



338832

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir al expediente

d e

P A T E N T E   D E   I N T R O D U C C I O N

formulada el 3 de abril de 1967, con el número 338.832

e n

E S P A Ñ A

por D I E Z años

a nombre de EASTMAN KODAK CO., entidad norteamericana, esta-  
blecida en Rochester, Nueva York, Estados Unidos de América,  
por:

"PROCEDIMIENTO ENDURECEDOR FOTOGRAFICO".-

---

El presente invento se refiere a un procedimiento -  
endurecedor fotográfico, en el cual un material fotográfico  
que contiene gelatina y eventualmente un copulador de colo-  
res para el revelado de colores es -antes del revelado- so-  
5 metido a un endurecimiento preliminar. También se refiere a  
soluciones preendurecedoras para el endurecimiento prelimi-  
nar de la gelatina del material fotográfico en cuestión.

El uso de formaldehído como agente preendurecedor -



para material fotográfico en colores que contiene copuladores de colores destinados al revelado cromático, parecía im posible durante mucho tiempo, y a causa de la tendencia del formaldehído de reaccionar con los copuladores.

5 Si bien, como es sabido, el formaldehído es en sí - apropiado para el preendurecimiento de la gelatina en materiales fotográficos blanco-y-negro, presenta sin embargo la desventaja de que se precisan elevadas concentraciones de -  
10 aproximadamente 55 gramos por litro, a fin de endurecer la gelatina con valores pH relativamente bajos de aproximadamente 4 a 6. El uso de tan elevadas concentraciones de formaldehído, sin embargo, condujo frecuentemente a inflamaciones de garganta y ojos del personal ocupado en tales tareas, siendo la causa de ello la elevada concentración de aldehído en el aire.

15 Es también ya conocido el empleo de dialdehídos alifáticos para el endurecimiento de gelatina con valores pH - bajos. De estos aldehídos, sin embargo, únicamente el aldehído succínico ha dado resultados satisfactorios para el --  
20 preendurecimiento de material que contiene copulador de colores, pues dicho aldehído succínico conduce a un endurecimiento preliminar sin efectos sensitométricos indeseables. Sin embargo, para el uso del aldehído succínico se consideró hasta ahora que eran siempre necesarias elevadas concentraciones para el endurecimiento de la gelatina, por lo ---  
25 cual el uso de dicho aldehído resulta extraordinariamente - costoso en virtud del elevado costo del material. Las elevadas concentraciones de aldehído, consideradas como esenciales, imponían el uso de concentraciones considerables de --  
30 agentes de enjuague o lavado, por ejemplo, de sulfato de hi



droxilamina, en el baño de neutralización.

Por lo tanto, el invento tiene por finalidad encontrar un camino que permita lograr el preendurecimiento de material fotográfico antes del revelado empleando cantidades reducidas de un endurecedor de aldehído. Al mismo tiempo, se buscaba de lograr la disminución de la hasta entonces requerida elevada cantidad de medio enjuagador o neutralizador, requerida para neutralizar el efecto del endurecedor remanente en el material tratado.

Según el presente invento, este cometido pudo lograrse efectuando el preendurecimiento en una solución acuosa de formaldehído-aldehído succínico.

Sorprendentemente, en tal sentido, se ha encontrado que utilizando una mezcla de formaldehído y aldehído succínico se presenta un efecto sinérgico, el cual permite lograr un efecto endurecedor sobresaliente con concentraciones de endurecedor relativamente bajas, especialmente cuando el preendurecimiento se efectúa a valores pH entre aproximadamente 4 y 6.

Según el procedimiento del presente invento, por lo tanto, es posible someter a un preendurecimiento un material fotográfico en un baño con valores pH de 4 a 6, el cual contiene sólo reducidas concentraciones de formaldehído y aldehído succínico y que sin embargo reduce sustancialmente el hinchamiento o engrosamiento de las capas de gelatina del material fotográfico. De hecho, reduce dicho engrosamiento o hinchamiento más de lo que sería posible utilizando los aldehídos individuales en las correspondientes concentraciones. El hecho de que la acción es común de una mezcla de formaldehído y aldehído succínico fuera mayor que las accio



nes de los aldehidos individuales usados, fue totalmente -- sorprendente.

