo, etilo, propilo, butilo, octilo, sulfoalquilo como el sulfopropilo o sulfobu-  
 30 tilo, sulfatoalquilo como el sulfatopropilo o sulfatobuti-  
 20.3.67. lo, o carboxialquilo como el carboxietilo o carboxibutilo,



o un grupo de arilo (incluyendo arilo substituído), v.g., fenilo, sulfofenilo, carboxifenilo, tolilo y similares, cada L representa un grupo de metina, substituída o no substituída, n es un entero positivo partiendo de 1 a 2, m es un entero positivo partiendo de 1 a 3, Z representa los átomos no metálicos necesarios para completar un núcleo heterocíclico conteniendo de 5 a 6 átomos en el anillo heterocíclico, v.g., un núcleo de la serie de benzotiazoles, un núcleo de la serie de benzoxazoles, un núcleo de la serie de benzoselenazoles, un núcleo de la serie de  $\alpha$ -naftotiazoles, un núcleo de la serie de  $\beta$ -naftotiazoles, un núcleo de la serie de  $\alpha$ -naftoxazoles, un núcleo de la serie de  $\beta$ -naftoxazoles, un núcleo de la serie de  $\alpha$ -naftoselenazoles, un núcleo de la serie de  $\beta$ -naftoselenazoles, un núcleo de la serie de tiazolinas, un núcleo de la serie simple de tiazoles (v.g., 4-metiltiazol, 4-feniltiazol, 4-(2-tienilo)-tiazol, etc.), un núcleo de la serie simple de selenazoles (v.g., 4-metilselenazol, 4-fenilselenazol, etc.), un núcleo de la serie simple de oxazol (v.g., 4-metiloxazol, 4-feniltiazol, etc.), un núcleo de la serie de quinolinas, un núcleo de la serie de piridinas, un núcleo de las 3,3-dialquilindoleninas y similares, y Q representa los átomos no metálicos necesarios para completar el núcleo heterocíclico conteniendo 5 átomos en el anillo heterocíclico, v.g., un núcleo de rodanina, un núcleo de 2-tio-2,4 (3,5)-oxazolediona, un núcleo de 2-tiohidantoína, un núcleo de 5-pirazolona, etc.

Una clase de compuestos aceptadores de halógeno no más preferida que se puede emplear en la práctica de esta invención se puede representar por la fórmula:

30  
20.3.67.



5

en la cual R representa un grupo de alquilo (incluyendo alquilo sustituido) y preferiblemente conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono, como el metilo, etilo, propilo, butilo, octilo, sulfoalquilo como el sulfopropilo o sulfobutilo, sulfatoalquilo como el sulfatopropilo o sulfatobutilo, o carboxialquilo como el carboxietilo o carboxibutilo, o un grupo de arilo (incluyendo arilo sustituido), v.g., fenilo, sulfofenilo, carboxifenilo, toliilo y similares, n es un entero positivo partiendo de 1 a 2, Z representa los átomos no metálicos necesarios para completar un núcleo heterocíclico conteniendo de 5 a 6 átomos en el anillo heterocíclico, como se definió en la fórmula anterior, y X representa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un átomo de selenio o un grupo de la fórmula  $\overset{|}{\text{-NR}}$  en la cual R representa un grupo de alquilo (incluyendo alquilo sustituido) y preferiblemente conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono, como el metilo, etilo, propilo, butilo, octilo, sulfoalquilo como el sulfopropilo o sulfobutilo, sulfatoalquilo como el sulfatopropilo o sulfatobutilo, o carboxialquilo como el carboxietilo o carboxibutilo, o un grupo de arilo (incluyendo arilo sustituido), v.g., fenilo, sulfofenilo, carboxifenilo, toliilo y similares.

En las patentes norteamericanas 2.493.747 y 2.493.748 de Brooker et al, expedidas en enero 10 de 1950 se describen procedimientos apropiados para preparar los

30  
20.3.67.

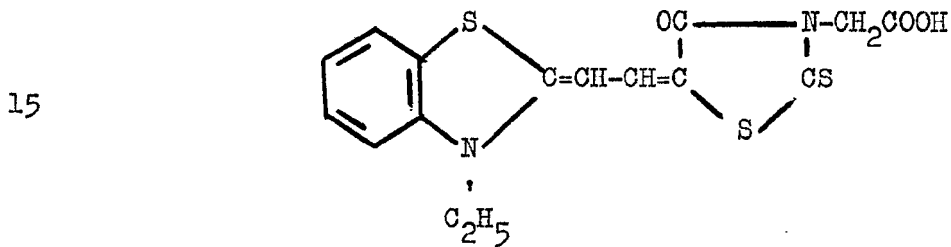


colorantes empleados en la práctica de esta invención.

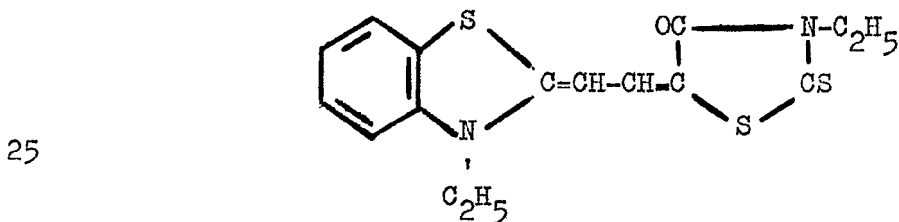
Más abajo se especifican varios ejemplos de compuestos aceptadores de halógeno que caen dentro de las fórmulas de colorantes dadas aquí anteriormente. Como se muestra en el Ejemplo 2, estos colorantes tienen que tener el potencial polarográfico de media onda requerido para lograr el aumento de sensibilidad descrito aquí.

Colorante número

10 I rodanina 3-carboximetilo-5-[3-etilo-2-benzotiazolinilideno)etilideno]



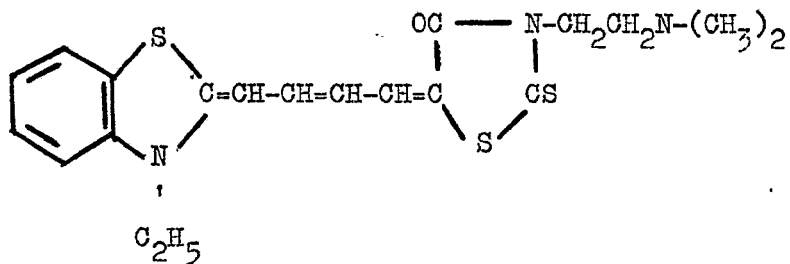
20 II rodanina 3-etilo-5-[3-etilo-2-benzotiazolinilideno)etilideno]



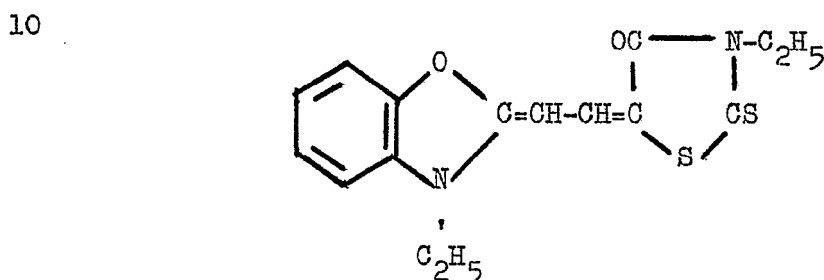
30 III rodanina 3-(2-dimetilaminoetilo)-5-[4-(3-etilo-2-benzotiazolinilideno)-2-butinilideno]

20.3.67.

