

13 MAY.



340238

Memoria Descriptiva.

Correspondiente a una PATENTE DE INVENCION.

A favor de FUJI SHASHIN FILM KABUSHIKI KAISHA.

de nacionalidad Japonesa.

Residente en JAPON.

Por: UN PROCEDIMIENTO PARA EL REVELADO FOTOGRAFICO EN COLOR.

-----



340238

MEMORIA      DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un método perfeccionado de blanqueo-fijación en el revelado de la fotografía en color.

5.- El desarrollo del color, por lo general, consiste en un cierto número de etapas, tales como revelado de color, soporte, blanqueo, fijado, endurecimiento y estabilización, cosas que necesitan diferentes productos químicos, según los materiales fotosensibles que hayan de ser revelados. Tales procesos se llevan a cabo, por ejemplo, a través de un baño de revelado de color 1, un baño de fijación soporte 2, un lavado en agua 6, un baño de fijación blanqueadora 3, un nuevo lavado 6, un baño - endurecedor 4, otro lavado 6, y un baño de estabilización 5, tal y como se muestra en el dibujo adjunto, en donde 7 y 8 son la banda guía y el rodillo, respectivamente.

15.- Dos métodos típicos en el revelado de la fotografía en color, como arriba se menciona, son el que usa ferrocianuro de potasio y el que usa un compuesto de hierro de ácido etil-diamina-tetraacético, soluble en agua, En caso de usar el primero su poder blanqueador es suficiente para mantener la calidad de la fotografía, pero el baño blanqueador debe ser separado del fijador, porque el tiosulfato se descompone al mezclarlo con el ferrocianuro de potasio, por lo cual este procedimiento requerido el mayor tiempo de revelado.

20.- Además, el ferrocianuro de potasio tiende a convertirse en ferrrocianuro de potasio. En caso de usar el segundo, por otro

25.-



- lado, el poder de blanqueo y fijación no siempre son suficientes, pero es posible la coexistencia del agente oxidante con el tiosulfato, por lo que el blanqueo y el fijado pueden hacerse en un solo baño. En este caso, como se da en la profesión, se debe añadir tiourea o algún derivado suyo al baño de blanqueo-fijación, de manera que aumenta la potencia de blanqueo. Sin embargo, cuando se añade tiourea o derivados a un baño de blanqueo-fijación aparecen frecuentemente unas manchas de color debidas a la contaminación de la solución blanqueadora-fijadora con el revelador de color. Se ha probado que este fenomeno está intimamente ligado a la construcción del material fotográfico y al tipo de emulsiones fotográficas. Por ejemplo, la capa superior es más susceptible a la mancha de color, por lo que un papel de positivar en color consistente en una capa sensible al rojo con un acoplador cianeo como capa superior, una capa sensible al verde con acoplador magenta como capa intermedia, y una capa sensible al azul con acoplador amarillo como capa inferior, por ejemplo, da una mancha azul. Contrariamente, en un papel de positivar en color que tenga una capa sensible al azul con un acoplador amarillo como capa superior, una capa sensible al verde con acoplador magenta como capa intermedia, y una capa sensible al rojo con acoplador cianeo como capa inferior, se da una mancha amarilla. En una película de positivar en color que tenga tres capas de emulsión en el orden siguiente, empezando por el superior: una capa sen-
- 5.-
  - 10.-
  - 15.-
  - 20.-
  - 25.-

340238

13



sible al rojo con acoplador cianeo, y una capa sensible al azul con acoplador amarillo, se produce una mancha magenta. Este fenómeno ocurre incluso en presencia de una cantidad de tiourea o derivados extremadamente pequeña, por ejemplo, -

5.-  $10^{-6}$  -  $10^{-7}$  gramos por litro de tal disolución reveladora de color. Más aún, es casi imposible evitar la mancha de color, puesto que muchos de los derivados de la tiourea tienen propiedades adsorbentes y es muy difícil la eliminación de -

ello.

10.- Tal niebla de color se observa en los siguientes casos, aunque puede también ocurrir en otros muchos.

(1) Cuando se usa una banda guía hecha de fibra sintética como el nylon en el sistema de revelado continuo tal como se muestra en el dibujo adjunto, la tiourea o sus derivados se adhieren a la banda guía y no puede ser completamente ali-

15.- minada durante las etapas del revelado después del baño de blanqueo-fijación; éste es, las etapas de lavado, endurecimiento, lavado final y estabilización. Por lo tanto, la tiourea o sus derivados penetran, una vez adheridos a la banda -

20.- guía en la solución reveladora de color, viniendo a parar en mancha de color.

