

P.- 36.191

28 SEP



Belgian Patent nº 655201

344855

Memoria descriptiva

344855

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION **por 10 años**

a nombre de KODAK S.A.

entidad / de nacionalidad española

con domicilio en Irún 15, Madrid

por: "UN METODO DE ENDURECER GELATINA" (Clase Internacional G03c)

36191



344855

El presente invento se refiere a los productos utilizados para endurecer a las emulsiones fotográficas de halogenuros de plata, en especial antes de su tratamiento, y preparados a partir de aldehído succínico (o de un precursor de este compuesto), formaldehído, un sulfato alcalino, un bromuro alcalino y un reductor adecuado.

Para preparar a tales productos resulta ventajoso partir de un precursor del aldehído succínico, tal como el dimetoxitetrahidrofurán o el dietoxitetrahidrofurán, que se hidroliza en solución acuosa a un bajo valor del pH, después de lo cual se lo mezcla con el formaldehído y los otros constituyentes. En muchos casos, estos productos a base de formaldehído y de aldehído succínico, en particular los que son preparados a partir de un precursor de este último aldehído, forman un precipitado en el curso de su almacenamiento o sobre el producto fotográfico impregnado con los mismos. Se piensa que este precipitado es un producto de la polimerización del dimetoxitetrahidrofurán hidrolizado y que esta polimerización es provocada por un fenómeno de oxidación. La presencia del polímero se manifiesta sobre los productos fotográficos tratados por medio de manchas que tienen el aspecto de impurezas. Estas impurezas pueden atascar los filtros interpuestos en los circuitos de circulación de los baños de tratamiento y, además, formar recubrimientos indeseables sobre los aparatos de tratamiento.

El producto novedoso de endurecimiento de acuerdo con el invento a base de aldehído succínico y de formaldehído se caracteriza en especial por el hecho de que contiene uno o varios inhibidores constituidos por el dicxano, el ácido ascórbico, la acetilacetona, los alcoholes alifáticos de C₆ a C₁₅, los ácidos sulfónicos aromáticos, el ácido cojico y los ácidos amino-



- 2 -

344855

alifáticos que contienen de dos a cuatro átomos de carbono.

El novedoso producto de acuerdo con el invento se caracteriza por consiguiente por el hecho de que está constituido por una solución acuosa de pH regulado entre 2 y 10, que contiene, además, uno o varios de los inhibidores mencionados anteriormente, aldehído succínico (o un precursor de este compuesto), generalmente en una cantidad comprendida entre 0,5 gramos y 50 gramos por litro, formaldehído (en solución al 37 por ciento) generalmente en una cantidad comprendida entre 1 mililitro y 200 mililitros por litro, un sulfato alcalino, generalmente en una cantidad comprendida entre 100 gramos y 200 gramos por litro y un bromuro alcalino, generalmente en una cantidad comprendida entre 0 y 50 gramos por litro.

En general, la cantidad de inhibidor a utilizar está comprendida entre 0,1 gramo y 20 gramos por litro de la solución. En el caso en que se utiliza como inhibidor un alcohol alifático, se puede sin embargo utilizar una cantidad menor; por ejemplo, el alcohol octílico utilizado en una cantidad tan pequeña como la de 0,01 mililitro por litro rinde buenos resultados. En muchos casos, la cantidad a utilizar es limitada por la solubilidad del compuesto en el agua.

Para preparar el producto de acuerdo con el invento partiendo del dimetoxitetrahydrofurán o del dietoxitetrahydrofurán, resulta cómodo hidrolizar a estos compuestos en la totalidad o en casi la totalidad del agua utilizada para preparar una solución acuosa. La hidrólisis se realiza a una velocidad conveniente a un valor del pH inferior a 3 y a una temperatura comprendida entre 25° y 60°C. La concentración de equilibrio final del dimetoxitetrahydrofurán puede ser solo de 1 gramo o aún de 0,1 gramo por litro.



- 3 -

344855

Después de la hidrólisis, se agregan los varios otros constituyentes, pero considerando que la velocidad de hidrólisis no es modificada por lo corriente por la presencia de estos otros constituyentes, los mismos pueden ser agregados desde el comienzo a condición de mantener por debajo de 3 el valor del pH en el curso de la hidrólisis.

El producto novedoso de acuerdo con el invento puede ser utilizado como endurecedor en cualquier etapa del tratamiento de los productos fotográficos, tanto para el tratamiento en blanco y negro como para el tratamiento en colores.

Los ejemplos siguientes, no limitativos, ilustran al invento.