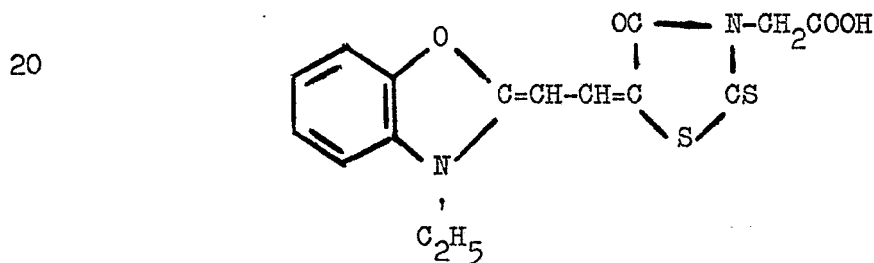
337860



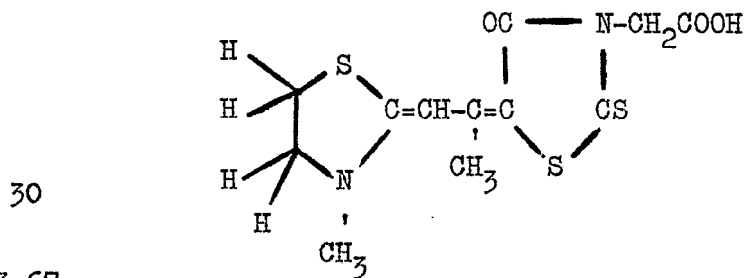
IV rodanina 3-etilo-5-[(3-etilo-2-benzoxazoloni-  
liden)etilideno]



V rodanina 3-carboximetilo-5-[(3-etilo-2-benzo-  
kazolinilideno)etilideno]



VI rodanina 3-carboximetilo-5-[(3-metilo-2-tiazo-  
lidinilideno)-1-metiletideno]



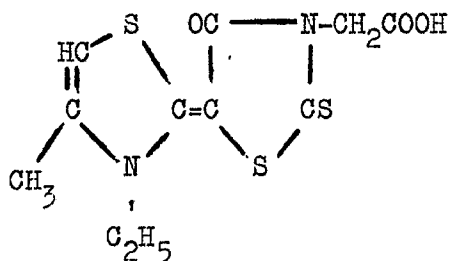
20.3.67.

337860



VII rodanina 3-carboximetilo-5-(3-etilo-4-metilo-4-tiazolin-2-ilideno)

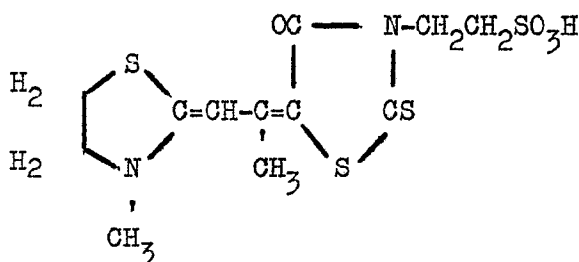
5



10

VIII rodanina 5-[3-metilo-2-tiazolidinilideno]-1-metiletilideno]-3-(2-sulfoetilo)

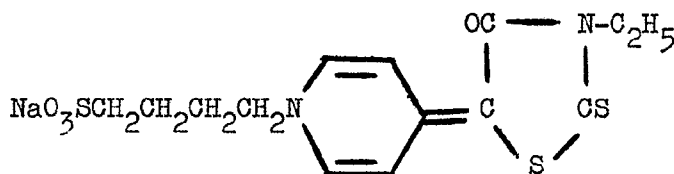
15



20

IX rodanina, sal de sodio 3-etilo-5-[1-(4-sulfo-butilo)-4(1H)-piridilideno]

25

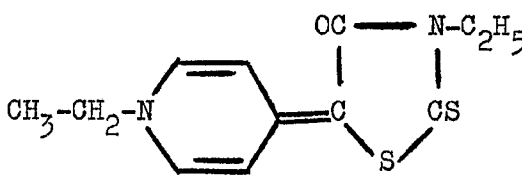


X

rodanina 3-etilo-5-(1-etilo-4(1H)-piridilideno)

30

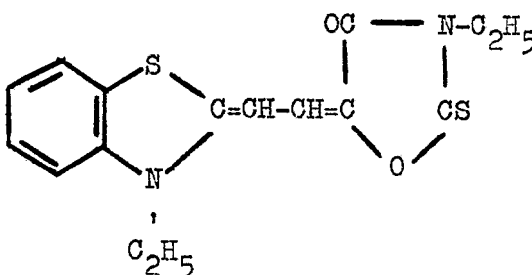
20.3.67.





XI 3-etilo-5-[(3-etilo-2-benzotiazolinilideno)-  
etilideno]-2-tio-2,4-oxazolidinediona

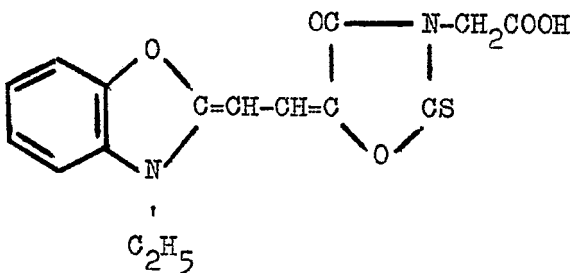
5



10

XII 3-carboximetilo-5-[(3-etilo-2-benzoxazolinili-  
deno)etilideno]-2-tio-2,4-oxazolidinediona

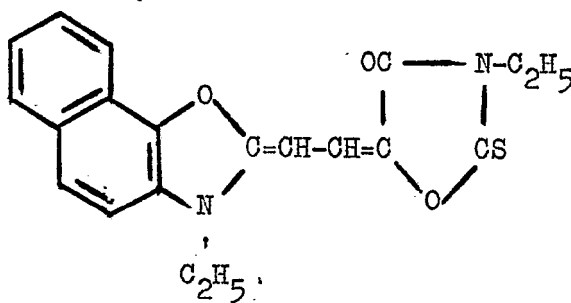
15



20

XIII 3-etilo-5-[(3-etilnaf[2,1-d]oxazolin-2-ili-  
deno)etilideno]-2-tio-2,4-oxazolidinediona

25



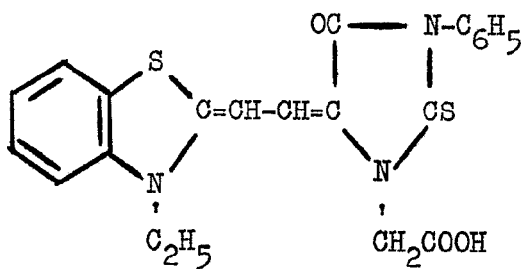
XIV 1-carboximetilo-5-[(etilo-2-benzotiazolinili-  
deno)etilideno]-3-fenilo-3-tiohidantoina

20.3.67.

337860

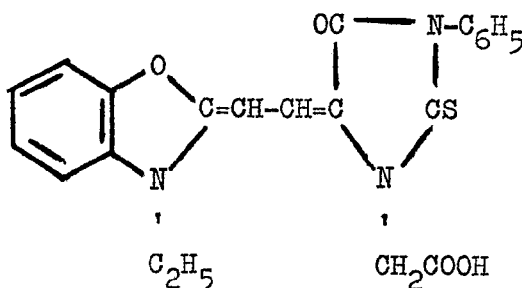


5



XV 1-carboximetilo-5-[(3-etilo-2-benzoxazolinili  
deno)etilideno]-3-fenilo-2-tiohidantofna

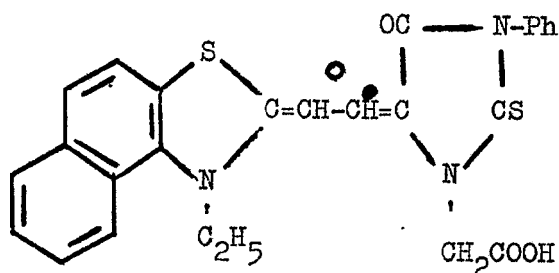
10



15

XVI 1-carboximetilo-5-[(1-etilnafto[1,2-d]-tiazolin-2-ilideno)etilideno]-3-fenilo-2-tiohidantofna

20



25

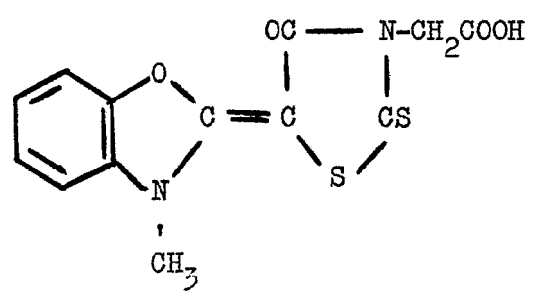
XVII 3-heptilo-5-(1-metilnafto[1,2-d]-tiazolin-2-ilideno)-1-fenilo-2-tiohidantofna

20.3.67.



