

CASE TEL 31/E/V.



346473

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

por "PROCEDIMIENTO PARA ACRECENTAR LA SENSIBILIDAD DEL MATERIAL FOTOGRAFICO QUE CONTIENE HALURO DE PLATA", a favor de la firma suiza CIBA, SOCIETE ANONYME, residente en BASEL (Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Es sabido que la sensibilidad de las emulsiones fotográficas se aumenta por sensibilización óptica o química. En el primer caso: mediante la adición de determinados colorantes se produce o se aumenta la sensibilidad en una región determinada del espectro; en el segundo caso, mediante la adición de sensibilizadores químicos se aumenta la sensibilidad general. Sensibilizadores químicos de esta índole son por ejemplo los compuestos de azufre que, como las tióureas son reactivos con las sales argénticas de la emulsión, aumentan la sensibilidad general de la emul-
- 5.
- 10.

BAD ORIGINAL

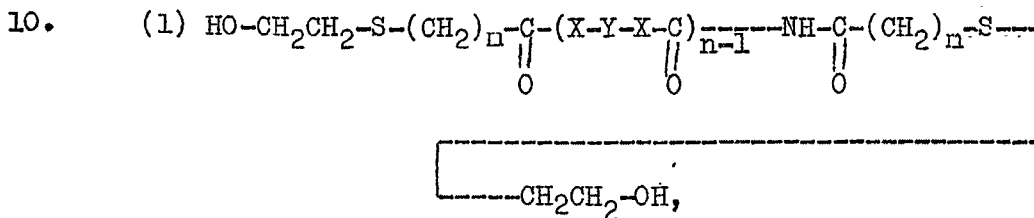


346473

-sión, según la cantidad agregada, hasta cierto grado, que se alcanza prácticamente cuando la ulterior adición de sensibilizador produce un velo argéntico. Se sabe además que la sensibilidad se aumenta con la adición de com-

- 5. puestos de metales nobles, preferentemente compuestos de oro.

Ahora se ha descubierto que los tioéteres de la fórmula (1)



donde

- 15. X significa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o el grupo -NH-, -NH-CO- o -NH-NH-CO-, on cuyo caso los grupos provistos de -NH-CO- están ligados a Y por medio de los átomos de carbonos;
- 20. Y significa el grupo -(CH₂)_p, donde p=1 a 10; el grupo -(CH₂)_r-O-(CH₂)_r-q-, donde q = 1 a 4 y r = 1 ó 2; o el grupo -(CH₂)_r-S-(CH₂)_r-, donde r = 1 ó 2; mientras que cuando X = -NH-,
- 25. Y puede ser también -SO₂, y cuando X = -NH-,



- 3 -

346473

-NH-CO- o -NH-NH-CO-, Y puede ser también un grupo fenilénico o un anillo heterocíclico; y n y n significan 1 ó 2,

- aumentan la sensibilidad de la emulsión muy generalmente y
5. por encima del nivel alcanzable por medio de una sensibilización óptica o química, si estos nuevos compuestos vienen a actuar en alguna fase del proceso de preparación y/o de elaboración de la emulsión de haluro de plata, antes del revelado argéntico o durante él.
10. En consecuencia, este invento se refiere a un procedimiento para acrecentar la sensibilidad del material fotográfico que contiene haluro de plata y se caracteriza por aportarse a las capas fotográficas sensibles a la luz, antes del revelado argéntico o durante él, tioéteres
15. de la fórmula (1). Los tioéteres pueden añadirse, por ejemplo, durante la preparación, eventualmente antes de la maduración, antes de la sensibilización óptica y/o química o antes de la colada de las emulsiones. Pero también pueden estar contenidos en una capa separada sin haluro de plata,
20. en cuyo caso esta capa puede eventualmente desempeñar al mismo tiempo una función especial como capa separadora, protectora o filtrante, o bien los nuevos compuestos se aportan durante el proceso de elaboración al material fotográfico revelado, con los baños de tratamiento, por
25. ejemplo con el baño de revelado de la plata o un baño aparte,



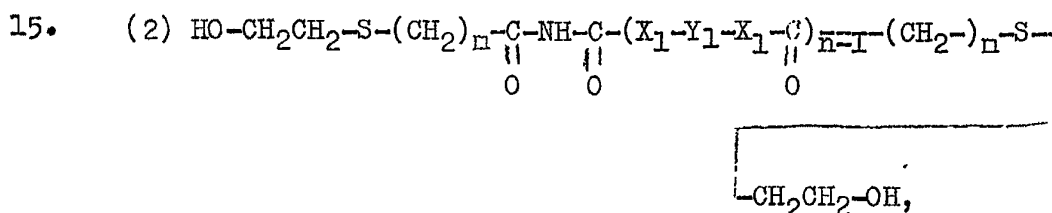
346473

Sin embargo puede resultar también ventajoso que los tio-éteres se añadan tanto a las emulsiones, durante su preparación o antes de la colada, como a los baños de tratamiento.

El acrecentamiento de la sensibilidad puede aprovecharse

- 5. en el aspecto de que añadiendo los tioéteres a las capas fotográficas o a los baños de revelado se puede abreviar el tiempo de revelado; los tioéteres actúan así de aceleradores del revelado. El esquema de fórmulas que se adjunta al final de una sinopsis de las posibilidades de
- 10. combinación de los miembros de puente X e Y en la fórmula (1).

De estos tioéteres, se prefieren los compuestos de la fórmula



donde

- 20. X_1 significa un átomo de oxígeno o el grupo -NH- o -NH-CO-, en cuyo caso el grupo -NH-CO- está ligado a Y_1 por medio del átomo de carbono,
- Y_1 significa el grupo $\text{-(CH}_2\text{)}_{p_1}$, donde $p_1 = 2$ a 10 ;
- 25. el grupo $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2\text{)}_q\text{-}$, donde $q = 1$ a 4 ;
- o el grupo $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$; y

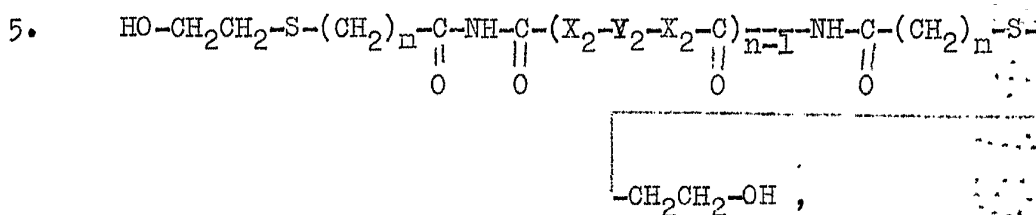


346473

\underline{n} y \underline{m} significan 1 ó 2.

Entre ellos asumen un lugar preferente, a su vez, los tioéteres de la fórmula

(3)



10. donde

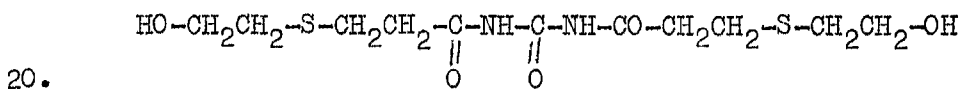
X_2 significa un átomo de oxígeno,

Y_2 significa el grupo $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2\text{)}_q\text{-}$, donde $q = 1$ a 4 , o el grupo $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$; y

\underline{n} y \underline{m} significan 1 ó 2.

15. Si $\underline{n} = 1$, se trata de un derivado de urea, que, siempre que \underline{m} sea igual a 2, corresponde a la fórmula

(4)

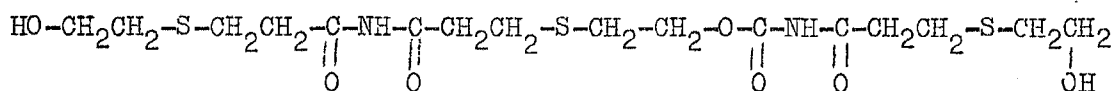


Si $\underline{n} = 2$, se prefieren particularmente tioéteres de las fórmulas



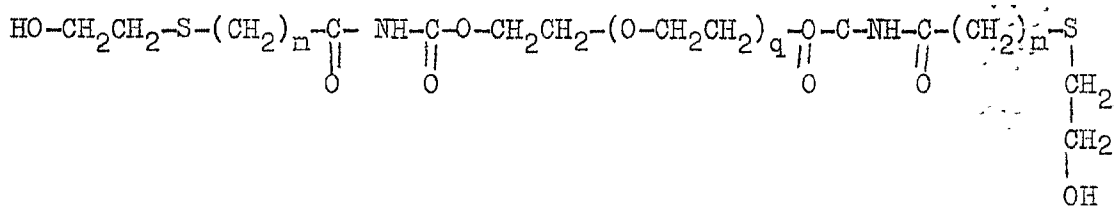
(5)

346473



5.