(2) Incluso cuando en el proceso se usa una cubeta de re-

velado, ocurre a veces la antedicha mancha de color si el revelado de color se lleva a cabo en una cubeta en la que se ha puesto una solución blanqueadora-fijadora que contenga tiourea

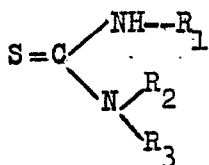
25.-



340238

o algún derivado suyo, o si el revelador llega a contaminarse, incluso en el grado más ligero, con los derivados de la tiourea, por accidente.

5.- Como resultado de diversos estudios o esfuerzos para superar esta desventaja de que hasta la menor cantidad de contaminación con tiourea o derivados produzca una mancha de color, se encuentra que un compuesto (I) derivado de la tiourea no produce mancha de color ni siquiera cuando penetra en la solución reveladora de color, y más aún, su potencia para acelerar la velocidad de la reacción de blanqueo es comparable a la de la tiourea, o mayor aún. Este compuesto (I) se representa por la fórmula general,



15.- en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son grupos alquilo, hidroxialquilo y alilo o pueden ser enlazados juntos para formar un anillo heterocíclico, R<sub>3</sub> es un grupo alquilo, hidroxialquilo o alilo, cuando R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> no forman anillo heterocíclico, e hidrógeno, grupo hidroxialquilo cuando si lo forman. El compuesto (I) mostraba una considerable aceleración de la reacción de blanqueo en cualquier caso en el que se añadiese a un baño entre el revelado de color y la blanqueo-fijación, o al propio baño de blanqueo-fijación.

20.-  
25.- Aunque no se limitan a esto, los siguientes son explicati-

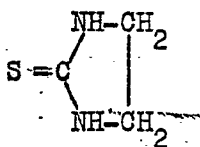


# 340238

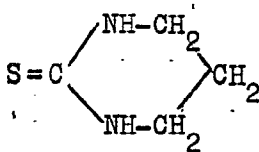
vos del compuesto de la formula general, usados en la práctica de este invento.

Compuesto 1

5.-

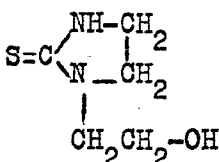


Compuesto 2



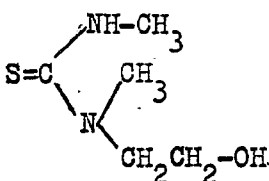
Compuesto 3

10.-

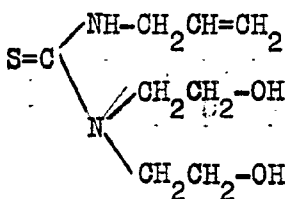


Compuesto 4

15.-

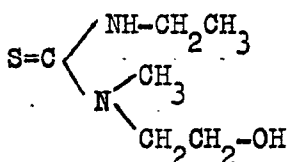


Compuesto 5

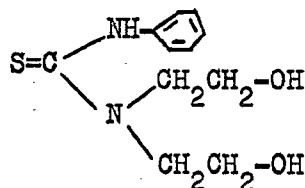


Compuesto 6

20.-



Compuesto 7



25.-

El compuesto 1 se sintetiza de manera convencional calen-



340238

tando etilenodiamina con bisulfuro de carbono en un disolvente de agua y alcohol mezclados (véase Roger Adams, "Organic Synthesis" (Síntesis Orgánica), editada por John Wiley & Sons Co., - volumen 26, pág. 34). Los compuestos 2 y 3 se sintetizan de modo similar, haciendo reaccionar la diamina correspondiente con sulfuro de carbono. El compuesto 4 se obtiene haciendo reaccionar isotiocianuro de metilo con N-metil-etanolamina en éter, - destilando el éter y recristalizando el residuo de acetato de etilo. Los compuestos 5 - 7 se sintetizan de modo similar haciendo reaccionar isotiocianuro  $R_1-N=C=S$  con el correspondiente compuesto aminico secundario  $R_2-NH-R_3$ .

La cantidad del anterior compuesto que se debe añadir a la solución blanqueadora-fijadora es de 0'1 gr./l hasta la máxima cantidad de disolvente en cada compuesto, preferiblemente 0'3 gr./l a 0'5 gr./l. Estos compuestos se pueden usar junta o separadamente.