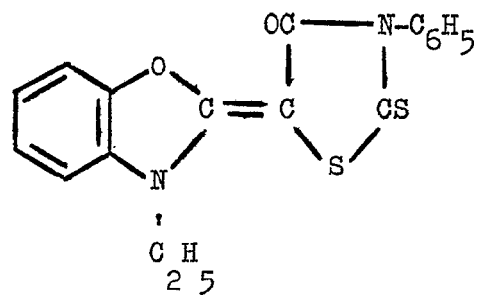


5



XXI rodanina 5-(3-etilo-2-benzoxazolinilideno) 3-fenilo

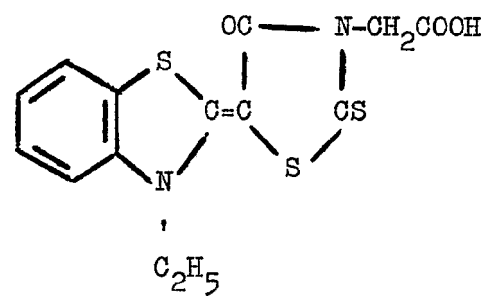
10



15

XXII rodanina 3-carboximetilo-5-(3-etilo-2-benzotiazolinilideno)

20



25

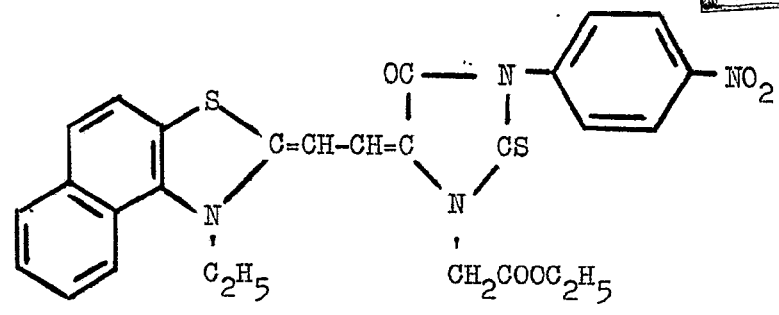
XXIII 1-etoxicarbonilmetilo-5-(1-etilnafto[1,2-d]tiazolin-2-ilideno)etilideno-3-(4-nitrofenilo)-2-tiohidantoina

20.3.67.

337860

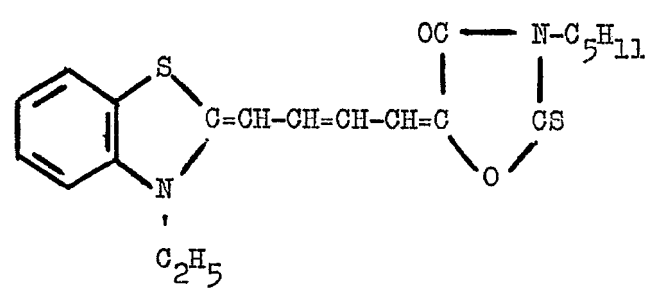
5 APR 1960

5



XXIV 5-[4-(3-etilo-2-benzotiazolinilideno)-2-butenilideno]-3-heptilo-2-tio-2,4-oxazolidinodiona

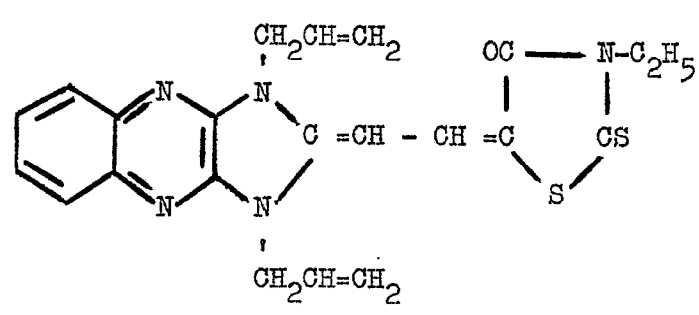
10



15

XXV 5-[1,3-dialilimidazo[4,5-b]quinoxalin-2-(3H)-ilideno]etilideno]-3-etilrodanina

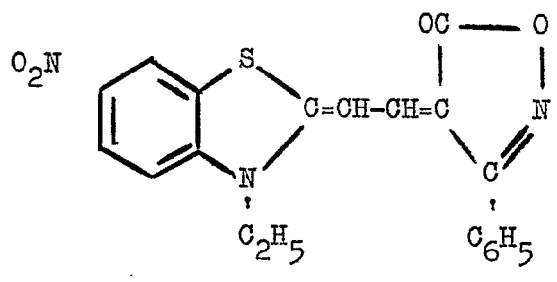
20



25

XXVI 4-[3-etilo-6-nitro-2-benzotiazolinilideno]-etilideno]-3-fenilo-2-isoxazolin-5-ona

30



20.3.67.



- XXVII 3-etilo-5- $\lrcorner$ (3-metilo-2-tiazolidinilideno)-  
etilideno  $\lrcorner$ -2-tio-2,4-oxazolidinediona
- 5 XXIX 5- $\lrcorner$ (3-(2-carboxietilo)-2-tiazolidinilideno)-  
etilideno  $\lrcorner$ -3-etilrodanina
- XXX rodanina 5- $\lrcorner$ (3-metilo-2-tiazolidinilideno)-  
1-metiletilideno  $\lrcorner$ -3-(2-morfolinoetilo)
- 10 XXXI rodanina 5- $\lrcorner$ (3-(2-carboxietilo)-2-tiazolidi-  
nilideno)-1-metiletilideno  $\lrcorner$ -3-carboximetilo
- XXXII rodanina 5- $\lrcorner$ (3-(2-carboxietilo)-2-tiazolidi-  
nilideno)-1-metiletilideno  $\lrcorner$ -3-(2-metoxietilo)
- 15 XXXIII rodanina 3-(3-dimetilaminopropilo)-5- $\lrcorner$ (3-meti-  
lo-2-tiazolidinilideno)etilideno  $\lrcorner$

20 Los compuestos aceptadores de halógeno emplea-  
dos en la práctica de esta invención se pueden usar en  
concentraciones muy variadas. Sin embargo, los compuestos  
aceptadores de halógeno se emplean generalmente en concen-  
traciones en la escala de poco más o menos 100 mgr. a  
cerca de 1,0 gr., preferiblemente como 150 a unos 600 mi-  
25 ligramos por gramomol. de haluro de plata.

Como ya se indicó, los colorantes de merocia-  
nina aceptadores de halógeno descritos aquí, se pueden em-  
plear en combinación con ciertos tipos de compuestos orgá-  
nicos de elevado peso molecular para lograr un aumento ma-  
yor en la rapidez fotográfica de las emulsiones para posi-  
30

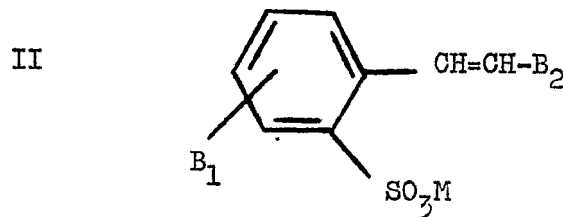
20.3.67.