EJEMPLO I

En 800 mililitros de agua a 32°C, se disuelven 4,30 mililitros de dimetoxitetrahydrofurán, 5,41 mililitros de ácido sulfúrico 18N y 0,5 gramos de la sal sódica del ácido para-toluenosulfónico. Esta solución es agitada durante 10 minutos a 32°C para transformar el dimetoxitetrahydrofurán en aldehído succínico por hidrólisis. Se agregan a continuación 153 gramos de sulfato de sodio y 2 gramos de bromuro de sodio y se mezcla la composición durante 20 minutos. Se agregan entonces 20 gramos de acetato de sodio y 27 mililitros de formol, después de lo cual se agrega agua para obtener 1 litro de solución y se regula el valor del pH en 4,8 a 27°C. El producto preparado de esta manera es utilizado para endurecer películas fotográficas que contienen emulsiones de gelatina y halogenuros de plata antes de tratar a las mismas en los baños fotográficos corrientes. Este producto novedoso presenta la propiedad notable de endurecer a la emulsión de ligante de gelatina a un pH bajo y resulta muy eficaz con



- 4 -

344855

valores del pH comprendido entre 4 y 5.

EJEMPLO II

En 800 mililitros de agua a 32°C se disuelven 2,7 gramos de aldehído succínico, 0,5 gramos de la sal de sodio del ácido para-toluensulfónico, 5,41 mililitros de ácido sulfúrico 18N, 153 gramos de sulfato de sodio y 2 gramos de bromuro de sodio. Estos constituyentes son mezclados durante 20 minutos, después de lo cual se agregan 20 gramos de acetato de sodio y 27 mililitros de formol, se completa el volúmen en 1 litro mediante el agregado de agua, se regula el valor del pH en 4,8 a 27°C y el producto obtenido de esta manera es utilizado para tratar una película fotográfica que lleva una capa de emulsión de gelatina y halogenuros de plata, antes de introducirla en la composición o líquido de revelado. De este modo se obtiene un buen endurecimiento previo y se constata que no aparece ninguna impureza en el curso del tratamiento fotográfico.

EJEMPLO III

En 600 mililitros de agua a 32°C se disuelven 0,10 mililitros de alcohol octílico, 4,30 mililitros de dimetoxitetrahydrofurán y 5,41 mililitros de ácido sulfúrico 18N. Se mezcla esta solución durante 10 minutos, después de lo cual se agregan 153 gramos de sulfato de sodio y 2,0 gramos de bromuro de sodio. Se agita entonces la solución durante 20 minutos, después de lo cual se agregan 20 gramos de acetato de sodio, 27 mililitros de una solución acuosa de 37 por ciento de formaldehído y bastante agua para llevar el volúmen a 1 litro. Se regula el valor del pH en 4,80. El producto asegura un buen endurecimiento y no da lugar a



- 5 - 344855

ninguna formación de impurezas sobre la película o sobre el aparato de tratamiento.

Entre los inhibidores mencionados anteriormente, se ha constatado que los ácidos sulfínicos aromáticos resultan particularmente interesantes. Entre estos ácidos, se pueden citar el ácido bencenosulfínico, el ácido paratoluenosulfínico, el ácido salicilsulfínico, el ácido acetamidabencenosulfínico, el ácido naftalenosulfínico, y el ácido clorobencenosulfínico. Entre los alcoholes alifáticos, se ha constatado que el alcohol octílico es particularmente útil como inhibidor, pero que se pueden usar también otros alcoholes que contienen de seis a quince átomos de carbono en la molécula. Entre los aminoácidos simples que se pueden utilizar se puede mencionar a la glicola.

Se ha constatado que el novedoso producto de acuerdo con el invento resulta particularmente útil para los tratamientos fotográficos de tipo continuo.

Deberá entenderse que el invento no está limitado a las formas de realización descritas, que no han sido elegidas más que a título de ejemplos.



- N O T A -

344855

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

1.- Un método de endurecer gelatina, que comprende bañar la gelatina con una solución acuosa que tiene un pH entre 2 y 10 y que contiene succinaldehído y opcionalmente, formaldehído o ácido mucoclórico y sulfato de metal alcalino, un bromuro de metal alcalino y esencialmente uno o más inhibidores de polimerización de succinaldehído, que pueden ser dioxano, ácido ascórbico, acetyl acetona, un alcohol alifático que contenga entre 6 y 15 átomos de carbono, y un ácido sulfínico aromático, ácido kójico o un ácido aminoalifático que tenga de 2 a 4 átomos de carbono.

2.- Un método según la reivindicación 1, en el cual el inhibidor de polimerización está presente en una cantidad entre 0,01 y 20 gr/l.

3.- Un método según la reivindicación 2, en el cual el inhibidor de polimerización está presente en una cantidad entre 0,1 y 20 gr./l.

4.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el inhibidor de po-

344855



limerización es alcohol octílico.

5.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el inhibidor de polimerización es ácido p-tolueno sulfínico.

6.- Un método de endurecer gelatina.

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

La presente Memoria consta de siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 Oct 1968

P.A.

[Handwritten signature]
Memoria de Invención
Pat. 344855

10

MGM/-

23.X.68