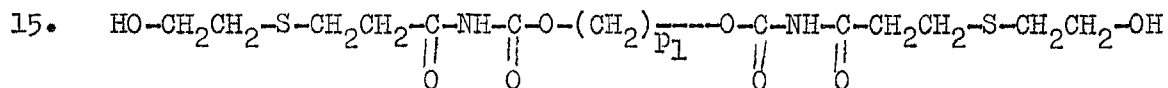
(6)



10

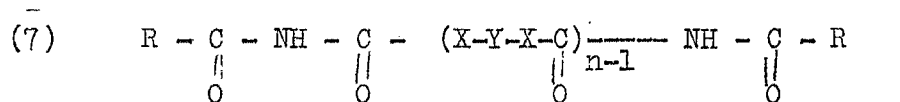
y

(6a)



20.

Los tioéteros de las fórmulas (1) a (6a) se preparan convenientemente haciendo reaccionar un compuesto de la fórmula



25.



346473

donde

R significa un grupo $\text{CH}_2=\text{CH}$ o el grupo $\text{Hal}-(\text{CH}_2)_n$, en el que Hal representa un átomo de halógeno (de preferencia, cloro o bromo), y

5. X, Y, \underline{n} y \underline{n} tienen el significado que se les ha atribuido antes, con 1,2-mercaptoetanol, eventualmente en forma de su sal alcalinometálica de la fórmula $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{metal alcalino}$ (de preferencia, la sal sódica), o con 1,2-mercaptoetanol
10. en presencia de aminas terciarias (de preferencia, trietilamina). Por lo tanto, de una parte se condensan compuestos dihalogenados que se derivan de la fórmula (7) con 1,2-mercaptoetanol (o respectivamente su sal alcalinometálica) o con 1,2-mercaptoetanol en presencia de una amina terciaria
15. (como, por ejemplo, trinetilamina, trietilamina o piridina); o, de otra parte, se añade 1,2-mercaptoetanol al enlace doble olefínico del compuesto divinílico que se deriva de la fórmula (7). Pero también es posible partir del compuesto de la fórmula (7) en el que R representa el grupo $\text{HS}-(\text{CH}_2)_n$;
20. éste puede hacerse reaccionar con óxido de etileno o, en presencia de bases terciarias o en forma de la sal alcalina, con 2-halogen-etanol, de preferencia con 2-cloro- o 2-bromoetanol.

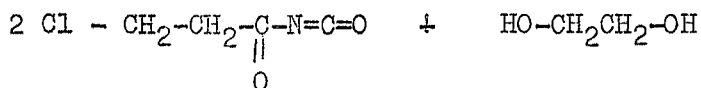
- Los enlaces del tipo de éster o anida en el
25. compuesto de la fórmula (7) entre la mitad izquierda y la



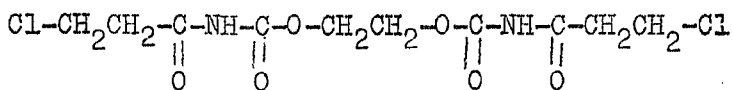
346473

derecha de la molécula se obtienen, por ejemplo, mediante reacción de los correspondientes isocianatos de acilo con un alcohol bivalente, un tioalcohol bivalente, una amina, una amida o una hidracida, por ejemplo:

5.



10.



En calidad de alcoholes, o tioalcoholes bivalentes están indicados, por ejemplo:

15.

- el etilenglicol,
- el dietilglicol,
- el trietilenglicol,
- el tetraetilenglicol,
- el pentaetilenglicol,
- el 1,6-hexandiol,
- el 1,10-decandiol,
- el tioetilenglicol,

20.

En calidad de diaminas se emplean, por ejemplo:

25.

- la etilendianina,



346473

el 1,6-diaminohexano,
la n-fenilendianina o
un ácido n-fenilen-dianinocarboxílico.

En calidad de dianidas son aptas, por ejemplo:

5. la dianida de ácido oxálico,
la dianida de ácido malónico,
la dianida de ácido succínico,
la dianida de ácido glutárico,
la dianida de ácido adípico,
10. la dianida de ácido sebácico,
la dianida de ácido tereftálico o
la dianida de ácido tiofendicarboxílico.

Las dihidracidas se derivan de los mismos
ácidos dicarboxílicos que las dianidas, como por ejemplo

15. la dihidracida de ácido malónico.

Otra posibilidad para preparar los enlaces
del tipo de éster o de anida en el compuesto de la fórmula
(7) consiste en la reacción de di-isocianatos o ésteres de
ácido dicianúrico con las correspondientes anidas de ácido,

20. por ejemplo:



346473

- El tioéter soluble en agua de la fórmula (4) presenta grandes ventajas sobre el tioéter conocido, únicamente soluble en alcoholes que se distingue del tioéter de la fórmula (4) tan sólo por llevar en el centro de la molécula un radical $-CH_2-$ en lugar de un radical $-CO-$.
5. Mientras que el tioéter conocido sólo puede aumentar la sensibilidad en el 50%, el tioéter de la fórmula (4) la aumenta en el 250% en el mismo material fotográfico. En otras palabras, el aumento de la sensibilidad es cinco veces mayor. En cambio, el velo es igual en ambos casos. Complementariamente, con el tioéter de la fórmula (4) se aumenta todavía la densidad óptica máxima en un 9% respecto a un material fotográfico cuya sensibilidad se haya reforzado con el tioéter conocido.
- 10.
15. Los tioéteres de la fórmula (1) se emplean por lo tanto preferentemente como sensibilizadores en el material fotográfico que contiene haluro de plata, pues con su presencia pueden aumentar durante el proceso de revelado la sensibilidad de las capas fotográficas de haluro de plata.
- 20.
25. Los sensibilizadores de la fórmula (1) son solubles en agua o en alcohol y se añaden a las emulsiones fotográficas (que eventualmente pueden estar tratadas con sensibilizadores ópticos o químicos y los aditivos de colada usuales, como estabilizadores, endurecedores y fluidificantes;

346473



- o, en el caso de que empleen para fines de fotografía en color, con colorantes o formadores de colorantes), durante el proceso de preparación o antes de la colada, en cantidades de 0,0005 a 0,05 moles por mol de haluro de plata. La
5. cantidad óptima es algo diferente para cada tipo de emulsión. En general, se ha acreditado la adición de 0,001 a 0,006 moles. Sin embargo, los sensibilizadores de este invento despliegan también su acción cuando pueden actuar sobre las capas antes del revelado, por medio de un baño
10. aparte o como aditivos del revelador.

- Si los sensibilizadores de la fórmula (I) se aportan al material fotográfico durante el proceso de elaboración, en un baño de tratamiento, se emplean concentraciones de 0,0001 a 0,02 moles, y preferentemente de
15. 0,00025 a 0,005 moles, por litro de líquido de baño.

- Otro objeto de este invento lo constituyen por consiguiente tanto el material fotográfico como los baños de tratamiento fotográficos, de preferencia los baños de revelado argéntico, que contienen los tioéteres según
20. una de las fórmulas (1) a (6a).

En las recetas de preparación y los Ejemplos que siguen, los porcentajes significan porcentajes en peso.



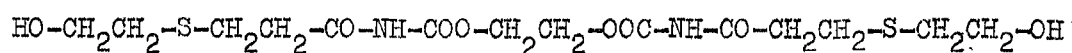
346473

RECETAS DE PREPARACION

A. Ester etilenglicólico de ácido bis-(2-hidroxietil-beta-tiopropionilcarbamídico).

5.

(8)



10.

A temperatura de 0 a 5°C, se añaden a gotas

26,8 g de isocianato de beta-cloropropionilo,
disueltos en

100 cc de éter absoluto,

a una solución de

15.

62, g de etilenglicol en 200 cc de éter

absoluto. Terminada la instilación, se prosigue agitando a la temperatura ambiente por 12 horas todavía. Se preci-

20.

pita un polvo blanco, que es separado por succión y lavado con éter.

Rendimiento: 32 g de cristales incoloros.

Punto de fusión: 174°C.

La substancia se disuelve a 40° en

25.

40 cc de dietilformamida y luego se trata con



346473

40 cc de metanol y se enfría. Los cristales precipitados se lavan con éter.
Punto de fusión: 182°C.

Análisis: $C_{10}H_{14}O_6N_2Cl_2$

5.

Calculado: C 36,49 H 4,29 N 8,51 Cl 21,54.

Hallado: C 36,2 H 4,5 N 8,6 Cl 21,7 .

10.

6 g de éster etilenglicólico de ácido bis-(beta-cloropropionilcarbanídico) se disuelven en

100 cc de dietilformamida y se añaden a una solución de

1,2 g de sodio en

15.

40 cc de 1,2-mercaptoetanol. La solución se enturbia con el calentamiento y se precipita un compuesto sólido. Al cabo de 4 horas se filtra por succión y se lava con agua, metanol y éter. Se disuelve el producto a 70°C en un poco de dietilformamida y se trata la solución con un volumen doble de metanol. Se enfría, se filtra por succión y se lava con metanol y éter.

20.

25.

Rendimiento: 4,8 g de cristales incoloros.



346473

Punto de fusión: 165° C.