5           tivos directos. Estos compuestos son sulfonados y comprenden compuestos aromáticos polinucleares conteniendo por lo menos un grupo de sulfo. El término "aromáticos polinucleares" como se usa aquí significa dos o más anillos de benceno fundidos juntos (por ejemplo, como en naftaleno, pireno, etc.), o por lo menos dos anillos de benceno o anillos aromáticos directamente unidos (por ejemplo, como en difenilo, terfenilo, cuaterfenilo, etc.), o mediante un enlace alifático. Estos derivados sulfonados se pueden representar convenientemente con la siguiente fórmula general:



15           donde  $R^1$  representa un grupo aromático polinuclear como se define más arriba y M representa un catión como un átomo de hidrógeno o grupo de sal catiónica disoluble en agua (v.g., sodio, potasio, amonio, trietilamonio, trietanolamonio, piridinio, etc.). Entre los derivados sulfonados más útiles abarcados por la Fórmula I están los compuestos representados por la siguiente fórmula general:



25           en la cual  $B_1$  representa un grupo de 2-benzotriazolilo o un grupo de 1,3,5-triazin-6-ilamino,  $B_2$  representa un grupo aromático (es decir, benceno o benceno sustituido) y M tiene el valor dado más arriba.

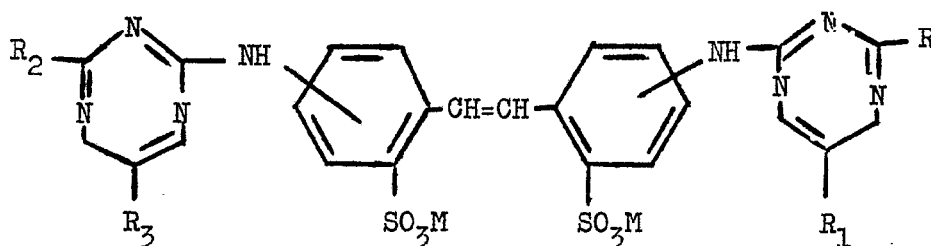
30  
20.3.67.

Los derivados sulfonados típicos de la Fórmula



la II de más arriba en la cual  $B_1$  representa un grupo de 1,3,5-triazin-6-ilamino (es decir, un grupo de 1,3,5-triazin-2-ilamino) son los compuestos escogidos de los representados por la siguiente fórmula general:

5



IIa

en la cual M tiene el valor dado más arriba y R,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , cada uno representa un átomo de hidrógeno o un grupo substituyente, como el hidróxilo, arilóxilo (v.g. fenóxi-  
15 lo, o-tolóxilo, p-sulfofenóxilo, etc.), alcóxilo (v.g., metóxilo, etóxilo, etc.), un átomo de halógeno (v.g., cloro, bromo, etc.), un radical heterocíclico (v.g., morfolinilo, piperidilo, etc.), un grupo de alquiltio (v.g., metiltio, etiltio, etc.), un grupo de ariltio (v.g., feniltio, toliltio, etc.), un grupo heterocícliciltio (v.g., benzotiaziltio, etc.), un grupo de amino, un grupo de alquilamino (v.g., metilamino, etilamino, propilamino, dime-  
20 tilamino, dietilamino, dodecilamino, ciclohexilamino,  $\beta$ -hidroxietilamino, di- $\beta$ -hidroxietilamino,  $\beta$ -sulfoetilamino, etc.), un grupo de arilamino (v.g., anilino, o-, m- y p-sulfoanilino, o-, m- y p-cloroanilino, o-, m- y p-anilamino, o-, m- y p-toluidino, o-, m y p-carboxianilino, hidroxianilino, sulfonaftilamino, o-, m- y p-aminoanilino, o-acetamidoanilino, etc.), y similares.

25

30

20.3.67.

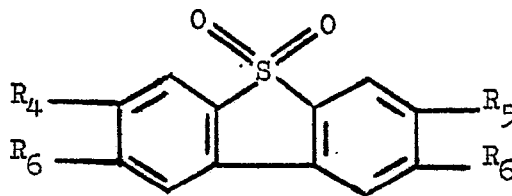
337860



Los compuestos de la Fórmula II en la cual  $R$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  y/o  $R_3$  cada uno representa un grupo heterocíclicilamino (v.g., 2-benzotiazolilamino, 2-piridilamino, etc.), también se pueden usar en la práctica de esta invención.

5 Otro grupo de derivados sulfonados que se prestan para la práctica de esta invención son los dióxidos dibenzotiofenos como los representados por la siguiente fórmula general:

10



15 III

15

en la cual  $R_4$  es un grupo de acilamido (v.g., acetamido, sulfobenzamido, 4-metoxi-3-sulfobenzamido, 2-etoxibenzamido, 2,4-dietoxibenzamido, p-tolilamido, 4-metil-2-metoxibenzamido, 1-naftoilamino, 2-naftoilamino, 2,4-dimetoxibenzamido, 2-fenilbenzamido, 2-tienilbenzamido) o un grupo sulfo,  $R_5$  representa un grupo de acilamido (v.g., como se definió por  $R_4$  arriba) o un grupo de sulfoarilo (v.g., sulfofenilo, p-sulfodifenilo, etc.), y  $R_6$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo sulfo, compuesto que contiene por lo menos un grupo sulfo.

20

25

Aún otros derivados sulfonados útiles de la Fórmula I de más arriba incluyen compuestos conteniendo núcleos de difenilo, terfenilo, cuaterfenilo, fenantreno, pireno, crisenno, etc. Muchos de los compuestos sulfonados descritos aquí se han descrito en la patente norteamericana

30

20.3.67.

337860



na 2.933.290 de McFall et al, expedida en abril 19 de 1960 y patente norteamericana 2.961.318 de Jones, expedida en noviembre 22 de 1960.

5 Entre los derivados sulfonados de la Fórmula I se incluyen los siguientes ejemplos típicos.

<u>Compuesto</u>	<u>Nombre</u>
A	"Calcofluor White-MR". Esta es la marca de fábrica para una sal de sodio de ácido bis(s-triazin-2-ilamino) estilbeno-2,2'-disulfónico
10 B	"Leucophor B". Esta es la marca de fábrica para una sal de sodio de ácido bis(s-triazin-2-ilamino)estilbeno-2,2'-disulfónico
C	Sodio 6-(4-metoxi-3-sulfo-w-fenilacriloil)pireno
15 D	sal de sodio de dióxido de 3,4-Bis(4-metoxi-3-sulfobenzamido)-dibenzotiofeno
E	sal de disodio 4',4''-bis(2,4-dimetoxi-5-sulfobenzamido)-p-terfenilo
F	sal de sodio de ácido de criseno-6-sulfónico
20 G	sal de disodio de ácido 4,4'-bis[2-fenoxi-4-(2-hidroxietilamino)-1,3,5-triazin-6-ilamino] estilbeno-2,2'-disulfónico

25 Estos derivados sulfonados se usan generalmente del mismo modo y en las mismas concentraciones aproximadamente divulgadas en la patente norteamericana 2.937.089, es decir, en concentraciones en la escala de poco más o menos 0,02 a cerca de 10 gramos por gramomol. de haluro de plata.

30 Los haluros de plata empleados en la práctica de esta invención incluyen cualquiera de los haluros  
20.3.67.



de plata fotográfica, como por ejemplo, bromuro de plata, yoduro de plata, cloruro de plata, clorobromuro de plata, bromoyoduro de plata y similares. Una clase preferida de haluros de plata es la de haluros de plata en los cuales por los menos 50 por ciento gramomol. del haluro es cloruro.

Es posible emplear varios coloides como vehículos o agentes ligadores para los granos de haluro de plata en los materiales para positivos directos de esta invención. Los coloides que se pueden usar satisfactoriamente para este fin incluyen cualquiera de los coloides hidrófilo que se emplean generalmente en el campo fotográfico, incluyendo, por ejemplo, la gelatina, albúmina coloidal, polisacáridas, derivados de celulosa, resinas sintéticas como los compuestos de polivinilo, incluyendo derivados de alcohol de polivinilo, polímeros de acrilamida y similares. Además de los coloides hidrófilos, el vehículo o agente ligador puede llevar compuestos de vinilo polimerizado disperso, especialmente aquellos que aumentan la estabilidad dimensional de los materiales fotográficos. Los compuestos de este tipo apropiados incluyen los polímeros disolubles en agua de acrilatos o metacrilatos de alquilo, ácido acrílico, acrilatos o metacrilatos de sulfoalquilo y similares.