La aceleración de la reacción de blanqueo puede tambien ser observada cuando se añade a cualquiera de las soluciones del proceso, entre el revelado de color y la blanqueo-fijación, una cantidad comprendida entre los límites mencionados arriba.

Los ejemplos siguientes ilustran la cantidad de la mancha de color que se procede cuando el compuesto mencionado arriba se añade a una solución reveladora de color y el grado de aceleración del blanqueo, pero este invento no tiene una mirada simple ejemplo.

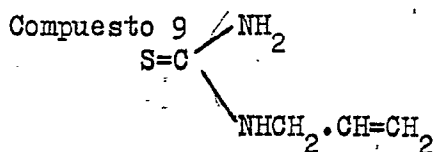


340238

Ejemplo 1

Tiourea y su derivado, para comparación

Compuesto 8



10.-- La tiourea (compuesto 8) y su derivado (compuesto 9) que se han usado para acelerar el blanqueo en el anterior artificio, y los citados compuestos 1 al 7 fueron respectivamente añadidos a una solución reveladora de color que contiene N-etil-N-B-hidroxietilo - p - fenilendiamida y se disolvió completamente. En papel de positivar en color fué tratado con la solución reveladora de color así obtenida y dió los siguientes resultados: Se formó mancha cianea en este experimento.

Cantidad de compuesto añadido por cada 1.000 ml de solución reveladora de color		1	2	3	4	5	6	7	8	9
20.--	5 x 10 <sup>-2</sup> gr/l	o	o	o	o	o	o	o	x	x
	5 x 10 gr/l	o	o	o	o	o	o	o	x	x
	5 x 10 gr/l	o	o	o	o	o	o	o	x	o

o : sin mancha de color cianero  
x : niebla de color cianero

25.-- A partir de estos resultados es evidente que la adición del compuesto 1 al compuesto 7 de este invento, llegando hasta 5 x 10<sup>-2</sup> gr/l no produce mancha cianea, mientras que si produce



340238

en los casos del compuesto 8 y del 9, incluso con las más pequeñas cantidades,  $5 \times 10^{-6}$  gr/l y  $5 \times 10^{-6}$  gr/l, respectivamente. Esto quiere decir que cuando se añade el agente acelerante (compuesto 1 - compuesto 7) a la solución blanqueadora-fijadora, en cantidad de 5 gr por litro, no aparecerá mancha de calor, incluso aunque se sobreadministre solución blanqueadora-fijadora al revelador de color, hasta la proporción de 10 ml de blanqueador por 1.000 ml. de revelador. En este ejemplo la temperatura de revelado fué 24° C y el tiempo de revelado de color, 6 minutos.

Ejemplo 2

Los compuestos 1 - 9 fueron añadidos a una solución reveladora de color que contenía N - etil - N - B - hidroxietil - p - fenilenodiamina y se disolvió completamente. Entonces se trató una película de positivar en color con reveladores de color respectivamente hasta dar los siguientes resultados.

En este ejemplo se formó mancha color magenta.

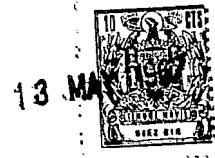
Cantidad de compuesto añadido por cada 1.000 ml de solución reveladora de color	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$5 \times 10^{-2}$ gr/l	o	o	o	o	o	o	o	x	x
$5 \times 10^{-6}$ gr/l	o	o	o	o	o	o	o	x	x
$5 \times 10^{-7}$ gr/l	o	o	o	o	o	o	o	o	o

o : sin mancha de color magenta

x : con mancha de color magenta

A partir de estos resultados es evidente que la adición del compuesto 1 al compuesto 7 llegando hasta  $5 \times 10^{-2}$  gr/l -

340238



no se resuelve en mancha cianea, mientras que ocurre así en los casos de los compuestos 8 y 9, incluso con sus menores cantidades,  $5 \times 10^{-6}$  gr/l. En este ejemplo la temperatura de revelado fué 21º C y el tiempo de revelado en color, 14 minutos.

5.-

Ejemplo 3

Los compuestos 1 - 8 del ejemplo fueron añadidos a la siguiente solución blanqueadora-fijadora, en la cantidad de 2 gr por 1.000 ml respectivamente.

