

389251

24 ENE 1972



P.- 47.298

44/PB/23022

**Memoria descriptiva**

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I.P.C.

CLASE G03

SUBCLASE C

para solicitar PATENTE DE INVENCIÓN por 20 años

a nombre de KODAK, S.A.

entidad / ~~de nacionalidad~~ española

con domicilio en Irún 15, Madrid.

por: "UN METODO DE TRATAMIENTO FOTOGRAFICO EN COLOR"  
(Clase Internacional G03c)

21.1.72

389251



Esta invención se relaciona con la fotografía, composiciones para hacer blanqueadores-fijadores fotográficos, composiciones de blanqueador-fijador y el uso de estas composiciones de blanqueador-fijador para el revelado  
5 fotográfico.

En el revelado usual de elementos fotográficos formadores de colores, de capas múltiples, de sal de plata sensibilizados, expuestos, ambas imágenes de plata y de colorante son producidas en las capas de la imagen por el paso o pasos del revelado fotográfico. La imagen de plata y cualquier residuo de halogenuro de plata en el elemento  
10 fotográfico revelado, por lo general son removidos convirtiendo la plata a una sal de plata mediante una solución de blanqueador de plata seguido por la conversión de la sal de plata a un complejo difusible, soluble en agua, con un  
15 baño fijador y después lavando el elemento fotográfico blanqueado y fijado para remover el complejo de sal de plata, dejando las imágenes de colorante no oscurecidas. Los baños de blanquear-fijar que combinan los pasos de blanquear  
20 y fijar en una sola operación, son conocidos.

Las soluciones de blanquear-fijar usuales para remover plata y halogenuro de plata de los elementos fotográficos de color revelados, consisten en 20 a 60 g/l. de  
25 ión férrico complejado por un ligante multidentado y un solvente del halogenuro de plata sencillo como el "hypo" en la escala de 50 a 150 gr./l. Usualmente, la escala del pH queda entre un pH 4.0 y 8.0. En el extremo ácido de la  
escala pH, la potencia oxidante del blanqueador-fijador es muy alta, pero el oxidante de ión férrico es menos soluble,  
30 siendo su límite poco más o menos de 0.25 mol./l. o alre-



dedor de 90 gr./l. En el valor más alto del pH alcalino, un blanqueador-fijador es menos reactivo, es más estable, y la solubilidad del complejo es de poco más o menos 0.45 mol./l. o cerca de 150 gr./l. Estos blanqueadores-fijadores que tienen un pH de poco más o menos 8 son tan lentos que requieren un tiempo demasiado largo para remover la plata revelada y el residuo de halogenuro de plata aún a la concentración máxima divulgada en la técnica anterior.

Otro hecho importante relacionado con la técnica es que no existe ningún blanqueador-fijador para sistemas de película de color de rapidez apropiada para usarse en una cámara. Todos los blanqueadores-fijadores están limitados a sistemas de película de color de baja plata, o sea, material para copias de reflexión de color. Para película de color de rapidez apropiada para usarse en una cámara, el requisito es emulsión de alto yoduro y bromuro de plata, con alta gelatina. Con frecuencia, los aditivos químicos, por ejemplo, antivelantes adsorbidos a los granos de halogenuro de plata en películas de rapidez apropiada para cámaras, crean dificultades a los componentes activos de las soluciones de blanquear-fijar para blanquear-fijar imágenes formadas por el revelado de estos granos. Se desean composiciones de blanqueador-fijador que blanqueen-fijen película de rapidez apropiada para cámara a velocidades prácticas para uso en máquinas reveladoras.

También, los blanqueadores-fijadores a menudo requieren un mezclado complicado, debido a la solubilidad limitada del complejo de ión férrico. A veces, los complejos se preparan durante el mezclado de la solución, lo que requiere que se guarden varias partes para cada solución

389251



blanqueadora-fijadora. En la técnica anterior, há sido imposible hacer un concentrado práctico del complejo de ión férrico.

5 Por lo tanto, un objeto de esta invención es proveer una nueva composición para preparar concentrados líquidos de un complejo de ión férrico que se pueda almacenar y diluir convenientemente antes de usarse, si se desea.