Las composiciones sensibles a la luz aquí descritas se pueden revestir sobre una gran variedad de soportes en la práctica de esta invención. Los granos de haluro de plata fotográfica se pueden revestir en uno o ambos lados del soporte que es preferiblemente transparente y/o flexible. Las hojas continuas de soporte típico inclu

20.3.67.



5      yen, por ejemplo, película de nitrato de celulosa, pelí-  
cula de acetato de celulosa, película acetal polivinílica,  
película de poliestireno, película de terftalato de polie-  
tileno y otras películas de poliéster, así como vidrio,  
10      papel, metal, madera y otros. Los soportes como el papel  
que son revestidos con polímeros de  $\alpha$ -olefina, especial-  
mente polímeros de  $\alpha$ -olefinas conteniendo dos o más áto-  
mos de carbono, como por ejemplo de polietileno, polipro-  
pileno, copolímeros de etilenobuteno, y similares, dan  
10      buenos resultados.

15      Las capas de haluro de plata y cualesquiera  
otras capas conteniendo coloide hidrófilo presentes en  
los elementos de esta invención se pueden endurecer con  
cualquier endurecedor apropiado, incluyendo endurecedores  
15      de aldehido como el formaldehido y ácido mucoclórico, en-  
durecedores de aziridina, endurecedores que son derivados  
del dioxano, oxipolisacáridas, como el oxialmidón u oxigo-  
mas de plantas, y similares. Las capas de haluro de plata  
también pueden contener otros aditivos, especialmente  
20      aquéllos que se sabe son beneficiosos en las emulsiones  
fotográficas, incluyendo por ejemplo, materiales lubrican-  
tes, estabilizadores, materiales para aumentar la rapidez,  
plastificadores, y similares. Las capas de haluro de pla-  
ta velada descritas aquí también pueden contener coloran-  
25      tes sensibilizadores espectrales que no son aceptadores  
de halógeno, como se define aquí. Los sensibilizadores es-  
pectrales convenientes de esta clase incluyen las ciani-  
nas, merocianinas, cianinas complejas (trinucleares), me-  
rocianinas complejas (trinucleares), estirilos y hemicia-  
30      ninas. Las capas de haluro de plata también se pueden re-



velar usando reveladores incorporados como los de polihidroxibencenos, aminofenoles, 3-pirazolidonas, y similares.

A veces es ventajoso emplear agentes tensioactivos o mezclas compatibles de tales agentes en la preparación de los materiales fotográficos aquí descritos. Los agentes de esta clase que son convenientes incluyen los tipos no-iónicos, iónicos y anfóteros, como por ejemplo derivados de polioxialquileno, agentes dispersadores de ácido amino anfótero, incluyendo sulfobetainas y otros similares. Tales agentes tensioactivos se han descrito en la patente norteamericana 2.600.831 expedida en junio 17 de 1952; patente norteamericana 2.271.622 expedida en febrero 3 de 1942; patente norteamericana 2.271.623 expedida en febrero 3 de 1942; patente norteamericana 2.275.727, expedida en marzo 10 de 1942; patente norteamericana 2.787.604 expedida en abril 2 de 1957; patente norteamericana 2.816.920, expedida en diciembre 17 de 1957; patente norteamericana 2.739.891, expedida en marzo 27 de 1956 y patente belga 652.862.

Los colorantes aceptadores de halógeno empleados en los siguientes ejemplos prácticos se han identificado con el número que se usó en la lista de tales colorantes dada anteriormente.

Esta invención se puede ilustrar además con los siguientes ejemplos de formas preferidas de la misma aunque se hace constar que estos ejemplos se incluyen meramente para fines de ilustración y no con la intención de limitar el alcance de la invención, a menos que se especifique de otro modo.

337860



### Ejemplo 1

Es posible obtener un aumento significativo de la rapidez fotográfica cuando los compuestos aceptadores de halógeno, como aquí se han descrito, se incorporan en las emulsiones fotográficas sensibles a la luz para positivos directos, conteniendo granos de haluro de plata que comprenden un núcleo central de haluro de plata conteniendo centros que promueven la deposición de plata fotolítica y un forro exterior cubriendo dicho núcleo comprendiendo un haluro de plata velada que se revela en plata sin exposición. Para ilustrar, se prepara una emulsión fotográfica de bromuro de plata que tiene las características de inversión deseadas, añadiendo simultáneamente, durante un período de unos 20 minutos, una solución conteniendo 340 gr. de nitrato de plata y 520 ml. de agua destilada y una solución conteniendo 240 gr. de bromuro de potasio y 500 ml. de agua destilada, a una solución acuosa bien agitada de 500 ml. de bromuro de potasio de 0,004 molar a 70°C., conteniendo 20 gr. de gelatina. Una porción de la emulsión de núcleo de haluro de plata resultante es enfriada a una temperatura de 40°C., y se añade 100 mgr. de cloroiridito de potasio (disuelto en 100 ml. de agua) y la emulsión se calienta a 70°C. Esta emulsión constituye el núcleo de bromuro de plata conteniendo discontinuidades que atrapan electrones sobre el cual se forma un forro exterior de bromuro de plata.

El forro exterior de bromuro de plata se forma añadiendo a la emulsión de núcleo simultáneamente, durante un período de unos 20 minutos, una solución conteniendo 340 gr. de nitrato de plata y 520 ml. de agua des-

30  
20.3.67.



tilada y una solución conteniendo 240 gr. de bromuro de potasio y 500 ml. de agua destilada, a una temperatura de 70°C. Se agitan 160 gr. de gelatina previamente empapada en 340 ml. de agua y la emulsión se enfría. Se añade una solución acuosa de yoduro de potasio equivalente a 2 por ciento gramomol. de la plata presente en la emulsión. Se añaden 3,5 mgr. de dióxido de tiourea por gramomol. a la emulsión a 40°C. El pH de la emulsión se ajusta a 9,5 y la emulsión es velada calentándola a una temperatura de 70°C. reteniéndola a esta temperatura durante 5 minutos. Inmediatamente se enfría a 40°C. y el pH se ajusta a 6,0.

La porción insensibilizada de emulsión y una porción sensibilizada con 200 mgr. del Colorante VI por gramomol. de plata, son revestidas del modo común y corriente. Se expuso una muestra de cada revestimiento a una escala de intensidad de un sensitómetro con luz de tungsteno y se reveló durante 30 segundos en Revelador Kodak D-72 a 20°C., se fijó, lavó y secó. Los resultados fueron como sigue:

<u>Revestimiento</u>	<u>Rapidez relativa</u>	<u>Densidad máxima</u>
Control	100	0,90
Colorante VI	2140	1,00

Ejemplo 2

Como ya se indicó, los compuestos aceptadores de halógeno empleados en la práctica de esta invención requieren un potencial anódico polarográfico de media onda menos de 0,85 y un potencial catódico de media onda que es más negativo que -1,0. Para ilustrar este detalle de

30  
20.3.67.



la invención, los compuestos aceptadores de halógeno anotados en la siguiente tabla se añadieron a porciones separadas de la emulsión de control descrita en el Ejemplo 1.