La mezcla de endurecedores de acuerdo con el presente invento es especialmente efectiva con valores pH relativamente bajos. Se ha comprobado que utilizando una solución acuosa de formaldehido y aldehido succínico es posible lograr resultados particularmente ventajosos cuando el formaldehido se aplica en una concentración de 5 a 10 gramos por litro y el aldehido succínico en una concentración de 0,5 - hasta 10 gramos por litro. Finalizado el endurecimiento preliminar, el material fotográfico tratado se trata ventajosamente en un baño neutralizante, que puede -por ejemplo- contener sulfato de hidroxilamina. El material tratado es entonces apropiado para un revelado en el cual la emulsión fotográfica de gelatina-halogenuro de plata presenta un grado relativamente reducido de hinchamiento o engrosamiento. El procedimiento endurecedor de gelatina de acuerdo con el presente invento es especialmente ventajoso cuando el material fotográfico se revela por medio del procedimiento llamado - de revelado rápido, pues el preendurecimiento por regla general no dura más que unos pocos minutos. El efecto sinérgico motivado por el uso de formaldehido y aldehido succínico, es de naturaleza única en el endurecimiento de material fotográfico con mezclas de aldehidos.

El siguiente ejemplo servirá para ilustrar más detalladamente el procedimiento del presente invento.

Una película de colores expuesta fue sometida al siguiente procedimiento de revelado; Primeramente la película fue sometida a preendurecimiento durante 125 segundos a 62°C, siendo luego neutralizada con sulfato de hidroxilamina duran

18 ABR 1951



te 125 segundos a 62° C, siendo luego neutralizada con sul-  
 fato de hidroxilamina durante 25 segundos. Seguidamente la  
 misma película fue introducida durante 100 segundos en un -  
 revelador rápido, lavada durante 25 segundos en un bañ  
 5 interruptor y durante 25 segundos más con agua. El tratamien-  
 to en cada instancia tuvo lugar a aproximadamente 38° C. El  
 hinchamiento vertical máximo de la emulsión siguiendo el --  
 tratamiento final con agua se tomó como medida del grado de  
 endurecimiento. Las mezclas preendurecedoras utilizadas y el  
 10 grado de hinchamiento de las películas tratadas, se exponen  
 en la siguiente tabla:

|    |   | PRUEBA Nº                      |      |      |      |
|----|---|--------------------------------|------|------|------|
|    |   | 1                              | 2    | 3    | 4    |
|    | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g)         | 150                            | 150  | 150  | 150  |
| 15 | CH <sub>2</sub> O(g)                        | 0                              | 9,2  | 0    | 9,2  |
|    | NaOH  | en la medi<br>da neces-<br>ria |      |      |      |
|    | Acido acético (ml)                          | 1,7                            | 1,7  | 1,7  | 1,7  |
|    | NaBr (g)                                    | 2                              | 2    | 2    | 2    |
|    | Aldehido succínico (g)                      | 0                              | 0    | 1    | 1    |
| 20 | Complementado con 1 li-<br>tro de agua (pH) | 4,80                           | 4,80 | 4,80 | 4,80 |
|    | Hinchamiento al termi-<br>nar el lavado (%) | 940                            | 660  | 910  | 320  |

Los resultados obtenidos demostraron que el aldehido  
 25 succínico, en las concentraciones indicadas, produce solo un  
 reducido endurecimiento en comparación con el endurecimiento  
 logrado sin aldehido. La prueba 4 muestra sin embargo, que 1  
 gramo de aldehido succínico con 9,2 gramos de formaldehido -  
 por libro eleva el grado de endurecimiento (reduce el hin-

370079



chamiento), y ello a doble el grado de endurecimiento que se obtiene cuando se utiliza formaldehido en ausencia de aldehido succínico.