10 Otro objeto de la invención es proveer una composición novel de blanqueador-fijador para remover plata de elementos fotográficos que contienen una concentración alta de plata, usando un complejo de ión férrico concentrado sin dilución.

15 Otro objeto es proveer una composición novel de blanqueador-fijador con un nivel uniformemente alto de actividad blanqueadora-fijadora según se hace más alcalino el pH de la solución de trabajo.

20 Estos y aún otros objetos de nuestra invención se logran con la preparación y uso de nuestras composiciones para la operación de blanquear-fijar en un proceso de color, composiciones que contienen:

25 (a) una cantidad suficiente de un agente blanqueador-fijador de plata para producir, cuando se disuelve en agua con (b) y (c), una solución con una concentración en la escala de poco más o menos 0.4 mol./l. a cerca de 2.0 mol./l. de dicho agente blanqueador que es una sal con un catión no quelatado, v.g., un ión de metal alcali, ión amónico o una amina soluble en agua que tiene un protón ionizable fijado a un átomo de nitrógeno en dicha amina y un anión que es un complejo de un ión férrico quelatado por un ligante primario multidentato (es decir, pentadentato o hexa-

30



dentato) en el cual el complejo con ión férrico es un coor-  
dinado penta o hexa, y en el cual el agua ocupa un centro  
coordinado hexa o hepta, respectivamente, en dicho comple-  
jo;

5

(b) una cantidad suficiente de un ligante secun-  
dario monodentato soluble en agua, v.g., un tiocianato, un  
borato, ácido bórico, un fluoruro o una tiourea, para pro-  
ducir, cuando se disuelve en agua con (a) y (c), una propor-  
ción mol. del tiocianato a (a) de por lo menos 5:1, una pro-  
porción mol. del borato, ácido bórico o del fluoruro a (a)  
de por lo menos 1:1 y una proporción mol. de la tiourea a  
(a) de por lo menos 3:1 para remover el agua del coordina-  
do penta o hexa de (a);

10

15

(c) una cantidad suficiente de un agente fijador  
del halogenuro de plata, soluble en agua, v.g., un tiosul-  
fato, un tiocianato, una tiourea, un tioéter, etc., para  
producir, cuando se disuelve en agua con (a) y (b), una con-  
centración en la escala de 0 a cerca de 1.5 mol./l. (en el  
concentrado o en soluciones hechas diluyendo el concentra-  
do);

20

25

(d) en las composiciones que contienen un tiosul-  
fato soluble en agua, una cantidad suficiente de una sal de  
un ión de metal álcali, un ión amónico o una amina orgáni-  
ca soluble en agua con un protón ionizable fijado a un áto-  
mo de nitrógeno en la amina como catión y un anión que es  
un ión de sulfito o provee una fuente de ión de sulfito,  
v.g., bisulfito, metabisulfito, etc.,; y opcionalmente;

30

(e) un ligante multidentato no complejado o una  
sal con un ión de metal álcali, un ión amónico o una amina  
orgánica soluble en agua con un protón ionizable fijado a

389251



un átomo de nitrógeno en dicha amina como catión y un ligante polifuncional no complejado, como catión.

Nuestras composiciones se usan para preparar composiciones de blanqueador-fijador.

5 Nuestra invención incluye composiciones de blanquear-fijar en las cuales (a) está en la escala de concentración de 0.05 mol./l. a 0.4 mol./l. cuando (b) es un fluoruro o borato soluble en agua, y (c), (d) y (e) son como ya se describieron.

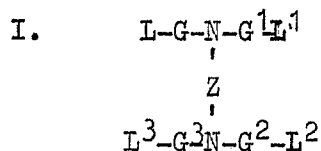
10 Nuestras composiciones de blanquear-fijar se caracterizan por la presencia de un ligante secundario que se usa en una concentración suficientemente alta de modo que la molécula de agua es removida de su posición usual en el complejo de ligante primario-ión férrico. Los ligantes secundarios usados ventajosamente en nuestras composiciones  
15 de blanqueador-fijador incluyen tiocianatos solubles en agua, boratos solubles en agua, fluoruros solubles en agua, tioureas solubles en agua, etc.