Colorante	Gr. de colorante/Gr. momol AgX	Potent. anódico Ea	Potent. catód. Ec	Rapidez relat. a 365 mμ	Rapidez relat. luz blanca	Dmáx.	Gamma	Dmín.
Ninguno (control)	0	--	--	100	< 1,2	1,8	2,65	0,09
VI	0,24	0,49	-1,47	795	316,0	1,36	4,00	0,05
VI	0,50	0,49	-1,47	832	240,0	1,20	1,95	0,05
VI	1,00	0,49	-1,47	1000	398,0	1,30	2,66	0,05
XIII	0,24	0,53	-1,45	1050	479,0	1,54	5,30	0,06
V	0,24	0,56	-1,45	813	331,0	1,38	4,50	0,05
I	0,24	0,46	-1,36	603	126,0	1,46	5,10	0,07
IV	0,24	0,60	-1,37	725	263,0	1,51	4,50	0,05
XI	0,24	0,60	-1,31	1260	289,0	1,40	3,60	0,05
XII	0,24	0,63	-1,48	447	83,0	1,34	1,22	0,09
II	0,24	0,57	-1,27	200	22,0	1,64	1,95	0,45

5 ABR. 1967

Colorante	Gr. de colorante/ gramomol AgX	Potent. anódico Ea	Potent. catód. Ec	Rapidez relat. a 365 mμ	Rapidez relat. luz blanca	Dmáx.	Gamma	Dmín.
IX	0,24	0,53	-1,70	525	166,0	1,58	4,20	0,08
X	0,24	0,57	-1,68	692	282,0	1,60	5,20	0,10
VII	0,24	0,72 (0,63)	-1,81	302	73,0	1,37	5,10	0,05
XXV	0,24	0,80	-1,10	200	7,8	1,28	2,58	0,11
XXIV	0,24	0,31	-1,15			1,39	--	1,26
XXIV	0,50	0,31	-1,15	132	13,8	1,02	1,04	0,10
XIV	0,24	0,37	-1,48	955	589,0	0,98	1,87	0,05
XVI	0,24	0,28	-1,46	1200	912,0	0,78	1,25	0,06
XVIII	0,24	0,22	-1,28	603	95,0	0,90	0,73	0,10
Ninguno (control)	0	--	--	100	<1,2	1,8	2,65	0,09
XX	0,24	0,85	-1,76	69	12,3	1,35	5,40	0,06
XX	1,00	0,85	-1,76	91	13,2	1,34	2,52	0,07
XXI	0,24	0,89	-1,72	33	3,0	1,55	4,20	0,23
XXI	1,00	0,89	-1,72	35	2,0	1,51	1,44	1,00
XXII	0,24	0,86	<-1,70	80	32,0	1,28	6,60	0,04
XXII	1,00	0,86	<-1,70	83	20,0	1,48	2,38	0,06
XXVI	1,00	>1,0	-0,61	28		1,76	--	--

20.3.67.

337860



NOTA:

- 5
- (1) El  $E_a$  es determinado en un polarógrafo usando una solución de metanol del colorante y un electrodo de grafito pirolítico vs un electrodo Ag/AgCl en KCl saturado.
- (2) El  $E_c$  es determinado en un polarógrafo usando una solución de metanol del colorante y un electrodo goteador de mercurio vs un electrodo Ag/AgCl en KCl saturado.

10

De la tabla de más arriba se puede ver que es posible obtener un aumento significativo de la rapidez fotográfica cuando los colorantes aceptadores de halógeno tienen un potencial anódico de media onda ( $E_a$ ) menos de 0,85 y un potencial catódico de media onda ( $E_c$ ) más negativo que -1,0 y se emplean en la práctica de esta invención. También debe notarse que es posible obtener un aumento significativo en la sensibilidad al azul (365 m $\mu$ ) con las emulsiones para positivos directos de esta invención. Este aumento es completamente inesperado, especialmente en vista del hecho de que los aceptadores de halógeno no no imparten este aumento de sensibilidad al azul a las emulsiones de haluro de plata del tipo negativo.

15

20

Ejemplo 3

25

Se preparó una emulsión fotográfica de cloruro de plata y gelatina añadiendo simultáneamente, durante un período de unos 20 minutos, 1000 ml. de una solución acuosa de nitrato de plata de 4 molar y 1000 ml. de una solución acuosa de cloruro de sodio de 4 molar, a una solución acuosa bien agitada de 1000 ml. de cloruro de sodio de

30  
20.3.67.



0,01 molar, a 70°C. conteniendo 40 gramos de gelatina; se añadieron 5000 ml. de agua conteniendo 280 gr. de gelatina y la emulsión se enfrió. Una octava parte de la emulsión de cloruro de plata y gelatina resultante (conteniendo 0,5 por ciento gramomol. de cloruro de plata) fué derretida a 40°C. Se añadió 100 mgr. de cloroiridito de potasio (disuelto en agua) y la emulsión se calentó a 70°C. Esta emulsión preparada constituye el núcleo de cloruro de plata conteniendo discontinuidades que atrapan electrones sobre el cual se forma un forro exterior de cloruro de plata.

El forro exterior de cloruro de plata es formado añadiendo a la emulsión de núcleo 500 ml. de una solución acuosa de nitrato de plata de 4 molar y 500 ml. de una solución acuosa de cloruro de sodio de 4 molar simultáneamente, durante un período de 20 minutos. Se añade con agitación 160 gr. de gelatina previamente empapada en 340 ml. de agua y la emulsión se enfrió. Durante ambas adiciones del nitrato de plata y cloruro de sodio (es decir, para formar el núcleo y el forro exterior), las dos soluciones se añaden aproximadamente de un modo constante. En el forro exterior se forma suficiente cloruro de plata para dar una proporción de 4 gramomol. de forro de cloruro de plata a 1 gramomol. de núcleo de cloruro de plata.

La emulsión se enfría a 40°C. y se vela añadiendo 25 ml. de nitrato de plata 1,0 N y 4 ml. de hidróxido de sodio de 2,5 N por gramomol. de plata. La emulsión se calienta a 55°C., se mantiene por 30 minutos y se enfría. La emulsión es acidulada y se añade gelatina para hacer el total de 160 gr. de gelatina por gramomol. de-

30  
20.3.67.

337860



5 plata. Parte de la emulsión es revestida en un soporte de papel a razón de 93 m<sup>2</sup> por gramomol. de plata. Otra porción de la emulsión es sensibilizada espectralmente añadiéndole 300 mgr. del Colorante XV por gramomol. de plata y se hace el revestimiento como se indicó más arriba. Se expusieron varias porciones del revestimiento en un sensitómetro con luz de tungsteno y se revelaron durante 30 segundos en Revelador Kodak D-72 (1:1) a 20°C., se fijaron, lavaron y secaron. Los resultados fueron como sigue:

10

<u>Revestimiento</u>	<u>Rapidez Relativa</u>	<u>Dmáx</u>	<u>Dmín.</u>
Control	100	1,2	0,1
300 gr. Colorante XV/ Ag gramomol.	20000	1,2	0,1

15

En el procedimiento de más arriba, la emulsión formadora de núcleo es tratada con cloroiridito de potasio para formar centros que promueven la deposición de la plata fotolítica. Sin embargo, es posible obtener resultados similares cuando se usan para este fin otros compuestos de metal del Grupo VIII o compuestos de metal polivalente, como el nitrato de bismuto.

20

#### Ejemplo 4

Se preparó una emulsión de cloruro de plata como en el Ejemplo 3 excepto que se usó 2 mgr. de dióxido de tiourea por gramomol. de plata para velar la superficie de los granos de la emulsión en vez del nitrato de plata. Parte de esta emulsión es sensibilizada con 150 mgr. del Colorante VI por gramomol. de plata. Se revistieron y revelaron porciones insensibilizadas y porciones sensi

25

30

20.3.67.



bilizadas como en el Ejemplo 3. Los resultados fueron los siguientes:

	<u>Revestimiento</u>	<u>Rapidez Relativa</u>	<u>Dmáx</u>	<u>Dmín</u>
5	Control	100	1,30	0,07
	150 mgr. Colorante VI/ Ag gramomol.	87000	1,26	0,02

#### Ejemplo 5

10 Se preparó una emulsión de cloruro de plata como en el Ejemplo 4. Se revistió una porción insensibilizada y una porción sensibilizada con 200 mgr. del Colorante XXVII por gramomol. de plata, como en el Ejemplo 3; revelado de 10 segundos, como en el Ejemplo 1. Los resultados fueron como sigue:

	<u>Revestimiento</u>	<u>Rapidez Relativa</u>	<u>Dmáx</u>	<u>Dmín</u>
15	Control	100	1,03	0,14
	200 mgr. Colorante XXVII Ag gramomol.	9550	0,99	0,06

#### 20 Ejemplo 6

Como se señaló previamente, es posible usar ciertos compuestos sulfonados de elevado peso molecular en combinación con los colorantes de merocianina aceptados de halógeno empleados en la práctica de esta invención para obtener aún mayores aumentos de rapidez.