5 Una vez que la película ha sido sometida al preendurecimiento, se neutraliza en la forma acostumbrada.

El preendurecimiento de acuerdo con el presente invento puede llevarse a cabo en la misma forma con material fotográfico blanco-y-negro. También en tal material se obtienen excelentes resultados, superiores a los obtenidos cuando el baño endurecedor, en el cual se efectúa el tratamiento -- preliminar al revelado, contiene solamente uno de ambos aldehidos.

15 Se ha encontrado también que, para lograr el efecto sinérgico indicado en lo que antecede, no es imprescindible que el aldehido succínico y el formaldehido se apliquen en común sino que, más bien, es igualmente factible lograr los efectos deseados dejando que el aldehido succínico y el formaldehido actúen sobre el material fotográfico separadamente el uno del otro. Se ha comprobado que con igual éxito que el indicador más arriba, es posible dejar actuar sobre el material fotográfico primeramente una solución de aldehido succínico y después el formaldehido. Otra forma de ejecución particularmente ventajosa del procedimiento objeto del invento reside en agregar el aldehido succínico a la gelatina durante la elaboración del material fotográfico, y tratando después con una solución de formaldehido el citado material fotográfico ya terminado.

25 La viscosidad de una solución de gelatina aumenta según aumenta la dureza de la gelatina. Por consiguiente, las soluciones de gelatina muy endurecida normalmente son muy --



viscosas y difíciles de trabajar. Se ha comprobado ahora que agregando aldehído succínico a la gelatina, no se produce ningún aumento considerable de la viscosidad, siendo así posible elaborar una gelatina cuya endurecibilidad por el formaldehído se ve grandemente mejorada.

5

Por ejemplo, es posible agregar a una solución acuosa de gelatina reducidas cantidades de aldehído succínico, por ejemplo 1,0 hasta 10 mg por gramo de gelatina. En tales condiciones, la viscosidad de la solución aumenta grandemente y ello en una medida que depende del valor pH y de la temperatura de la solución, aumentando el grado de la viscosidad en la medida en que aumentan el valor pH y la temperatura. Una vez aumentada la viscosidad, se impone durante un cierto tiempo un valor de pico o cresta, alcanzando el cual la viscosidad vuelve a disminuir, primeramente con rapidez y después más lentamente, acercándose asintóticamente a un valor terminal, el cual es un poco más elevado que el valor de partida. El valor pH disminuye generalmente una vez agregado el aldehído succínico y se ha comprobado que es conveniente agregar álcali o iones reguladores, que limiten la disminución del valor pH en 6. Ventajoso se ha comprobado, además, que el valor pH se mantenga constante durante el tiempo en que tienen lugar las alteraciones de viscosidad, que se presentan después de agregado el aldehído succínico. Convenientemente se mantiene la solución de gelatina a un valor superior a pH 6, por un tiempo por lo menos doble del necesario para lograr la viscosidad máxima de la solución.

10

15

20

25

30

La gelatina, de manera ventajosa, puede utilizarse en forma de una solución acuosa al 5% hasta 10%. Sin embargo, es también posible utilizar concentraciones de gelatina

338872



superiores, si bien las mismas por regla general son de ma-  
nipuleo algo más difícil, pues poseen la propiedad de asen-  
tarse al aumentar pronunciadamente la viscosidad, lo cual -  
puede suceder cuando se agrega el aldehído succínico. Las -  
5 concentraciones menores de gelatina, requieren en cambio re-  
cipientes más grandes, lo cual frecuentemente puede ser po-  
co práctico. La temperatura de las soluciones de gelatina -  
se sitúa ventajosamente entre 35° y 60° C, pues a temperatu-  
ras más bajas las soluciones presentan tendencia al asenta-  
10 miento o la precipitación, mientras que a temperaturas supe-  
riores a 60° C puede presentarse una descomposición y hidró-  
lisis de la gelatina.