Análisis: C₁₄H₂₄O₈N₂S₂

Calculado: C 40,78 H 5,88 N 6,79 S 15,66

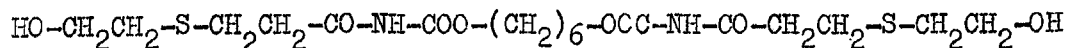
Hallado: C 40,52 H 5,61 N 6,70 S 15,46.

5.

B. Ester 1,6-hexandiólico de ácido bis-(2-hidroxietil-beta-tiopropionilcarbamídico).

(9)

10.



Se disuelven

15. 5,9 g de 1,6-hexandio en
100 cc de acetonitrilo. A esta solución se añaden, a gotas y refrigerando con hielo,
30,4 g de isocianato de beta-cloropropionilo, disueltos en
20. 50 cc de éter absoluto.
Terminada la instilación, se prosigue agitando a la temperatura ambiente durante 12 horas todavía, se filtra por succión y se lava con éter.
25. Rendimiento: 19,1 g de cristales incoloros.



346473

Una muestra recristalizada en etanol.
funde a 144° C.

Análisis: $C_{14}H_{22}O_6N_2Cl_2$

5. Calculado: C 43,65 H 5,76 N 7,27 Cl 18,41
Hallado: C 43,5 H 5,7 N 7,3 Cl 18,4 .

10. 3,85 g de éster 1,6-hexandiólico de ácido
20-(beta-cloropropionilcarbanídico) se
añaden a la temperatura ambiente a una
solución de

0,6 g de sodio en
20 cc de 1,2-mercaptotanol.

15. Se agita durante 4 horas a la tempera-
tura ambiente, se filtra por succión
y se lava con agua, con etanol y con
éter. Después de recristalizar en eta-
nol, se obtienen 3,1 g de cristales
incoloros, de punto de fusión 151° C.

20. Análisis: $C_{18}H_{32}O_8N_2S_2$

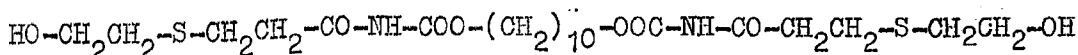
Calculado: C 46,14 H 6,88 N 5,98 S 13,69.
Hallado: C 46,0 H 7,0 N 5,7 S 13,6.

346473



C. Ester 1,10-decandiólico de ácido bis-(2-hidroxi-etil-beta-tiopropionilcarbanídico.)

(10)



- 8,7 g de 1,10-decandiol se disuelven en
- 175 cc de acetonitrilo. En esta solución se instilan, a 35 - 40°C,
- 13,4 g de isocianato de 2-cloropropionilo,
- 10. disueltos en
- 75 cc de éter absoluto. Se prosigue agitando a la temperatura ambiente durante 4 horas todavía, se filtra por succión, se lava con éter y se recristaliza en
- 15. una mezcla de 1 parte de dinetilformamida y 3 partes de etanol.
- Rendimiento: 19,5 % de cristales incoloros, con punto de fusión de 138°C.

Análisis: $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}_2$

20.

Calculado:	C	48,99	H	6,85	N	6,35	Cl	16,07
Hallado:	C	49,3	H	7,1	N	6,3	Cl	16,0

En una solución de

- 1,2 g de sodio en
- 25. 40 cc de 1,2-mercaptoetanol se introducen a



346473

- la temperatura ambiente
- 8,8 g de éster 1,10-decandiólico de ácido bis-
(beta-cloropropionilcarbanídico) disuelto
en
5. 100 cc de dietilformamida, Se prosigue agitando
a la temperatura ambiente durante 4 horas
todavía, se filtra por succión, se lava
con agua, con metanol y con éter y se re-
cristaliza en etanol.
10. Rendimiento: 7,8 g de cristales incoloros
con punto de fusión de 145°C.

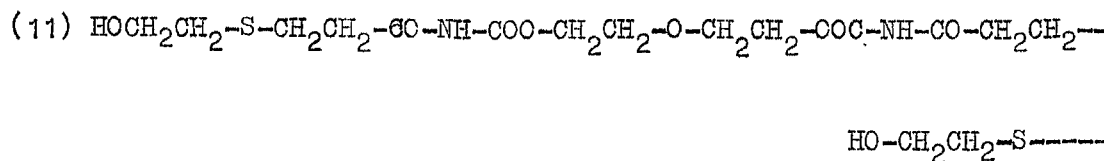
Análisis: $C_{22}H_{40}O_8N_2S_2$

Calculado: C 50,36 H 7,68 N 5,34 S 12,22

Hallado: C 50,06 H 7,80 N 5,30 S 12,40.

15.

D. Ester dietilenglicólico de ácido 6-(2-hidroxietil-2-tiopropionilcarbanídico).



Se tratan

- 10,6 g de dietilenglicol con
25. 150 cc de éter absoluto y, enfriando con hielo



346473

- y agitando, se instilan
- 27 g de isocianato de beta-cloropropionilo disueltos en
- 100 cc de éter. Se prosigue agitando a la temperatura ambiente durante 4 horas todavía, se filtra por succión y se lava con
5. 550 cc de metanol y con éter. Se disuelven el producto en
- 150 cc de dimetilformamida, a 45°C, se le filtra y se le trata con
10. 150 cc de metanol. Se enfría hasta 0°C, se separa por succión y se lava con éter. Rendimiento: 32 g de cristales incoloros, con punto de fusión de 143°C.
15. Análisis: $C_{12}H_{18}O_7N_2Cl_2$
- | | | | | | | | | |
|------------|---|-------|---|------|---|------|----|-------|
| Calculado: | C | 38,62 | H | 4,86 | N | 7,51 | Cl | 19,00 |
| Hallado: | C | 38,9 | H | 5,0 | N | 7,1 | Cl | 19,2. |
- En una solución de
- 1,2 g de sodio en
20. 40 cc de 1,2-mercaptoetanol, se introducen a la temperatura ambiente
- 7,4 g de éster dietilenglicólico de ácido 6-(beta-cloropropionilcarbanídico) disueltos en
- 25.



346473

la temperatura ambiente durante 4 horas todavía, se filtra por succión, se lava con éter y se recristaliza en

150 cc de metanol.

5. Rendimiento: 36 g de cristales incoloros, con punto de fusión de 110°C.

Análisis: $C_{14}H_{22}O_8N_2Cl_2$

Calculado: C 40,40 H 5,31 N 6,71 Cl 17,0.

Hallado % C 39,80 H 5,36 N 6,80 Cl 17,60.

10.

En una solución de

1,2 g de sodio en

30 cc de 1,2-mercaptoetanol, se introduce una solución de

15.

8,3 g de éster trietilenglicólico de ácido bis-(beta-cloropropionilcarbámico) disueltos en

50 cc de dimetilformamida, a temperatura de

20.

5 a 10°C. Se prosigue la agitación a la temperatura ambiente durante 4 horas

todavía, se separa por succión y se

lava con metanol y agua. La recristali-

zación en alcohol al 90% da 8,6 g de cris-

tales incoloros, con punto de fusión de

25.

121°C.



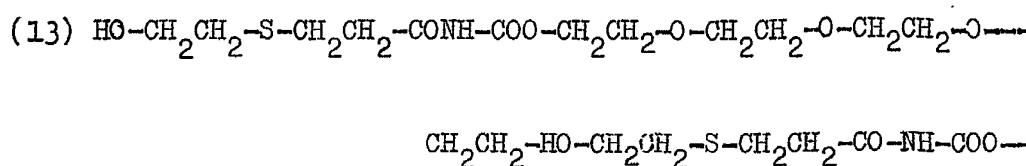
346473

Análisis: $C_{18}H_{32}O_{10}N_2S_2$

Calculado: C 43,19 H 6,44 N 5,60 S 12,81

Hallado: C 43,13 H 6,60 N 5,75 S 12,90.

5. F. Ester tetra-etilenglicólico de ácido bis-(2-hidroxi-etil-beta-tiopropionilcarbámico.)



10.

19,4 g de tetra-etilenglicol se disuelven en 100 cc de acetonitrilo absoluto y, a temperatura de 0 a 5° C se instilan

15.

27 g de isocianato de beta-cloropropionilo disueltos en

100 cc de éter. Se prosigue agitando a la temperatura ambiente durante 4 horas, se separa por succión, se lava con éter y se recristaliza en

20.

150 cc de metanol.

Rendimiento: 37,8 g de cristales incoloros, con punto de fusión de 189° C.

Análisis: $C_{16}H_{26}O_9N_2Cl_2$

25.

Calculado: C 41,66 H 5,68 N 6,07 Cl 15,37

Hallado: C 41,3 H 5,7 N 6,1 Cl 15,5 .



346473

- En una solución de
- 0,46 g de sodio en
15 cc de 1,2-mercaptoetanol, se introducen
a 5° C
5. 4,61 g de éster tetra-etilenglicólico de ácido
bis-(beta-cloropropionilcarbámico).
Se prosigue agitando a la temperatura
ambiente durante 12 horas, se trata la
solución con
10. 50 cc de éter absoluto, se filtra por succión
y se lava con éter. El residuo se tri-
tura con
- 15 cc de agua helada, se filtra por succión
y se lava tres veces con
15. 15 cc de agua helada cada vez, recristalizando
en
- 30 cc de agua, se obtienen 4,2 g de cristales
incoloros, con punto de fusión de 109° C.