Normalmente, un ión férrico quelatado con un ligante pentadentato tiene una molécula de agua ocupando el  
20 sexto centro de coordinación. Si el complejo es un hexacoordinado, la molécula de agua ocupa el centro heptacoordinado. Esto ocurre tanto en un estado sólido como en una solución de agua. Finalmente, el agua ocupará un centro hexacoordinado, removiendo uno de los brazos del ligante polidentato. Estos complejos son grandes ácidos metálico-orgánicos y tienen una solubilidad limitada en la escala del  
25 pH de 4 - 5, generalmente como 150 gr./l. o como 0.45 mol./l. A medida que el pH de esta solución se hace más alcalino, la molécula de agua se rearregla para formar un puente  
30 entre dos moléculas de ión férrico-ligante primario, doblan

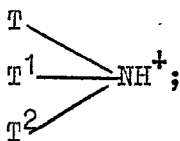


do así el tamaño y peso de la molécula compleja. La potencia oxidante y calidad difusible de esta molécula grande son reducidas notablemente. Nosotros hemos encontrado que los ligantes secundarios cuidadosamente escogidos usados en una proporción definida, relativa al complejo ligante primario-ión férrico, reemplazan la molécula de agua en estos complejos e impide la dimerización en toda la escala pH de 4 a 9.

Los ligantes multidentatos usados como ligantes primarios en nuestras composiciones incluyen los que tienen las fórmulas:



en la cual L, L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup> y L<sup>3</sup> cada uno representa el mismo grupo o uno diferente, como carboxi, un grupo fosfona (v.g., (Q O) etc.); Q y Q<sup>1</sup> representan miembros como hidrógeno, un grupo de amonio, una amina soluble en agua con un protón ionizable fijado en un átomo de nitrógeno en la amina, y representado por la fórmula:



T, T<sup>1</sup> y T<sup>2</sup> cada uno representa el mismo miembro, o uno diferente, como hidrógeno, un grupo de alquilo, especialmente un grupo de alquilo con 1 a 6 átomos de carbono (v.g., metilo, etilo, hidroxietilo, propilo, hidroxipropilo, metoxietilo, cloroetilo, fluoroetilo, butilo, amilo, hexilo,

389251



ciclohexilo, etc.), un grupo de arilo, como un grupo de fe  
nilo (v.g., fenilo, tolilo, etc.), y conjuntamente T y T<sup>1</sup>  
suministran los átomos requeridos con el átomo de nitróge  
no (al cual están fijados) para completar un anillo hetero  
5 cíclico con 5 a 6 átomos en el anillo, como una piridina  
(v.g., piridina, metilpiridina, cloropiridina, etc.), una  
morfolina (v.g., morfolina, metilmorfolina, cloromorfoli-  
na, etc.), una piperidina (v.g., piperidina, metilpiperidi  
na, cloropiperidina, etc.), etc. (de modo que no más de uno  
10 de Q y Q<sup>1</sup> representan un grupo amónico o una amina solu-  
ble en agua con un protón ionizable), Q y Q<sup>1</sup> también repre-  
sentan miembros como un grupo de alquilo (v.g., metilo,  
etilo, propilo, butilo, ciclopentilo, ciclohexilo, etc.,  
incluyendo un grupo de aralquilo, v.g., bencilo, B-feneti  
15 lo, o-acetamidobencilo, etc., e incluyendo un grupo de  
heterociclilalquilo (v.g., pirrolidilmetilo, pirrolidil-  
butilo, benzotiazolilmetilo, tetrahidroquinolilmetilo,  
etc.), un grupo de arilo, como un grupo de fenilo (v.g.,  
fenilo, tolilo, o- p-carboxifenilo, etc.), un grupo nafti-  
20 tilo ( $\alpha$ -,  $\beta$ -naftilo etc.), y un grupo heterocíclico (v.g.,  
piridilo pirrolilo, tiazolilo, oxazolilo, etc.; G, G<sup>1</sup>, G<sup>2</sup>  
y G<sup>3</sup>, cada uno representa el mismo grupo divalente, o uno  
diferente, como un residuo divalente de hidrocarburo, por  
ejemplo: un grupo alquileno (v.g., un grupo etileno, un  
25 grupo propileno, un grupo butileno, etc. cada uno de los  
cuales no es substituído o es substituído con grupos como  
hidroxilo, amino, nitro, halógeno, un grupo de alquilo in-  
ferior, un grupo de alcoxi inferior, etc.), un grupo de  
arileno (v.g., un grupo de fenileno, un grupo de naftileno,  
30 etc., cada uno de los cuales no es substituído o es subs-



389251



donde L, L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup> y Z son como se definieron anteriormente en la fórmula I; i, j, m y n cada uno representa enteros de 2 a 4.