10.-

sal de hierro de EDTA	34 gr.
carbonato de sodio (monohidrato)	11 gr.
ácido bórico	45 gr.
tiosulfato de sodio	140 gr.
aditivo	2 gr.
agua hasta completar 1000 ml.	
pH	6'8

15.-

Un papel para color fué expuesto, revelado, fijado y secado a luz por estos baños de blanqueo-fijación. El tiempo para remover la plata revelada se indica en la siguiente tabla.

20.-

Aditivo	Compuesto							
Tiempo necesario	1	2	3	4	5	6	7	8
para el blanqueo	3mn	3mn	3mh	3mn	3mn	3mn	3mn	3mn
				15 sg	30sg	30sg	30sg	30sg

25.-

Por estos resultados queda claro que los compuestos 1 - 7 del invento tiene sustancialmente los mismos efectos acelerados que el compuesto 8 (tiourea). La temperatura de revelado en este ejemplo fué de 24º C. Cuando se usó película de color, en lugar de papel, se obtuvieron resultados similares.



# 340238

## Ejemplo 4

Los compuestos 1 - 7 del ejemplo 1 fueron añadidos a la siguiente solución de soporte-fijación, en la cantidad de 1 gr por 1000 ml respectivamente.

	Tiosulfato de sodio	150 gr.
5.-	sulfito de sodio	15 gr.
	ácido bórico	12 gr.
	ácido acético glacial	15 ml.
	alumbre de potasio	20 gr.
	aditivo	1 gr.
10.-	agua hasta completar 1000 ml.	
	pH	4.3

Algunos trozos de prueba de papel de color fueron expuestos y revelados, y algunos fijados con cada uno de los baños de soporte fijación conteniendo nuestro compuesto, y otros trozos fueron tratados similarmente, excepto que fueron fijados con un baño que no contenía nuestro compuesto, para comparar. Se demostró una clara diferencia en la velocidad de blanqueo, tal como sigue.

	aditivo	1	2	3	4	5	6	7	sin aditivo
20.-	tiempo necesario para el blanqueo	4 min	4 min	4 min	4 min	5 min	5 min	5 min	6 min
		30 sg	30 sg	30 sg	45 sg				

Se ve claramente por estos resultados que cuando los compuestos del invento fueron añadidos a un baño de soporte-fijación aceleraron el subsecuente blanqueo-fijado. En este ejemplo la temperatura de revelado fué de 24° C y el tiempo de so-

18 MAY



340238

porte-fijación, 2 minutos.

Como nuevo ejemplo para nuestro invento se prepararon so-  
 luciones acuosas de los compuestos 1 - 7. Algunas piezas de pa-  
 pel de color fueron expuestas, soporte-fijadas, y luego sometidas  
 a la solución blanqueadora-fijadora, igual que en el ejem-  
 plo 3, pero sin contener el acelerador de nuestra invención des-  
 pués de la inmersión en cada una de las citadas soluciones acuo-  
 sas. Una clara diferencia entre sus velocidades de blanqueo se  
 ve clara en la siguiente tabla

5.-

Aditivo

	1	2	3	4	5	6	7	no por solu- ción aciosa
tiempo necesario	4 min	4 min	4 min	5 min	5min	5min	5min	6 min
para el blanqueo	45 sg	45 sg	45 sg		15 sgl	15sg	15sg	

10.-

A partir de estos resultados queda patente que cuando se  
 reveló con una solución acuosa del compuesto de la invención,  
 la aceleración de blanqueo se reflejó en el subsecuente baño de  
 blanqueo-fijación. La temperatura de revelado de este ejemplo  
 fué de 24° C.

15.-

Cuando se usó película en lugar de papel de color, se ob-  
 tuvieron resultados similares.

20.-

Descrita suficientemente la naturaleza de la invención,  
 se hace constar expresamente que cualquiera modificación de de-  
 talle que se introduzca en la misma, se considerara incluida den-  
 tro de esta protección, en tanto que no altere o modifique esen-  
 cialmente su finalidad característica.