20. Análisis: $C_{20}H_{36}O_{11}N_2S_2$

Calculado: C 44,11 H 6,66 N 5,14 S 11,77

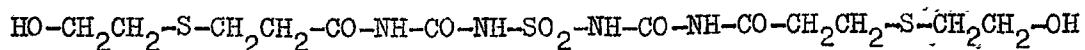
Hallado: C 44,5 H 6,7 N 5,2 S 11,9 .



346473

G. N,N'-sulfonil-bis-(2-hidroxietil-beta-tiopropionilurea)

(14)



5.

Método a)

Se suspenden

7,2 g de amida de ácido beta-cloropropiónico
en

10. 100 cc de éter absoluto y, a temperatura de
0 a 5° C, se instila en la suspensión
una solución de

4,9 g de diisocianato de sulfonilo disueltos
en

15. 50 cc de éter absoluto, Se prosigue agitando a
la temperatura ambiente durante 24 horas
todavía, se filtra por succión y se lava
con éter.

Rendimiento: 12 g de cristales incoloros.

20. Punto de fusión: 177° C, con descomposición.

Análisis: $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Cl}_2\text{S}$

Calculado: C 26,46 H 3,53 N 15,43 S 8,89 Cl 19,52.

Hallado: C 26,8 H 3,2 N 15,0 S 8,5 Cl 19,1.



346473

5. 2 g de sodio se disuelven en
40 cc de 1,2-mercaptoetanol y, a 20° C, se añaden 4 g de N,N'-sulfonil-6-(2-cloropropionilurea). Se prosigue agitando a la temperatura ambiente durante 24 horas y luego se trata la solución con
100 cc de etanol, se filtra por succión, se disuelve el residuo en
100 cc de agua, se filtra, se ajustan las aguas madres a pH 3, se separa por succión se lava con agua y se seca en vacío a 30° C.
10. Rendimiento: 3,7 g de cristales incoloros
Punto de fusión: 147° C, con descomposición.
15. Análisis: $C_{12}H_{22}O_8N_4S_3$
Calculado: C 32,28 H 4,97 N 12,55 S 21,54.
Hallado : C 32,24 H 5,05 N 12,52 S 21,72.
20. Método b).
Se suspenden
71 g de acilamida on
2000 cc de éter absoluto y, a -5° C, se instila una solución de
25. 75 g de diisocianato de sulfonio disueltos



346473

- en
- 500 cc de éter absoluto, Se prosigue agitando a la temperatura ambiente durante 12 horas, se separa por succión, se lava con éter y se seca en vacío a temperatura de 30 a 40° C.
5. Rendimiento: 140 g.
Punto de fusión: 186° C, con descomposición.
10. Análisis: $C_8H_{10}N_4O_6S$
- Calculado: C 33,10 H 3,47 N 19,30 S 11,05
Hallado: C 33,3 H 3,6 N 19,4 S 11,1.
15. 5,8 g de N,N'-sulfonil-bis-acrilolurea y
0,2 g de hidroquinona se disuelven a 30° C en
- 10 cc de dimetilformamida. Se trata la solución, a la temperatura ambiente, con
20. 1 cc de hidróxido de benciltrimetil-amonio, en forma de solución metanólica al 40%, y con
- 4 g de 1,2-mercapto-etanol y se agita, lo que hace que la mezcla se caliente hasta 30 - 35° C, Se prosigue la agitación a la temperatura ambiente durante
- 25.

346473



2 horas, se vierte en
 100 cc de agua, se filtra por succión y se lava
 con agua. El residuo se recristaliza en
 150 cc de etanol.

5. Rendimiento: 3,2 g de cristales incóloros,
 que corresponden al producto del método A.
 Punto de fusión: 147°C.

Análisis: C₁₂H₂₂O₈N₄S₃

10. Calculado: C 32,38 H 4,97 N 12,55 S 21,54
 Hallado: C 32,24 H 5,10 N 12,30 S 21,40.

H. N,N'-bis-(2-hidroxi-etil-beta-tiopropionil)-urea.

(14)

15. HO-CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-CO-NH-CO-NH-CO-CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-OH.

Se mezclan

38 g de isocianato de beta-cloro-propionilo y
 21 g de amida de ácido beta-cloro-propiónico
 y se calienta la mezcla despacio hasta
 20. 120°C. Cuando se inicia la reacción,
 lo que ocurre alrededor de 100°C, se
 cuida, mediante refrigeración externa,
 de que la temperatura no sobrepase los
 120° C. Luego se diluye con éter, se se-
 25. para por succión y se recristaliza por



346473

dos veces en 50 cc de metanol, Se obtienen 41 g de cristales incoloros, con punto de fusión de 119° C.

Análisis: $C_7H_{10}N_2O_3Cl_2$

5.

Calculado: C 34,90 H 4,18 N 11,62 Cl 29,50

Hallado: C 35,2 H 4,2 N 11,6 Cl 29,9.

La N,N'-bis-beta-cloropropionilurea puede prepararse con buen rendimiento si se calienta isocianato de beta-cloropropionilo con ácidos orgánicos, como por ejemplo el ácido propiónico, el ácido oxálico, el ácido succínico o el ácido adípico, en un disolvente neutro. Por ejemplo, si se calienta una mezcla de 14 g de isocianato de beta-

10. -cloropropionilo, 50 cc de clorobenceno y 7,3 g de ácido

15. adípico, agitando durante 15 minutos en baño de agua hirviente, se extrae el clorobenceno en vacío y se cristaliza el residuo en 250 cc de agua y carbón, se obtienen 10,8 g de cristales incoloros, con punto de fusión de 119° C.

Análisis: $C_7H_{10}N_2O_3Cl_2$

20.

Calculado: C 34,90 H 4,18 N 11,62 Cl 29,50

Hallado: C 35,2 H 4,6 N 11,6 Cl 29,2 .

Se disuelven

4,8 g de N,N'-bis-beta-cloropropionilurea en

25. 25 cc de 1,2-mercaptoetanol y, refrigerando



346473

- con hielo, se instilan despacio
- 4,1 g de trietilamina. Se prosigue agitando durante 24 horas y al mismo tiempo se deja que la temperatura suba despacio hasta la del ambiente. Luego se diluye con
5. 50 cc de éter, se separa por succión, se lava con éter y se recristaliza en
- 100 cc de etanol.
10. Punto de fusión: 123^o C.
- Análisis: $C_{11}H_{20}N_2O_5S_2$
- Calculado: C 40,72 H 6,21 N 8,64 S 19,75.
- Hallado: C 40,72 H 6,40 N 8,60 S 19,40.
15. I. Ester tetraetilenglicólico de ácido bis-(2-hidroxietil-tioacetil-carbámico).
- (15)
- $HO-CH_2CH_2-S-CH_2-CO-NH-COO-(C_2H_5O)_4-CO-NH-CO-CH_2-S-CH_2CH_2-OH$
- Se disuelven
20. 9,7 g de tetraetilenglicol en
- 50 cc de acetonitrilo absoluto y, agitando y a 0^oC, se instila una solución de
- 12 g de isocianato de cloroacetilo disueltos
25. en 50 cc de éter absoluto. Se prosigue



346473

- la agitación durante 4 horas todavía, a la temperatura ambiente, se separa por succión y se lava con 100 cc de éter. Después de recrystalizar en etanol, se obtienen
5. 18 g de éster tetraetilenglicólico de ácido bis-(cloroacetilamino-carbamídico), en forma de polvo blanco, de punto de fusión 65° C, con un rendimiento de 18 g.
10. Análisis: $C_{14}H_{22}O_9N_2Cl_2$
Calculado: Cl 16,39
Hallado: Cl 16,00.
15. 4,3 g de este éster se añaden a una solución de 0,46 g de sodio en 15 cc de 1,2-mercaptoctanol y se agita durante 2 horas a la temperatura ambiente. Luego se agregan 100 cc de éter, se prosigue la agitación durante 2 horas, se separa por succión y se lava con éter. El residuo se tritura con 15 cc de agua helada, se filtra por succión, se lava por tres veces con 15 cc de agua helada cada vez y se seca en vacío a 40° C. Después de recrystalizar
- 20.
- 25.



346473

en etanol, se obtienen 2,6 g de cristales incoloros, con punto de fusión de 84° C.

Análisis: C₁₄H₃₂O₁₁N₂S₂

5.

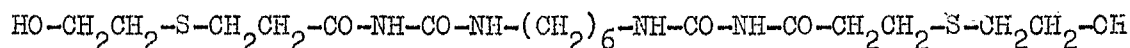
Calculado: C 41,87 H 6,21 N 5,43 S 12,41

Hallado: C 41,9 H 6,3 N 5,6 S 12,5

J. N,N'-bis-(2-hidroxietil-beta-tiopropionilaminocarboxil)-1,6-hexametilendiamina.

10.