5 Lo siguiente ilustra ejemplos típicos de los ligantes primarios penta y hexadentatos representados por las fórmulas I y II:

1. Acido tetraacético etilendiamina
2. Sal diamonio ácido tetraacético etilendiamina
3. Sal tetra(trimetilamonio) ácido tetraacético etilendiamina
- 10 4. Sal tetra(hidroxietilamonio) ácido tetraacético etilendiamina
5. Acido pentaacético dietilentriamina
6. Sal de tetramorfolinio ácido tetraacético etilendiamina
- 15 7. Sal de sodio ácido tetraacético etilendiamina
8. Sal de tetrapotasio ácido tetraacético etilendiamina
9. Sal de tetralitio ácido tetraacético etilendiamina
- 20 10. Sal de pentasodio ácido pentaacético dietilentriamina
11. Sal de pentaamonio ácido pentaacético dietilentriamina
- 25 12. Acido triacético-N,N',N'-etilendiamina-N-(β-hidroxietilo)
13. Sal de sodio ácido triacético-N,N',N'-etilendiamina-N-(β-hidroxietilo)
- 30 14. Sal de triamonio ácido triacético-N,N',N'-etilendiamina-N-(β-hidroxietilo)

11 MAR 1951



15. Acido fosfónico 1,3-diaminopropanol-N,N,N',N'-tetrametileno
- 5 17. Acido fosfónico 1,2-ciclohexilendiamina-N,N',N'-tetrametileno
18. Acido fosfónico 1,3-diaminopropanol-N,N,N',N'-tetrametileno
19. Acido fosfónico 1,3-propilendiamina-N,N,N',N'-tetrametileno
- 10 20. Acido fosfónico 1,6-hexilendiamina-N,N,N',N'-tetrametileno
21. Acido tetracético propilendiamina
22. Sal de tetrasodio ácido tetracético propilendiamina
- 15 23. Sal de tetraamonio ácido tetracético propilendiamina
24. Acido triacético-N,N',N'-propilendiamina-N-( $\beta$ -hidroxietilo)
- 20 25. Sal de trisodio ácido triacético-N,N',N'-propilendiamina ( $\beta$ -hidroxietilo)
26. Sal de triamonio ácido triacético-N,N',N'-propilendiamina-N-( $\beta$ -hidroxietilo)
27. Acido tetracético (2-hidroxipropileno) diamina
- 25 28. Sal de tetraamonio ácido tetracético 2-hidroxipropilendiamina
29. Acido triacético-N,N',N'-2-hidroxipropilendiamina-N-( $\beta$ -hidroxietilo)
- 30 30. Sal de triamonio ácido triacético-N,N',N'-2-hidroxipropilendiamina-N-( $\beta$ -hidroxietilo)

389251



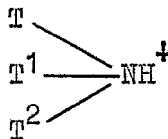
- 31. Acido tetraacético ciclohexilendiamina
- 32. Sal de amonio ácido tetraacético ciclohexilendiamina
- 33. Acido triacético-N,N',N'-ciclohexilendiamina-N-(β-hidroxietilo)
- 34. Sal de trisodio ácido triacético N,N',N'-ciclohexilendiamina-N-(β-hidroxietilo)
- 35. Acido tetraacético fenilendiamina
- 36. Acido triacético-N,N',N'-fenilendiamina-N-(β-hidroxietilo)

Las aminas típicas usadas para formar un catión para las sales empleadas en nuestra invención incluyen la metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, trietilamina, hidroxietilamina, amina di-(hidroxietilo), amina tri-(hidroxietilo), propilamina, butilamina, amilamina, hexilamina, ciclohexilamina, anilina, m-toluedina, piridina, metilpiridina, cloropiridina, morfolina, metilmorfolina, cloromorfolina, piperidina, etc.