25 Para ilustrar, los compuestos anotados en la siguiente tabla se añadieron a porciones separadas de la emulsión preparada como se describió en el Ejemplo 4. Cada porción es revestida sobre un soporte de papel, expuesta y revelada como se describió en el Ejemplo 3. Los resultados obtenidos son los siguientes:

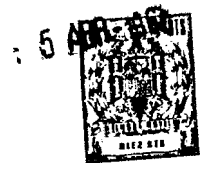
20.3.67.

20.3.67.

<u>Revestimiento</u>	<u>mg/Ag gramomol.</u>	<u>Rapidez Relativa</u>	<u>Dmáx</u>	<u>Dmín</u>
Control	Sin colorante	100	1,32	0,08
Colorante VI	150	87000	1,20	0,08
Colorante VI + ácido sulfónico orgánico $\otimes$	150 860	105000	1,20	0,06
Colorante XXIX + ácido sulfónico orgánico $\otimes$	150 860	159000	1,18	0,07
Colorante XXXI + ácido sulfónico orgánico $\otimes$	150 860	251000	1,28	0,03
Colorante XXXII + ácido sulfónico orgánico $\otimes$	150 860	398000	1,12	0,03
Colorante XXXIII + ácido sulfónico orgánico $\otimes$	150 860	316000	1,15	0,03

$\otimes$  Sal de sodio de ácido de bis(s-triazin-2-ilamino)estilbeno-2,2'-disulfónico

337860





Ejemplo 7

Las emulsiones fotográficas de esta invención tienen que ser veladas uniformemente a fin de lograr el aumento deseado en sensibilidad. Para ilustrar, se preparó una emulsión de haluro de plata con imagen interna usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 de la patente norteamericana 2.592.250 de Davey y Knott. La emulsión se divide en dos porciones. Una porción es velada calentando con 10 mgr. plata/gramomol. de dióxido de tiourea y calentando durante 5 minutos a 70°C. a un pH de 9,0. Después de velar, el pH de la emulsión es ajustado a 5,5. Las porciones velada y no velada se revistieron con varias cantidades del Colorante VI. Cada porción es revestida sobre un soporte de papel a razón de 242 mgr. de plata y 534 mgr. de gelatina por cada 0,093 m<sup>2</sup>. Se expusieron muestras de cada revestimiento en un sensitómetro con escala de intensidad de luz azul de una longitud de onda de 365 mμ. Las muestras de cada revestimiento se revelaron en un revelador de hidroquinonaaminofenol como el Revelador Kodak D-72, se fijaron, lavaron y secaron, con los siguientes resultados.

<u>Revestimiento número</u>	<u>Colorante VI (mgr./Ag gramomol.)</u>	<u>Rapidez relativa</u>	<u>Dmáx</u>
1 no velado	0	Ninguna imagen	
2 no velado	150	Ninguna imagen	
3 no velado	300	Ninguna imagen	
4 velado	0	100	1,18
5 velado	150	159	1,20
6 velado	300	251	1,16

30  
20.3.67.

De los resultados arriba anotados se puede ver



que el colorante proporciona un aumento de rapidez en la emulsión solamente cuando la emulsión se ha velado antes de la exposición a la imagen.

### Ejemplo 8

5 Jornada I Se preparó una emulsión de clorobromuro de plata (50/50 por ciento gramomol.) añadiendo una solución de sal (conteniendo 234 gr. de NaCl y 476 gr. de KBr en 1400 cc. de agua) y una solución de plata (conteniendo 1360 gr. de AgNO<sub>3</sub> en 2030 cc. de agua) simultáneamente a  
10 una solución de gelatina (conteniendo 80 gr. de gelatina, 1,16 gr. de NaCl y 2000 cc. de agua) a 70°C. La emulsión se enfrió a 40°C. y se añadió una solución conteniendo 560 gr. de gelatina y 600 cc. de agua. La emulsión es velada en la superficie con 2 mgr. de dióxido de tiourea y  
15 1,2 gr. de KI por gramomol. de haluro de plata durante 50 minutos a 65°C. y se enfrió a 40°C. La emulsión velada es dividida en dos porciones y revestida con Colorante VI y sin él sobre un soporte de papel a 125 mgr. Ag/ cada 0,093 m<sup>2</sup> y 185 mgr. de gelatina por cada 0,093 m<sup>2</sup>. Los re  
20 vestimientos preparados de estas dos partes de emulsión se expusieron durante 10 segundos en un sensitómetro con escala de intensidad de luz de 3000°K con un Filtro Wratten #47 y sin él, se revelaron durante 2 minutos en Revelador Kodak D-72 a 20°C., fijaron, lavaron y secaron.  
25 Como se muestra en la siguiente tabla, la sensibilidad a la luz blanca y a la luz azul del revestimiento conteniendo Colorante VI son mucho más altas que la del revestimiento que no contiene ningún colorante.

30 Jornada II A una gramomol. de la emulsión no velada (como núcleo o núcleos) obtenida como en la Jornada I, se añadió  
20.3.67.



ron la solución de sal y la solución de plata (en la misma proporción de haluro y condiciones de precipitación como en la Jornada 1) para engrandecer el tamaño del grano aproximadamente dos veces mayor que la emulsión original.

5 Esta emulsión es velada en la superficie con 2 mgr. de dióxido de tiourea, 1,2 gr. de KI por gramomol. de haluro de plata, durante 30 minutos. Se revistieron dos porciones una con el Colorante VI y la otra sin él, sobre un soporte de papel a 125 mgr. de Ag por cada 0,093 m<sup>2</sup> y 185  
10 mgr. de gelatina por cada 0,093 m<sup>2</sup>.

Jornada III Se repitió el procedimiento de la Jornada II excepto que la emulsión núcleo es precipitada en la presencia de 1,63 por ciento gramomol. de KI.

15 Los revestimientos preparados partiendo de las emulsiones de las Jornadas II y III se expusieron por 1 segundo en un sensitómetro con luz blanca de 3000<sup>o</sup>K y con luz azul, se revelaron durante 10 segundos en Revelador Kodak D-72 a 20<sup>o</sup>C., fijaron, lavaron y secaron con los resultados anotados en la siguiente tabla.

Revestimiento número	Colorante	Exposición luz blanca	Exposición luz azul
		Rapidez relativa <sup>Ⓜ</sup>	Rapidez relativa <sup>Ⓜ</sup>
<u>Jornada I</u>	1 ninguno	100	100
	2 VI	1260	1590
25 <u>Jornada II</u>	1 ninguno	100	100
	2 VI	3160	708
<u>Jornada III</u>	1 ninguno	100	100
	2 VI	1447	1260

<sup>Ⓜ</sup> Sensibilidades relativas determinadas a una densidad de 0,4

30 La emulsión de haluro de plata hecha de acuerdo a  
20.3.67.



do con esta invención se puede usar en revestimientos foto-  
gráficos destinados a la fotografía en colores; por ejem-  
plo, emulsiones conteniendo acopladores formadores de co-  
lor o emulsiones para ser reveladas con soluciones conte-  
5 niendo acopladores u otros materiales generadores de co-  
lor. Además, las emulsiones fotográficas hechas de acuer-  
do con esta invención se pueden usar en los procedimien-  
tos de transferencia de difusión que utilizan el haluro de  
plata no revelado en las zonas expuestas para formar una  
10 imagen disolviendo el haluro de plata sin revelar y preci-  
pitándolo en una capa receptora en contacto con la capa  
de la emulsión de haluro de plata original. Estos procedi-  
mientos se han descrito en la patente norteamericana  
2.352.014 de Rott, patente norteamericana 2.543.181 de  
15 Land y patente norteamericana 3.020.155 de Yackel et al.  
Las emulsiones de haluro de plata descritas aquí también  
se pueden usar en los procedimientos de transferencia de  
color que utilizan la transferencia de difusión de una  
distribución de revelador, acoplador o colorante a manera  
20 de imagen desde una capa sensible a la luz a una segunda  
capa mientras las dos capas están en contacto una de la  
otra. Los procedimientos de transferencia de color de es-  
ta clase se han descrito en la patente norteamericana  
2.856.142 de Yutzy, patente norteamericana 2.983.606 de  
25 Land et al, patentes británicas 904.364 y 840.731 de  
Whitmore et al, y patente norteamericana 3.227.552 de  
Whitmore et al. Las emulsiones de haluro de plata de es-  
ta invención se pueden revelar en procedimientos de baño  
sencillo como se describió en la patente norteamericana  
30 2.875.048 de Haist et al, o en procedimientos de tipo es-

20.3.67.



tabilizador.