25.-

13 MAY.



340238

NOTA

Por ultimo se declaran de novedad y propio invención, las siguientes:

REIVINDICACIONES

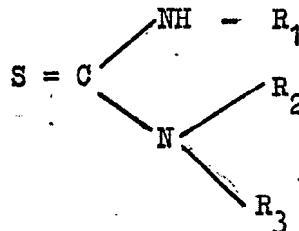
5.-

18.- Un procedimiento para el revelado fotografico en color, que comprende la retención y la fijación definitiva en material fotografico de color sensibilizado a la luz, permitiendo cuando menos, una operación solamente para la fijación del soporte de retención y la fijación definitiva y una operación

10.-

adicional entre el revelado de color y la retención, y , otra operación, entre la retención y la fijación definitiva con cada solución, del proceso, añadiéndose un compuesto representado por la formula

15.-



en la cuál R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan cada uno un miembro escogido del grupo que consiste en un grupo de alquilo, un grupo de hidroxi-

20.-

alquilo, un grupo de arilo y un grupo alilo. Dicho R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden formar juntamente un anillo heterociclico y R<sub>3</sub> representa un miembro escogido del grupo que consta de un grupo de alquilo, de un grupo de hidroxialquilo y de un grupo de alilo R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> no forman un anillo heterociclico y representa un miembro escogido del

25.-

grupo que consta de hidrogeno, de un grupo de alquilo y de un -

340238<sup>13</sup>

MAY. 1967



grupo hidroxialquilo cuando  $R_1$  y  $R_2$  forman un anillo heterocíclico.

2º.- Un procedimiento para el revelado fotografico en color, según la anterior reivindicación caracterizado esencialmente porque, la solución de fijación definitiva del proceso y la cantidad de dicho compuesto incorporado a la solución que es de 0,3 a 5 Gr. por litro.

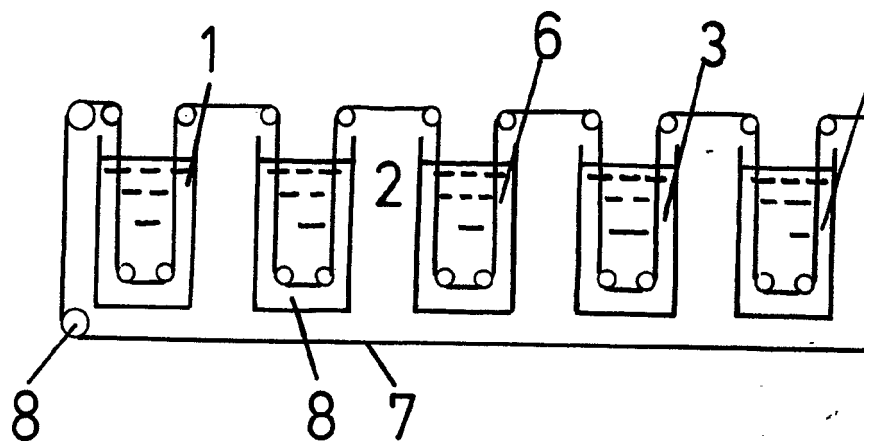
3º.- UN PROCEDIMIENTO PARA EL REVELADO FOTOGRAFICO EN COLOR.

Todo ello tal y como se describe en el cuerpo de esta memoria, se reivindica en su nota y se representa en la adjunta hoja de planos.

Esta memoria descriptiva consta de trece hojas foliadas y mecanografiadas por una de sus caras y a dos espacios.

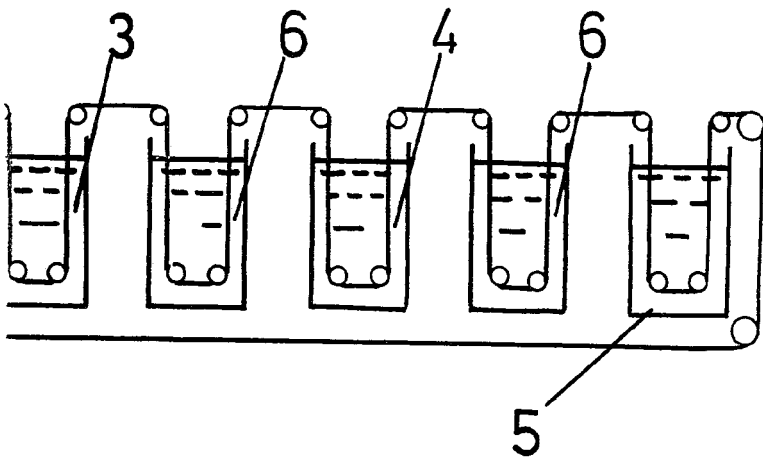
Madrid, 13 MAY. 1967







1958



Escala variable  
Madrid,

*[Handwritten signature]*