Los ligantes secundarios usados con ventaja de acuerdo con nuestra invención incluyen los tiocianatos solubles en agua que tienen la fórmula:



en la cual M representa metal álcali, v.g., sodio, potasio, litio, etc., amonio o una amina soluble en agua que lleva un protón ionizable fijado a un átomo de nitrógeno representado por la fórmula





389251



Tiocianato trimetilamónico

Tiocianato hidroxietilamónico

Tiocianato morfolinio, etc.

Boratos solubles en agua incluyen los siguientes:

5

Borato sódico

Borato potásico

Borato de litio

Borato amónico

Borato hidroxietilamónico, etc.

10

Fluoruros solubles en agua incluyen los siguientes:

Fluoruro sódico

Fluoruro potásico

Fluoruro de litio

15

Fluoruro amónico

Fluoruro hidroxietilamónico

Fluoruro trimetilamónico

Fluoruro morfolinio, etc., y

Tioureas solubles en agua incluyen las siguientes:

20

Tiourea

Tiosemicarbácida

Tiourea N-metílica

Tiosemicarbácida N,N-dimetílica

25

Tiourea N,N-dimetílica

Tiourea N-( $\beta$ -hidroxietilo)

Tiourea N,N-di-( $\beta$ -hidroxietilo)

Tiocarbohidracida

Tiocarbohidracida N,N,N',N'-tetrametílica

30

N,N'-dimetiltiocarbohidracida



Tiourea N,N'-dimetíllica

Tiourea N,N'-di-(β-hidroxiético)

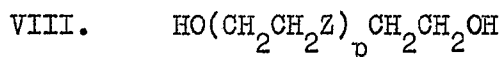
Tiourea-N-metíllica-N-(β-hidroxiético)

Tiourea-N-metíllica-N'-(β-hidroxiético)

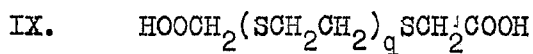
5 N-metiltiosemicarbacida-N-(β-hidroxiético)

Tiocarbohidracida N,N'-di-(β-hidroxiético)

Cualesquiera agentes fijadores del halogenuro de plata se pueden usar ventajosamente en nuestras composiciones para el componente (c) descrito en la página 5 cuando se usan un fluoruro soluble en agua, un borato o ácido bórico soluble en agua como ligante secundario o cuando no hay suficiente tiocianato soluble en agua o tiourea soluble en agua para actuar como ligante secundario y solvente del halogenuro de plata. Los solventes del halogenuro de plata que se prestan especialmente son los de las fórmulas III, VI arriba descritas, VII, es decir,  $M_2S_2O_3$ , donde M es como se definió previamente y compuestos de tioéter incluso aquellos con la fórmula:



20 en la cual p es un entero de 2 a 13 y  $Z_s$  representan oxígeno o azufre siendo azufre por lo menos una tercera parte de  $Z_s$  con por lo menos dos  $Z_s$  consecutivas en la estructura siendo átomos de azufre, y aquéllos con la fórmula:



25 donde q representa un entero de 1, 2 o 3 y el metal álcali, sales de amina y amonio (es decir, cuando el átomo de hidrógeno del grupo de carboxi es reemplazado por M, como se definió previamente). Los ejemplos representativos de los compuestos de la fórmula VIII incluyen 3,6-ditia-1,8-octanodiol, 3,6,9-tritia-1,11-undecanodiol, 3,6,9-tetratia-1,14-

389251



tetra-decanodiol, etc., y compuestos representativos de la fórmula IX incluyen ácido etilen-bis-tioglicólico, ácido 3,6,9-tri-tiahendecanodióico, sal de disodio ácido etilen-bis-tioglicólico, etc.

5 Los ligantes, aminas y agentes fijadores de nuestras composiciones blanqueadoras-fijadoras son bien conocidos, se han descrito en las publicaciones químicas y muchos de estos compuestos están disponibles comercialmente.

10 Nuestras composiciones se preparan y empaican ventajosamente en mezclas secas (y cualquier componente líquido, como una solución de amina o hidróxido amónico necesaria en el blanqueador-fijador se empaica separadamente).