(16)



Se disuelven

- 4,5 g de 1,6-diaminhexano en
15. 150 cc de éter absoluto y, con agitación y a 0° C, se instila una solución de
9,1 g de isocianato de cloropropionilo disueltos en
25 cc de éter absoluto, Se prosigue la agitación durante 3 horas todavía, a la temperatura ambiente, se separa, por succión, se lava con éter y se recristaliza el residuo en
20. 225 cc de ácido acético al 100%.
25. Se obtienen 11,9 g de N,N'-bis-(beta-



346473

cloropropionilaminocarboil)-1,6-hexa-
metilen-diamina, en forma de cristales
blancos, con punto de fusión de 197°C.

Análisis: $C_{14}H_{24}O_4N_4Cl_2$

5. Calculado: Cl 18,54

Hallado: Cl 18,32.

8,33 g de este producto se introducen en una
solución de

0,92 g de sodio en

10. 30 cc de 1,2-mercaptoetanol y se calienta a
110°C. Una vez alcanzada esta tempe-
ratura, se prosigue agitando durante
una hora todavía, sin calentamiento,
Se deslíe la mezcla reaccional en

15. 150 cc de agua, se separa por succión y se lava
el residuo con agua hasta dejarlo exen-
to de halógeno, Se recristaliza en una
mezcla de

250 cc de etanol y

20. 200 cc de agua.

Rendimiento: 7,9 g de cristales incolo-
ros, con punto de fusión de 165°C.

Análisis: $C_{18}H_{34}O_6N_4S_2$

Calculado: C 46,33 H 7,34 N 12,01 S 13,74

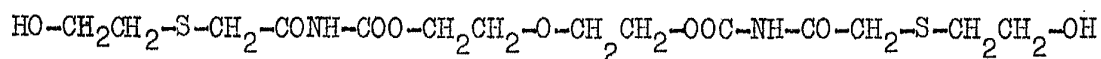
25. Hallado: C 46,4 H 7,5 N 12,0 S 13,8.



346473

K.

(17)



5. Se disuelven
1,76 g de dietilenglicol en
20 cc de acetonitrilo y, a -10°C , se instala una solución de
2 g de isocianato de cloroacetilo disueltos
10. en
20 cc de éter absoluto. Terminada la instalación, se añaden todavía
20 cc de éter y se prosigue la agitación durante 12 horas, a la temperatura ambiente.
15. Luego se separa por succión y se recristaliza el residuo en
150 cc de metanol.
Rendimiento: 2,5 g de cristales incoloros.
Punto de fusión 153°C .
20. Análisis: $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}\text{Cl}_2$
- | | | | | | | | | |
|------------|---|-------|---|------|---|------|----|-------|
| Calculado: | C | 34,80 | H | 4,09 | N | 8,12 | Cl | 20,54 |
| Hallado: | C | 34,5 | H | 4,2 | N | 7,8 | Cl | 19,6. |



346473

- 11,5 g de este producto se introducen en una solución de
- 1,6 g de sodio en
- 50 cc de 1,2-mercaptoetanol y se agita la mezcla durante la noche. Se diluye con
- 100 cc de acetona seca, se separa por succión, se lava con acetona, se agita el residuo con
- 40 cc de agua, se separa por succión y se lava con agua y metanol. El residuo seco se disuelve a 40° C en
- 50 cc de dimetilformamida, se diluye con
- 20 cc de metanol y se enfría en una mezcla de hielo y sal. Se separa por succión, se lava con metanol, y se seca a 40° C, en vacío. Se obtienen 9 g de cristales incoloros, con punto de fusión de 114° C.
20. Análisis: $C_{14}H_{24}N_2O_2S_2$
- Calculado: C 39,06 H 6,09 N 6,51 S 14,90
- Hallado: C 39,21 H 5,53 N 6,42 S 14,60.
- 25.

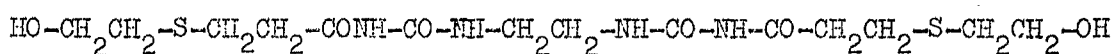


346473

L. Bis-(2-hidroxietil-beta-tiopropionil-carbamcil)-etilen-
diamina.

(18)

5.



- Se disuelven
10. 6 g de etilendiamina en
 100 cc de éter absoluto y se instilan en esta
 solución a -10° C.
- 27,6 g de isocianato de beta-cloro-propionilo,
 disueltos en
15. 200 cc de éter absoluto. Terminada la insti-
 lación, se prosigue agitando durante 3
 horas a la temperatura ambiente, se se-
 para por succión y se lava con éter.
 Rendimiento: 22,5 g de cristales incolo-
 ros.
20. Punto de fusión, después de recristali-
 zación en ácido acético glacial: 212° C.

Análisis: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}_2$

Calculado: C 36,79 H 4,88 N 17,13 Cl 21,71

25. Hallado: C 36,67 H 5,01 N 16,98 Cl 21,7 .

346473



Se disuolven

- 0,92 g de sodio en
 30 cc de 1,2-mercaptoetanol y, mientras se
 enfría con hielo, se añaden
5. 7,74 g del producto de reacción obtenido. Se
 prosigue agitando durante 48 horas a
 la temperatura ambiente, se separa por
 succión, se lava con agua y se seca en
 vacío, a 40° C. Se obtienen 6,3 g de
 cristales incoloros, con punto de fu-
 sión de 186° C.
- 10.

Análisis: C₁₄H₂₈N₄O₆S₂

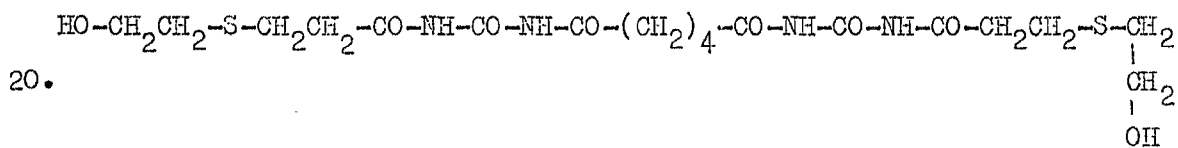
Calculado: C 40,96 H 6,38 N 13,65 S 15,62

Hallado: C 40,83 H 6,11 N 13,59 S 15,60.

15.

M. Diamida de ácido bis-(2-hidroxietil-beta-tiopropionil-
 carbamoil)-adípico.

(19)



Se recubren

- 14,4 g de diamida de ácido adípico con
 29 g de isocianato de beta-cloropropionilo
- 25.

346473



5. y se calienta despacio a 110°C. A esta temperatura se inicia una reacción tempestuosa, que se reprime por medio de refrigeración externa con hielo. Se deja enfriar hasta la temperatura ambiente, se hierve con
- 200 cc de metanol, se separa por succión en caliente, se disuelve el residuo en
- 80 cc de dimetilformamida, se filtra, se trata con
10. 150 cc de metanol, se enfría, se separa por succión, se lava con metanol y se cristaliza el residuo en ácido acético al 100%. Se obtienen 2,6 g de cristales incoloros, con punto de fusión de 170°C (descomposición).
- 15.

Análisis: $C_{14}H_{20}N_4O_6Cl_2$

Calculado: C 40,88 H 4,90 N 13,62 Cl 17,24

20. Hallado: C 40,70 H 5,00 N 13,70 Cl 16,80.

Se deslían

- 8 g del producto de reacción obtenido en
- 30 cc de 1,2-mercaptoetanol y luego se añaden
- 5 cc de trietilamina. Se calienta hasta 100°C,
- 25.



346473

se deja enfriar despacio, se vierte en
 300 cc de agua, se separa por succión y se lava
 con agua y metanol. Se obtienen 4,7 gh
 de cristales incoloros, con punto de
 fusión de 145^oC (descomposición).

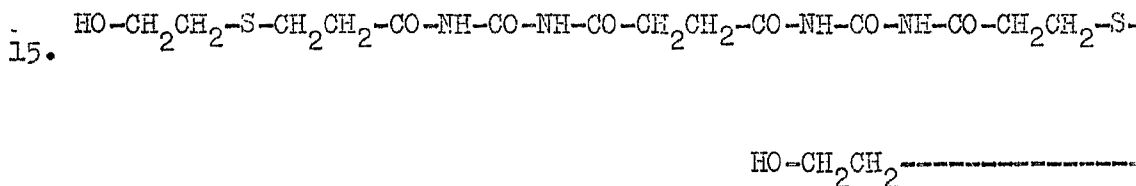
5. Análisis: C₁₈H₃₀N₄O₈S₂

Calculado: C 43,71 H 6,11 N 11,30 S 12,97

Hallado: C 43,7 H 6,1 N 11,2 S 12,7 .

10. N. Diamida de ácido bis-(2-hidroxietil-beta-tiopropionil-carbamoil)-succínico.

(20)



Se recubren

20. 11,6 g de diamida de ácido succínico con
 29 g de isocianato de beta-cloropropionilo
 y se calienta despacio hasta 110^oC.
 A esta temperatura se inicia la reac-
 ción y, mediante refrigeración externa,
 25. se mantiene la temperatura a 120^oC.