La cantidad de aldehído succínico necesaria no pro-  
duce ningún fuerte endurecimiento o elevación del punto de  
15 fusión. La cantidad requerida de aldehído succínico depende  
del grado de endurecimiento deseado. Mediante supervisión -  
del valor pH durante y (después del agregado de aldehído su-  
ccínico) de la cantidad del aldehído succínico agregado, y  
vigilando las alteraciones de viscosidad durante el tiempo  
20 que sigue al agregado del aldehído succínico, es posible ob-  
tener lotes de gelatina que se mantienen constantes en su  
comportamiento frente al formaldehído y otros elementos en-  
durecedores. El grado de endurecimiento que se logra median-  
te un tratamiento subsiguiente con formaldehído y otros ---  
25 agentes endurecedores, depende del valor pH y del tiempo du-  
rante el cual la gelatina, mientras se halla bajo tratamien-  
to, se mantiene a una temperatura dada.

La gelatina tratada con aldehído succínico es espe-  
cialmente apropiada para la preparación de emulsiones de ha-  
30 logenuro de plata. En tal utilización no es necesario inter-



5 calar una larga y costosa etapa de secado, en la cual la ge-  
latina, concluido el procedimiento de su modificación, se -  
somete a secado. Más bien, en virtud de la muy reducida al-  
teración de la viscosidad de la solución de gelatina modifi-  
cada, es factible utilizar esta última en forma directa. --  
Particularmente ventajoso resulta entonces el tratamiento -  
de la gelatina con aldehído succínico, en el cual la solu-  
ción modificada puede agregarse directamente a la emulsión  
precipitada, lavada antes de cumplirse las subsiguientes --  
10 etapas de postmaduración y sensibilización.

Para el tratamiento del aldehído succínico son apro-  
piadas gelatinas de las llamadas variedades tratadas con ál-  
cali, como asimismo las variedades tratadas con ácido.

15 El siguiente ejemplo servirá para ilustrar más deta-  
lladamente esta realización del procedimiento de la presen-  
te invención.

10 gramos (peso seco) de gelatina A desionizada y -  
tratada con álcali que, en forma de una solución al 6-2/3%  
presentaba una viscosidad de 7,6 cSt, se dispersaron en 85  
20 gramos de agua a 40° C. El valor pH se ajustó a 6,5. Bajo  
vigorosa agitación se agregaron después 5 ml de una solu-  
ción 0,1-molar de aldehído succínico. Se obtuvo así una so-  
lución que, referida a la gelatina, era del 10% y referida  
al aldehído succínico, era 0,005-molar, es decir, a 1 gramo  
25 de gelatina correspondía 0,05 mMol de aldehído succínico. -  
La solución se mantuvo durante 1 hora a 40° C a un valor pH  
de 6,5 y luego, en forma de delgada capa, se extendió sobre  
una plancha de vidrio, dejándose secar y endurecer durante  
la noche.

30 Con la gelatina arriba descrita, de contenido natu-

7 7 0 0 7 9



5 ral de sal, se prepararon más lotes, aplicando concentraciones de aldehído succínico de 0,05 y 0,025 mMol por gramo de gelatina. Además se utilizó una gelatina (B) tratada con álcali que, bajo la forma de una solución al 6%, presentaba una viscosidad de 6,3 cSt, empleándose la misma en forma desionizada como asimismo con su contenido natural de sal aplicando una concentración de aldehído succínico de 0,05 mMol/gramo.

10 Los puntos de fusión y las viscosidades de los productos de gelatina modificados que se obtuvieron, se consiguan en la siguiente tabla.