15 Estas composiciones se usan ventajosamente para preparar blanqueador-fijador concentrado para blanquear-fijar elementos fotográficos conteniendo una gran concentración de plata, o para hacer soluciones madres para dilución posterior para hacer una solución blanqueadora-fijadora menos concentrada, o para preparar una solución blanqueadora-fijadora menos concentrada partiendo directamente de los componentes secos.

20 En una forma, se presta especialmente un concentrado hecho de dos partes en el cual una parte es una solución (a) del complejo de ion férrico con ligante primario (b) el ligante secundario y la otra parte es una solución de componentes, como (c) agente fijador, (d) fuente de ion de sulfito, y (e) ligante primario no quelatado.

25 Nuestrs concentrados de blanqueador-fijador conteniendo los componentes (a) y (b); (a), (b) y (c); o (a), (b), (c), (d) y (e), es decir, en los cuales (a) se usa en la escala de concentración de poco más o menos 0.4 mol./l.

24:9:73

389251



a cerca de 2.0 moles/l., se emplean ventajosamente para  
blanquear-fijar elementos fotográficos, especialmente los  
elementos que contienen niveles altos de plata, como sobre  
100 mgr./0.09m<sup>2</sup> en cada capa y niveles de gelatina de o so  
5 bre 100 mgr./0.09m<sup>2</sup> en cada capa que aún las mejores solu-  
ciones de blanqueador-fijador de la técnica anterior no pue  
den blanquear-fijar. Los elementos fotográficos que contie  
nen concentraciones más bajas de plata se pueden blanquear-  
fijar ventajosamente con soluciones menos concentradas de  
10 blanqueador-fijador hechas diluyendo nuestras composiciones  
de blanquear-fijar a la concentración deseada.

Las composiciones de blanqueador y/o blanqueador-  
fijador típicas de nuestra invención se dan en las páginas  
19, 20, y 21. Las composiciones, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 14, 15  
15 y 21 son composiciones blanqueadoras y requieren de poco  
más o menos 0.05 mol./l. a cerca de 1.5 mol/l. del agente  
fijador del halogenuro de plata, soluble en agua, para com  
pletar la composición blanqueadora-fijadora. Las otras com  
posiciones en las páginas indicadas son de blanqueador-fi  
20 jador.

<u>Composi- cion.</u>	<u>Ligante primario Quelato ion ferrico</u>	<u>Ligante secundario</u>	<u>Mínima relación mol. de ligante secundario a li- gante primario ion ferrico complejo</u>	<u>Escala concentración típica de ligante pri- mario quelato-ion ferrico</u>
1	ferrato III etilen- dinitrilotetraacetato sal Na hidratado	NaSCN	5:1	150 gr./l. a 300 gr./l.
2	ferrato III etilen- dinitrilotetraacetato sal NH <sub>4</sub> hidratado	NaSCN	5:1	150 gr./l. a 300 gr./l.
3	ferrato III etilen- dinitrilotetraacetato sal Na hidratado	Fiourea	3:1	150 gr./l. a 200 gr./l.
4	ferrato III etilen- dinitrilotetraacetato sal Na hidratado	Na <sub>2</sub> BO <sub>2</sub>	1:1	20 gr./l. a 200 gr./l.
5	ferrato III etilen- dinitrilotetraacetato sal Na hidratado	NaF	1:1	20 gr./l. a 200 gr./l.
6	ferrato III etilen- dinitrilotetraacetato sal Na hidratado	*	3:1	150 gr./l. a 200 gr./l.
7	ferrato III etilen- dinitrilotetraacetato sal NH <sub>4</sub> hidratado	*	3:1	150 gr./l. a 200 gr./l.