346473

5. Una vez terminada la reacción, se deja enfriar hasta la temperatura ambiente, se agita con 100 cc de metanol, se separa por succión y se lava con metanol. Después de recristalizar en ácido acético al 100% tratado con carbón, se obtienen 3,1 g de cristales incoloros, con punto de fusión de 175°C (descomposición).
- Análisis: $C_{12}H_{16}N_4O_6Cl_2$
10. Calculado: C 37,61 H 4,21 N 14,22 Cl 18,51
Hallado: C 37,57 H 4,10 N 14,60 Cl 18,00.
- 5,4 g del producto de reacción obtenido se recubren con
15. 40 cc de 1,2-mercaptoetanol y, agitando y refrigerando con hielo, se instilan 3 g de trietilamina. Se prosigue la agitación durante 12 horas, se diluye con 50 cc de éter, se separa por succión, se lava con
20. 50 cc de agua y se vuelve a lavar con 30 cc de metanol. Se disuelve en un poco de dimetilformamida, a 40°C, se recubre con un volumen 3 veces mayor de metanol, se
25. enfría, se separa por succión, se lava

346473



con metanol y se seca a 40°C, en vacío.

Se obtienen 5,6 g de cristales incoloros, con punto de fusión de 167° C (descomposición).

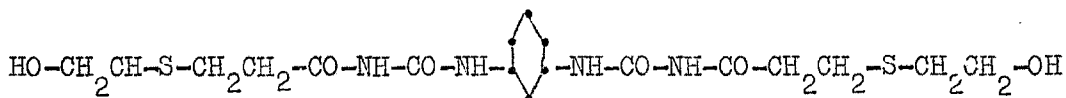
5. Análisis: C₁₆H₂₆N₄O₈S₂

Calculado: C 41,19 H 5,62 N 12,01 S 13,75.

Hallado: C 40,85 H 5,46 N 12,01 S 13,60.

10. O. Bis-(2-hidroxietil-beta-tiopropionilcarbamoil)-m-fenilen-
diamin.

(21)



15.

Se disuelven

10,8 g de m-fenilendiamina en

100 cc de acetonitrilo. A -10°C, se instilan

27 g de isocianato de beta-cloropropionilo disueltos en

20.

100 cc de éter absoluto y luego se prosigue

agitando durante 2 horas a la temperatura ambiente, se separa por succión y se lava con éter.

25.

Se obtienen 32 g de cristales incoloros, con punto de fusión de 242° C.

346473



Análisis: $C_{14}H_{16}N_4O_4Cl_2$

Calculado: C 44,82 H 4,30 N 14,93 Cl 17,41

Hallado: C 45,1 H 4,60 N 15,1 Cl 17,4 .

5. A una solución de
0,46 g de sodio en
16 cc de 1,2-mercaptoctanol se añaden
3,8 g del producto de reacción obtenido, di-
sueitos en
10. 20 cc de dimetilformamida. Se agita durante
24 horas a la temperatura ambiente, se
diluye con
100 cc de éter, se separa por succión, se lava
con agua y con metanol y se seca a 40° C
en vacío, Se disuelve en un poco de di-
15. metilformamida a 40° C, se trata con
metanol hasta enturbiamiento incipiente,
se enfría en hielo, se separa por succión
se lava con metanol y se seca a 40° C,
en vacío.
20. Rendimiento, 3,7 g de cristales incoloros.
Punto de fusión: 181° C, con descomposi-
ción.

Análisis: $C_{18}H_{26}N_4O_6S_2$

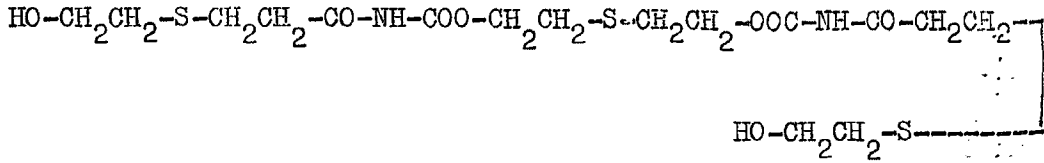
25. Calculado: C 47,15 H 5,68 N 12,35 S 13,99

Hallado: C 46,8 H 5,7 N 12,3 S 14,0.



P. Ester tiodiglicólico de ácido bis-(2-hidroxietil-beta-cloropropionil-carbamidico).

(5)



10. Se suspenden
 49,7 g de tiodiglicol en
 400 cc de éter absoluto y, agitando y enfriando con hielo, se instilan
 105 g de isocianato de beta-cloropropionilo, disueltos en
 15. 100 cc de éter absoluto. La temperatura debe hallarse entre 0 y 5° C. Terminada la instilación, se prosigue agitando durante 12 horas a la temperatura ambiente, se separa por succión, se lava con éter y se recristaliza el residuo en ácido acético al 100%.
 20. Se obtienen 125 g de cristales incoloros, con punto de fusión de 169° C.



346473

Análisis: $C_{12}H_{14}N_2O_6S_2Cl_2$

Calculado: C 38,01 H 2,13 N 7,39 S 8,46 Cl 18,70

Hallado: C 37,67 H 2,51 N 7,13 S 8,23 Cl 18,60.

5. 7,8 g del producto de reacción obtenido se suspenden en
30 cc de 1,2-mercaptoetanol y, mientras se enfría con hielo, se instilan
5 g de trietilamina. Se prosigue agitando
10. durante 24 horas a la temperatura ambiente se diluye con
100 cc de metanol, se separa por succión y se lava con metanol. Después de recristalizar en ácido acético al 100%, se obtienen
15. 5,6 g de cristales incoloros, con punto de fusión de $160^{\circ} C$.

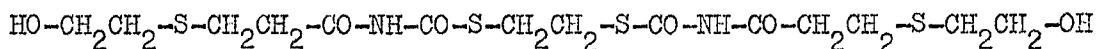
Análisis: $C_{16}H_{28}N_2O_8S_3$

Calculado: C 40,68 H 5,93 N 5,93 S 20,32

20. Hallado: C 40,62 H 5,61 N 5,82 S 20,10 .

Q. Bis-(2-hidroxiethyl-beta-tiopropionil-carbamoyl)-ctandiol.

(22)





346473

- Se disuelven
5. 9,4 g de 1,2-etanditíol en
100 cc de éter absoluto, y mientras se enfría
con hielo, se instilan
26,8 g de isocianato de beta-cloropropionilo
disueltos en
100 cc de éter absoluto. Luego se prosigue
agitando durante 12 horas a la tempera-
tura ambiente, se separa por succión
y se lava con éter.
10. Rendimiento:
19 g de cristales incoloros, con punto de
fusión de 206° C (descomposición).
15. Análisis: $C_{10}H_{14}N_2O_4S_2Cl_2$
Calculado: C 33,29 H 3,91 N 7,75 S 17,75 Cl 19,63.
Hallado: C 33,09 H 3,80 N 7,74 S 17,60 Cl 19,60.
- Se agitan
20. 60 cc de 1,2-mercaptoetanol con
21,66 g del producto de reacción obtenido y,
mientras se enfría con hielo, se ins-
tilan
12,5 g de trietilamina. Luego se prosigue agi-
tando durante 24 horas, a la temperatura
- 25.



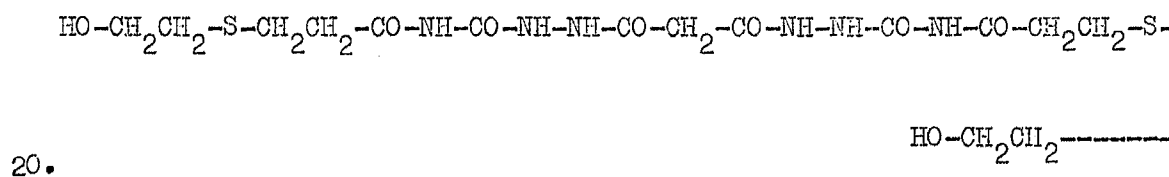
346473

5. ambiente, se diluye con
 100 cc de éter, se separa por succión,
 se disuelve el residuo en
 300 cc de metanol caliente, se enfría, se separa
 por succión y se lava con éter. Después
 de recristalizar en ácido acético al
 100%, se obtienen 23 g de cristales
 incoloros, con punto de fusión de 154°C.

10. Análisis: $C_{14}H_{24}N_2O_6S_4$
 Calculado: C 37,50 H 5,62 N 6,27 S 28,80
 Hallado: C 37,75 H 5,65 N 6,38 S 28,50.

15. R. Dihidracida de bis-(2-hidroxi-etil-beta-tiopropionil-
carbamoil)-malonilo.

(23)



25. Se suspenden
 6,6 g de dihidracida de ácido malónico en
 2000 cc de acetonitrilo y se añaden de una vez
 14,8 g de isocianato de beta-cloropropionilo.



346473

5. Se hierve durante 12 horas, se enfría, se separa por succión y se lava con éter. Después de dos recristalizaciones en ácido acético al 100%, se obtienen 20 g de cristales incoloros, con punto de fusión de 190°C (descomposición).