Puntos de fusión y grados de viscosidad en Centistokes

| 15 | <u>Gelatinas</u>                | <u>Concentración del aldehído succínico en mol/gramo</u> | <u>Punto de fusión 2C</u> | <u>Viscosidad (solución al 10%, 402C, - valor pH 6,5)</u> |
|----|---------------------------------|--|---------------------------|---|
|    | Gelatina A con contenido de sal | 0<br>0,025<br>0,05                                       | 35<br>36<br>41            | 29<br>34<br>46  |
|    | Gelatina A desionizada          | 0<br>0,05  | 34<br>36                  | 29<br>41  |
| 20 | Gelatina B con contenido de sal | 0<br>0,05  | 34<br>39                  | 19<br>38  |
|    | Gelatina B desionizada          | 0<br>0,05  | 34<br>39                  | 19<br>33  |

25 Unas probetas de las variedades de gelatina modificada obtenidas se aplicaron sobre portadores en forma de delgadas capas y se sometieron a secado. Las capas secadas fueron luego tratadas en un baño endurecedor de formalina de la siguiente composición:

338832



Solución de formalina (40% de formaldehído)... 1 ml  
Carbonato de sodio anhidro..... 0,5 gramo  
Completar con agua a ..... 1000 ml

Las probetas se sumergieron durante 2 min., se lev  
5 ron durante 5 min. y luego se secaron al aire. Seguidamente  
se determinaron los puntos de fusión, los cuales se reprodu  
cen en la siguiente tabla.

| 10 | <u>Concentración del<br/>aldehído succíni-<br/>co en Mol/gramo</u> | <u>Gelatina A<br/>con conteni-<br/>do de sal</u> | <u>Gelatina B<br/>con conteni-<br/>do de sal</u> | <u>Gelatina B<br/>desioniza-<br/>da</u> |
|----|--|--|--|---|
|    | 0  | 36   | 36   | 35                                      |
|    | 0,025  | 42   | -  | -                                       |
|    | 0,05   | 92   | 54   | 48                                      |

En base a los resultados obtenidos se comprueba que  
15 la gelatina tratada anteriormente con ácido succínico pre--  
senta una endurecibilidad considerablemente mejorada al for  
maldehído. Otras probetas de gelatina previamente tratadas  
se sometieron a un tratamiento con ácido mucoclórico. Tam--  
bién aquí se reveló que la gelatina pretratada poseía una -  
20 endurecibilidad considerablemente mejorada que otra gelati-  
na no preliminarmente tratada y sometida a la misma concen-  
tración de ácido mucoclórico.

N O T A

Los puntos de invención, propia, no nueva, pero no  
25 establecida, practicada ni divulgada en España, que se pre-  
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de



Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

12. - Procedimiento endurecedor fotográfico, en el cual un material fotográfico expuesto que contiene gelatina y eventualmente un copulador de colores para el revelado en colores, se somete a un preendurecimiento con una solución de aldehído, antes del revelado, y subsiguientemente se neutraliza, caracterizado por el hecho de que el preendurecimiento se lleva a cabo en una solución acuosa de formaldehído-co-aldehído succínico.

10 22. - Procedimiento endurecedor fotográfico para materiales fotográficos que contienen gelatina, en el cual un material fotográfico que contiene gelatina y eventualmente copuladores de colores para el revelado en colores se endurece preliminarmente con una solución acuosa que contiene formaldehído y aldehído succínico, caracterizado por el hecho de que el aldehído succínico y el formaldehído se dejan actuar separadamente el uno del otro sobre el material fotográfico.

15 32. - Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que se permite que sobre el material fotográfico actúe primeramente una solución de aldehído succínico y después formaldehído.

20 42. - Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2 y 3 caracterizado por el hecho de que el aldehído succínico se agrega a la gelatina durante la elaboración del material fotográfico y que el material fotográfico terminado se trata con una solución de formaldehído.

25 52. - Procedimiento endurecedor fotográfico.

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

338832



Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

18 ABR. 1967

P.A.

Alberto del Elcano  
For. Excmo.

338832