Si bien la invención se ha descrito con lujo de detalle con referencia especialmente a ciertas formas preferidas de ella, se hace constar que es posible efectuarle variaciones 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 acompañantes.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 13 de Febrero de 1.967, bajo el número 615.360, 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.- Mejoras introducidas en la preparación de emulsiones fotográficas de haluro de plata para positivo directo uniformemente veladas caracterizadas porque las emulsiones comprenden: (1) granos de haluro de plata comprendiendo un núcleo central de haluro de plata conteniendo centros que promueven la deposición de plata fotolítica y un forro exterior cubriendo dicho núcleo comprendido.

20.3.67.



diendo un haluro de plata velada que se revela en plata sin exposición y es adsorbido en dichos granos velados, (2) un compuesto aceptador de halógeno que tiene un potencial polarográfico anódico de media onda menos de 0,85 y un potencial polarográfico catódico de media onda que es más negativo que -1,0.

5

2.- Mejoras según la reivindicación 1 en las cuales dicho compuesto aceptador de halógeno es un colorante de merocianina.

10

3.- Mejoras según la reivindicación 2 en las cuales el haluro en dichos granos de haluro de plata comprende por lo menos 50 por ciento gramomol. de cloruro.

15

4.- Mejoras según la reivindicación 1 en las cuales dichos granos de haluro de plata velada comprenden un núcleo central de haluro de plata que tiene centros atribuibles al Grupo VIII de iones metálicos, centros que promueven la deposición de la plata fotolítica.

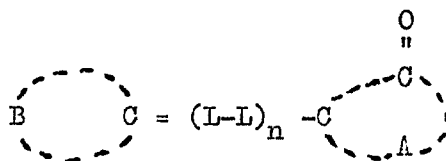
20

5.- Mejoras según la reivindicación 4 en las cuales dicho Grupo VIII de iones metálicos son iones de iridio.

25

6.- Mejoras según la reivindicación 2 en las cuales dicho colorante de merocianina adsorbido está presente en una concentración de poco más o menos 100 mgr. a cerca de 1 gr. por gramomol. de plata.

7.- Mejoras según la reivindicación 2 en las cuales dicho colorante de merocianina tiene la fórmula:



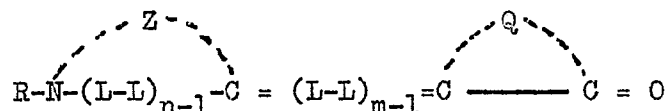
donde A representa los átomos necesarios para completar

27  
20.3.67.



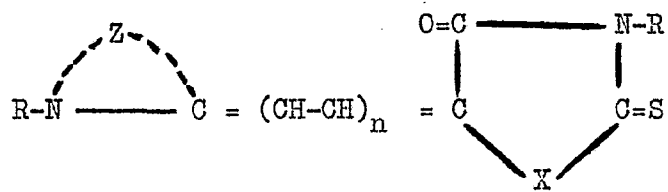
un núcleo heterocíclico ácido, B representa los átomos necesarios para completar un núcleo heterocíclico conteniendo nitrógeno básico cada L representa un enlace de metina y n es un entero partiendo de 0 a 2.

5 8.- Mejoras según la reivindicación 2 en las cuales dicho colorante de merocianina tiene la fórmula:



donde R es un grupo de alquilo o arilo, cada L es un enlace de metina, n es un entero partiendo de 1 a 2, m es un entero partiendo de 1 a 3, Z representa los átomos no metálicos necesarios para completar un núcleo heterocíclico conteniendo de 5 a 6 átomos en el anillo heterocíclico y Q representa los átomos no metálicos necesarios para completar un núcleo heterocíclico conteniendo 5 átomos en el anillo heterocíclico.

15 9.- Mejoras según la reivindicación 2 en las cuales dicho colorante de merocianina tiene la fórmula:



donde cada R es un grupo de alquilo o arilo, n es un entero partiendo de 1 a 2, Z representa los átomos no metálicos necesarios para completar un núcleo heterocíclico conteniendo de 5 a 6 átomos en el anillo heterocíclico y X

20  
20.3.67.

337860



es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un átomo de selenio o un grupo de la fórmula  $-NR_1$  donde  $R_1$  es un grupo de alquilo o un grupo de arilo.

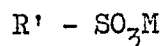
5 10.- Mejoras según la reivindicación 8 en las cuales Q representa los átomos necesarios para completar un núcleo de rodanina.

11.- Mejoras según la reivindicación 8 en las cuales Q representa los átomos necesarios para completar un núcleo de 2-tiohidantoína.

10 12.- Mejoras según la reivindicación 2 en las cuales dicho forro exterior de haluro de plata es velado químicamente.

15 13.- Mejoras según la reivindicación 4 en las cuales dicho Grupo VIII de iones metálicos son iones de iridio.

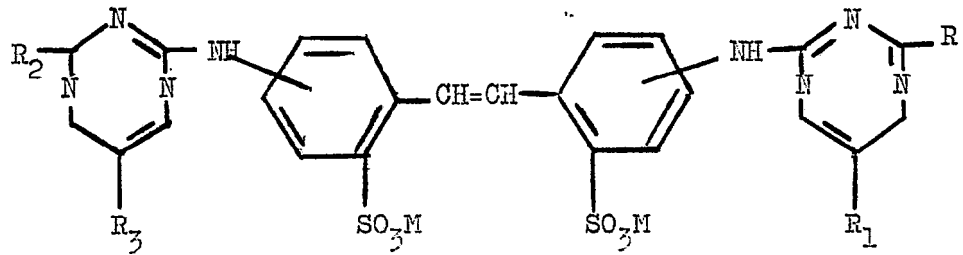
14.- Mejoras según la reivindicación 2 caracterizadas porque las emulsiones comprenden, en combinación con dicho compuesto aceptador de halógeno, un compuesto sulfonado que tiene la fórmula:



20 donde  $R'$  representa un grupo polinuclear y M representa un catión.

25 15.- Mejoras según la reivindicación 2 caracterizadas porque las emulsiones comprenden en combinación con dicho compuesto aceptador de halógeno, un compuesto sulfonado que tiene la fórmula:

5 ABR



donde M representa un catión, cada R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> representa un átomo de hidrógeno, un grupo de hidroxilo, un grupo de ariloxi, un grupo de alcoxi, un átomo de halógeno, un radical heterocíclico, un grupo de alquiltio, un grupo de ariltio, un grupo heterocíclico, un grupo de amino, un grupo de alquilamino, o un grupo de acilamino.

16.- Mejoras según la reivindicación 10 en las cuales dicho compuesto aceptador de halógeno es rodanina de 3-carboximetilo-5-[(3-metilo-2-tiazolidinilideno)-1-metiletilideno] 7.

17.- Mejoras según la reivindicación 11 en las cuales dicho compuesto aceptador de halógeno es 1-carboximetilo-5-[(3-etilo-2-benzoxazolinilideno)-etilideno]-3-fenilo-2-tiohidantoína.

18.- Mejoras introducidas en la preparación de elementos fotográficos caracterizadas porque los elementos comprenden un soporte y una capa de dicha emulsión fotográfica de haluro de plata para positivo directo uniformemente velada, de la reivindicación 1.

19.- Mejoras introducidas en la preparación de elementos fotográficos caracterizadas porque los elementos comprenden un soporte y una capa de dicha emulsión fotográfica de haluro de plata para positivo directo uniformemente velada, de la reivindicación 12.

24  
20.3.67.



20.- Mejoras introducidas en la preparación de emulsiones fotográficas de haluro de plata.

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

5 Esta Memoria consta de cuarenta y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

5 ABR. 1967

P. A.

Alberto de Elizabur  
Por Poder

337860

G.D.S.  
20.3.67.