Análisis: $C_{11}H_{16}N_6O_6Cl_2$

Calculado: C 33,09 H 4,01 N 21,05 Cl 17,79

10. Hallado: C 33,19 H 4,01 N 20,89 Cl 17,60.

- Se disuelven
0,23 g de sodio en
15 cc de 1,2-mercaptoetanol y, a la temperatura ambiente, se introducen
15. 1,75 g del producto de reacción obtenido.
Se prosigue agitando durante 24 horas a la temperatura ambiente, se diluye con
20. 100 cc de éter, se decanta el éter aparte del producto pegajoso que se ha precipitado, se tritura el residuo con acetona, se separa por succión y se lava con metanol y un poco de agua, se obtienen 1,2 g de cristales incoloros, de punto de fusión 166°C.
25.



346473

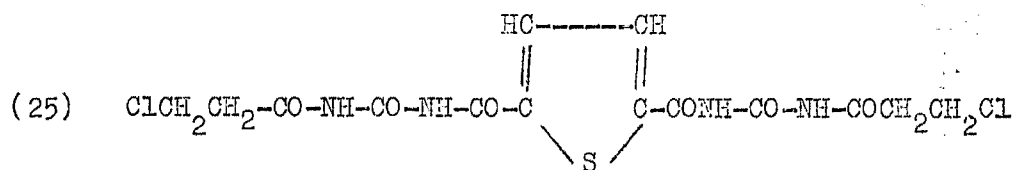
- ción).
- Se suspenden
- 60 g de diamida de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico en
5. 1000 cc de cloruro de etileno y se añaden.
- 200 cc de cloruro de oxalilo. Se calienta con vapor hasta el final del desprendimiento de ácido clorhídrico (6 horas) y se origina una solución ligeramente teñida.
10. Se extraen en vacío el exceso de cloruro de oxalilo y el cloruro de etileno, que se emplean para la preparación siguiente, y se destila el residuo a 1 mm de presión de mercurio. A temperatura
15. de 125 a 128° C pasa un aceite incolor, que cristaliza rápidamente en el colector, Rendimiento: 90%
- Se disuelven
- 11,1 g del isocianato de tiofen-2,5-dicarboxil-
20. en
- 60 cc de clorobenceno y se añaden
- 10,8 g de amida de ácido beta-cloropropiónico. Se hierve durante 10 minutos, se enfría, se separa y se recristaliza el residuo
25. en



346473

250 cc de dimetilformamida. Se obtienen 173 g de cristales incoloros, con punto de fusión de 141° C (descomposición) y de la fórmula

5.



10. Análisis: $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6\text{SCl}_2$

Calculado: C 38,46 H 3,23 N 12,81 Cl 16,22

Hallado: C 38,7 H 3,2 N 12,8 Cl 16,3.

Se disuelven

15.

0,46 g de sodio en

20 cc de 1,2-mercaptoetanol y, a la temperatura ambiente, se añaden

4,3 g del producto de reacción obtenido. Se agita durante 24 horas a la temperatura

20.

ambiente, se diluye con éter, se separa por filtración, se lava con éter, se tritura el residuo con

50 cc de agua, se separa por succión y se lava con agua.

25.

Rendimiento: 2,3 g.

346473



Análisis: $C_{18}H_{24}N_4O_8S_3$

Calculado: C 41,55 H 4,68 N 10,75 S 18,45

Hallado: C 41,35 H 5,00 N 10,80 S 18,20.

5.

E J E M P L O 1.

Una emulsión de bromuro-yoduro de plata, que contiene 34 g de plata por kg y 0,6% molar de yodo y que está sensibilizada con oro, se trata con soluciones, correspondientes a las indicaciones de la Tabla I, de los sensibilizadores en examen. Se cuele esta emulsión sobre un soporte de capa, se la seca, se la expone bajo una cuña graduada con la constante sensitométrica 0,15 y luego se la revela a 20°C, durante 2 minutos, en un revelador de la composición siguiente:

15.	sulfato de p-metilaminofenol	1,5	g
	hidroquinona	6	g
	meta-bisulfito potásico	0,5	g
	sulfito sódico, anhidro	30	g
20.	carbonato sódico, anhidro	41	g
	bromuro potásico	2	g
	hexa-meta-fosfato sódico	2	g
	agua hasta	1000	cc.

25. Antes del uso, se diluye el revelador con agua en la proporción 1:1. Luego se fija, se enjuaga y se seca de la manera ordinaria y se miden con un densitómetro

346473



Ansco Macbeth las curvas obtenidas. En estas condiciones, una prolongación nesitométrica de dos grados respecto a una emulsión sin tioéter conforme a este invento corresponde, después de la reducción del velo, a un aumento de sensibilidad del 100%.

Los sensibilizadores de este invento tienen la ventaja de que, a igualdad de aumento de la sensibilidad, no afectan a la gradación. Por ejemplo, los sensibilizadores de las fórmulas (11), (15), (17), (18), (19), y (20) aumentan la sensibilidad en el 100%. Pero la gradación puede ser más llana o más escarpada según el sensibilizador que se utilice.

EJEMPLO 2.

Si se añaden al revelador los sensibilizadores de la fórmula (1), se presenta igualmente, como muestra la tabla (II), un aumento de la sensibilidad. Estos sensibilizadores se añaden en forma disuelta a un revelador correspondiente a la composición que se ha indicado en el Ejemplo 1.

Unas capas de emulsión a base de emulsión de bromuro-yoduro de plata correspondiente a la del Ejemplo 1 se exponen bajo una cuña y se revelan a 20° C, durante 2 minutos, en el revelador provisto con uno de los sensibilizadores del invento. Las curvas se miden tal como se ha indicado en el Ejemplo 1.



346473

EJEMPLO 3.

Una emulsión de bromuro-yoduro de plata de composición correspondiente a la del Ejemplo 1, se trata con

5. 0,0012 moles del sensibilizador de la fórmula (4) y, conforme al Ejemplo 1, se cuele, se seca, se expone, se revela y se mide. La ganancia de sensibilidad es, para una densidad máxima de 2,00 y un velo de 0,10, de 200% respecto a una emulsión sin adición de tioéter. Pero si se revela esta misma

10. capa en un revelador conforme al Ejemplo 1 con una adición de 0,0155 moles del sensibilizador del Ejemplo 5 por litro de revelador, a 20°C y durante 2 minutos, entonces la ganancia de sensibilidad es incluso de 250%, para un velo de 20 y una densidad máxima de 2,24. No hay necesidad de emplear

15. el mismo sensibilizador en la capa y en el revelador.



T A B L A **346473**

Tioéter de la fórmula nº	Tioéter disuelto en 100 cc de	Cantidad añadida por mol de haluro de plata, en moles	Aumento de sensibilidad en % respecto a 0	Velo	Densidad máxima
0	-----	--	--	0,10	1,14
3	Dimetilformamida/ alcohol 1:2	0,0026	50	0,10	1,82
9	Agua/alcohol 1:3	0,0026	50	0,10	1,66
10	Agua/alcohol 1:3	0,0026	50	0,10	1,52
11	Agua/alcohol 2:3	0,0026	100	0,10	1,82
12	Agua/alcohol 2:3	0,0026	200	0,14	2,06
13	Agua	0,0026	200	0,14	2,10
14	Agua pH 7	0,0026	25	0,12	1,56
4	Agua	0,0026	100	0,10	1,76
16	Alcohol	0,0026	25	0,10	1,66
17	Alcohol	0,0026	100	0,10	1,60
18	Alcohol	0,0026	100	0,10	2,02
19	Alcohol	0,0026	100	0,10	1,88
20	Dimetilformamida/ alcohol 1:1	0,0026	100	0,10	1,90
5	Dimetilformamida/ alcohol 1:3	0,0026	150	0,10	2,34



346473

T A B L A II

Tioéter de la fórmula nº	Tioéter disuelto en 100 cc de	Cantidad añadida por litro de revelador, en moles	Aumento de sensibilidad, en % respecto a 0	Velo	Densidad máxima
0	-----	---	--	0,10	1,63
8	dimetilformamida/ alcohol 1:2	0,0032	100	0,10	1,72
8	dimetilformamida/ alcohol 1:2	0,0016	150	0,10	2,34
8	dimetilformamida/ alcohol 1:2	0,0032	200	0,14	2,64
12	agua/alcohol 3:2	0,00032	50	0,10	1,78
12	agua/alcohol 3:2	0,0016	50	0,10	2,34
12	agua/alcohol 3:2	0,0032	100	0,12	2,38
13	agua	0,00032	100	0,10	1,90
13	agua	0,0016	100	0,10	2,23
13	agua	0,0032	200	0,12	2,80
4	agua	0,00032	100	0,10	1,72
4	agua	0 0016	150	0 10	2,66
4	agua	0 0032	200	0 12	2,64
19	agua	0 00032	100	0,10	1,76
19	agua	0,0016	100	0,10	2,36
19	agua	0,0032	200	0,14	2,68

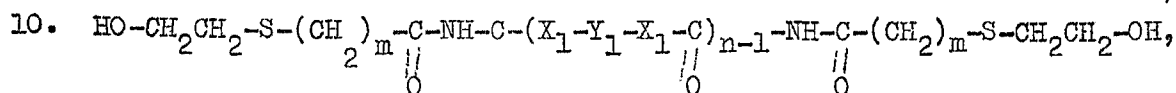


346473

cuando X = -NH-, Y puede ser también -SO₂-,
y cuando X = -NH-, -NH-CO- o -NH-NH-CO-, Y
puede ser también un grupo fenílico o un anillo heterocíclico; y

5. m y n significan 1 ó 2.

2. Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado por emplearse tioéteres de la fórmula



en la que

15. X₁ significa un átomo de oxígeno o el grupo -NH-
o -NH-CO-, en cuyo caso el grupo -NH-CO- está
unido a Y₁ por medio del átomo de carbono;

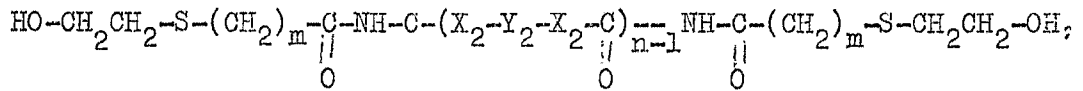
Y₁ significa el grupo -(CH₂)_{p₁}- (donde p₁ = 2 a 10),
el grupo -CH₂CH₂-(O-CH₂CH₂)_q- (donde q = 1 a 4)
o el grupo -CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-; y

20. m y n significan 1 ó 2.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse tioéteres de la fórmula

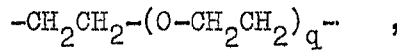


346473



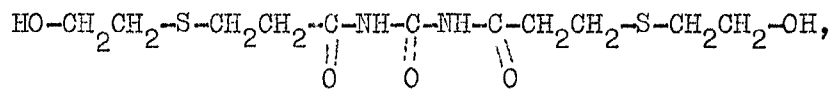
en la que

5. X_2 significa un átomo de oxígeno; Y_2 significa el grupo

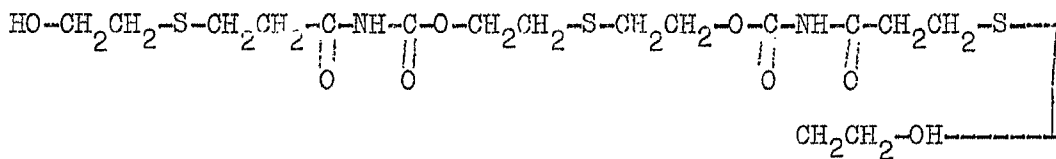


7. (donde $q = 1$ a 4) o el grupo $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$; y m y n significan 1 ó 2.

15. 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por emplearse tioéteres de la fórmula



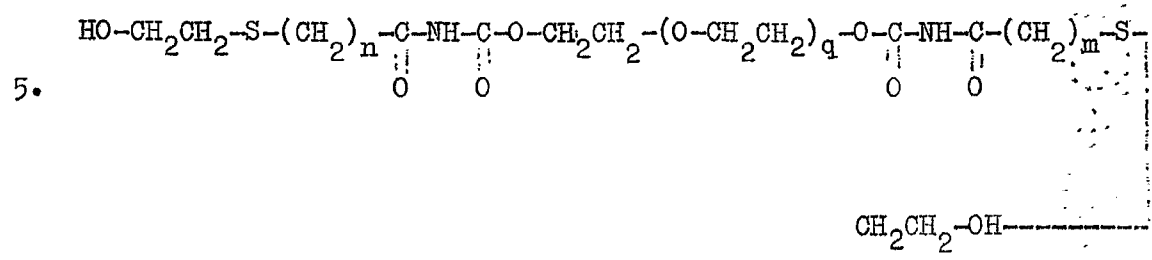
20. 5. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por emplearse tioéteres de la fórmula





346473

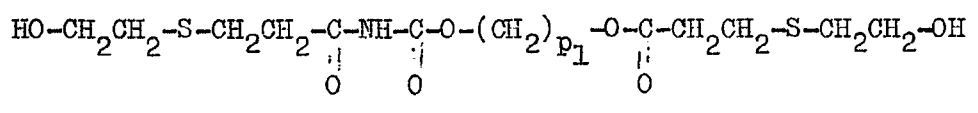
6. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por emplearse tioéteres de la fórmula



10. en la que

q significa 1 a 4 y
m significa 1 ó, de preferencia, 2.

15. 7. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por emplearse tioéteres de la fórmula



20. en la que

p₁ significa 2 a 10.

25. 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado en que los tioéteres se añaden a la emulsión durante el proceso de preparación y/o se aportan durante el proceso de revelado.



346473

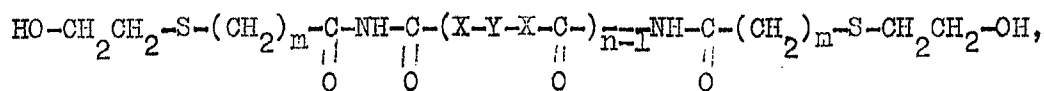
9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado en que los tioéteres se aportan a la emulsión en un baño aparte.

5. 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado en que los tioéteres se aportan a la emulsión como adición al baño de revelado de la plata.

10. 11. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado en que se añaden a la emulsión de 0,0005 a 0,05 moles, y preferentemente de 0,001 a 0,006 moles, de tioéter por mol de haluro de plata.

15. 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado en que los tioéteres, en el baño en el que se los aporta a la emulsión, se hallan en una concentración de 0,0001 mol a 0,02 moles, y preferentemente de 0,00025 moles a 0,005 moles, por litro de líquido del baño.

20. 13. Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, para preparar nuevos tioéteres de la fórmula



25. en la que

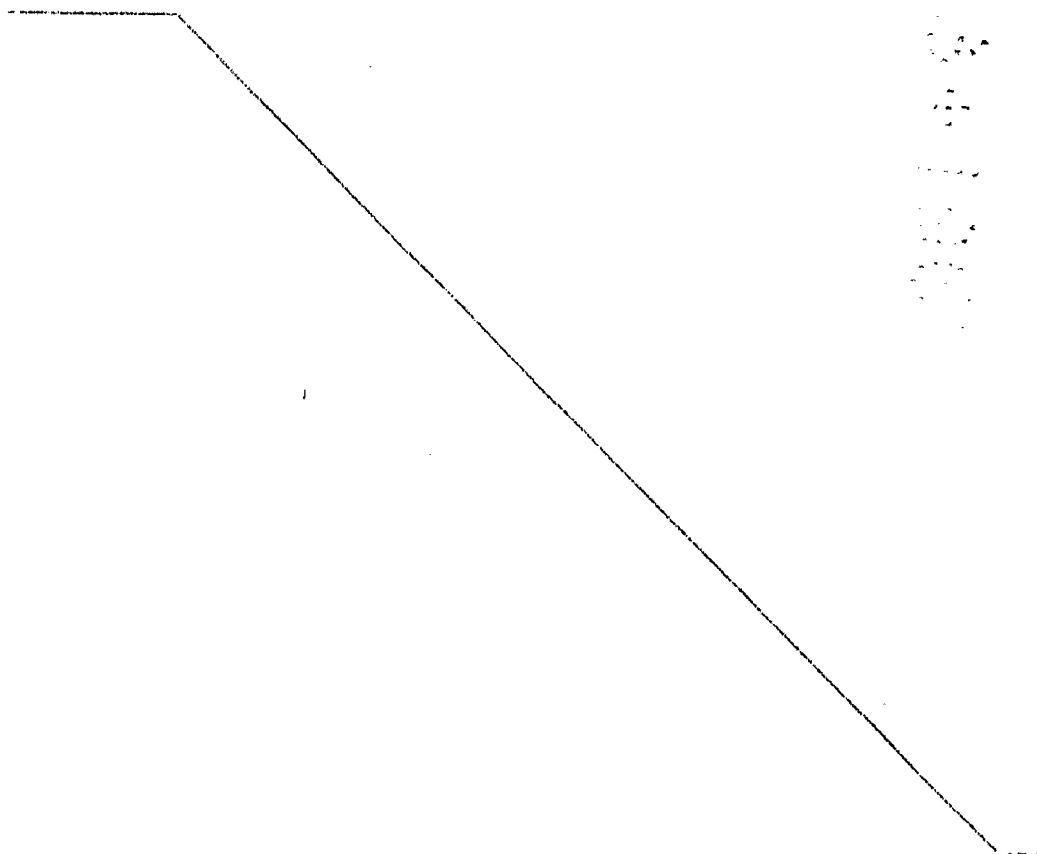


346473

antes,

con 1,2-mercaptoctanol (eventualmente, en forma de su sal alcalinometálica, de la fórmula $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{metal}$ alcalino; de preferencia, la sal sódica o con 1,2 mercaptoctanol en presencia de aminas terciarias (de preferencia, trietilamina).

5.





- 63 -

346473

14. Procedimiento para acrecentar la sensibilidad del material fotográfico que contiene haluro de plata.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de sesenta y tres páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 26 de Octubre de 1.967.

CIBA, SOCIETE ANONYME.

p.a.

JAIME ISERA

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