389251



389251

389251

11 MAR



8	ferrato III etilen- dinitrilo-(B-hidroxi- etilo) triacetato hidratado	NH <sub>4</sub> SCN	5:1	150 gr./l. a 300 gr./l.
* N(B-hidroxi etilo)-N'-metiltiourea				
9	ferrato III etilen- dinitrilo-(B-hidroxi- etilo) triacetato hidratado	NH <sub>4</sub> SCN	5:1	150 gr./l. a 300 gr./l.
10	ferrato III etilen- dinitrilo-(B-hidroxi- etilo) triacetato hidratado	NaF	1:1	20 gr./l. a 200 gr./l.
11	ferrato III etilen- dinitrilo-(B-hidroxi- etilo) triacetato hidratado	Na <sub>2</sub> BO <sub>2</sub>	1:1	20 gr./l. a 200 gr./l.
12	ferrato III propilen- diamina tetraacetato sal Na hidratado	NH <sub>4</sub> SCN	5:1	150 gr./l. a 300 gr./l.
13	ferrato III propilen- diamina tetraacetato sal NH <sub>4</sub> hidratado	NH <sub>4</sub> SCN	5:1	150 gr./l. a 300 gr./l.
14	ferrato III propilen- diamina tetraacetato sal NH <sub>4</sub> hidratado	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> BO <sub>2</sub>	1:1	20 gr./l. a 200 gr./l.

389251

11 MAR 1951



15	ferrato III propilen- diamina tetraacetato sal $\text{NH}_4$ hidratado	$\text{NH}_4\text{F}$	1:1	20 gr./l. a 200 gr./l.
16	ferrato III propilen- diamina tetraacetato sal Na hidratado	$\text{NH}_4\text{SCN}$	5:1	150 gr./l. a 300 gr./l.
17	ferrato III propilen- diamina tetraacetato sal $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}$ hidratado	KSCN	5:1	150 gr./l. a 300 gr./l.
18	ferrato III ciclo- hexilendiamina tetra- acetato sal de sodio hidratado	$\text{NH}_4\text{SCN}$	5:1	150 gr./l. a 300 gr./l.
19	ferrato III ciclo- hexilendiamina tetra- acetato sal $\text{NH}_4$ hidratado	$\text{NH}_4\text{SCN}$	5:1	150 gr./l. a 300 gr./l.
20	ferrato III ciclo- hexilendiamina tetra- acetato sal Na hidratado	tiourea	3:1	150 gr./l. a 300 gr./l.
21	ferrato III ciclo- hexilendiamina tetra- acetato sal $\text{NH}_4$ hidratado	NaF	1:1	20 gr./l. a 200 gr./l.
22	ferrato III dietilen- triamina pentaacetato sal Na hidratado	$\text{NH}_4\text{SCN}$	5:1	150 gr./l. a 300 gr./l.

000000

389251



23	ferrato III dietilen- triamina pentaacetato sal NH <sub>4</sub> hidratado	NH <sub>4</sub> SCN	5:1	150 gr./l. a 300 gr./l.
24	ferrato III dietilen- triamina pentaacetato sal Na hidratado	tiourea	1:1	150 gr./l. a 200 gr./l.
25	ferrato III dietilen- triamina pentaacetato sal NH <sub>4</sub> hidratado	tiourea	3:1	150 gr./l. a 200 gr./l.

389251



Nuestras composiciones blanqueadoras-fijadoras se usan ventajosamente en el revelado fotográfico dondequiera que se desee remover plata y halogenuro de plata de la capa o capas de la emulsión, como por ejemplo, en cualquiera de los elementos fotográficos destinados a la fotografía en colores, como los que llevan acopladores formadores de colores, como se describe en la patente norteamericana de Frohlich et al 2.376.679; Vittum et al, patente norteamericana 2.322.027; Fierke et al, patente norteamericana 2.801.171; Godowsky, patente norteamericana 2.698.794; Barr et al patente norteamericana 3.227.554 y Graham, patente norteamericana 3.046.129; o elementos que se van a revelar en soluciones conteniendo acopladores formadores de colores como los descritos en la patente norteamericana 2.252.718 de Mannes y Godowsky; Carroll et al, patente norteamericana 2.592.243; y Schwan, en la patente norteamericana 2.950.970.

En los elementos tratados con nuestras composiciones blanqueadoras-fijadoras es posible usar cualesquiera emulsiones fotográficas de halogenuro de plata. Estas emulsiones comprenden cloruro de plata, bromuro de plata, bromoyoduro de plata, clorobromuro de plata o mezclas de los mismos. Se pueden usar emulsiones de grano grueso o de grano fino preparadas usando los procedimientos bien conocidos. Ventajosamente, las emulsiones contienen cualquiera de los conocidos sensibilizadores químicos, sensibilizadores espectrales, antivelantes, estabilizadores, auxiliares de revestimiento y otros aditivos usados en los elementos fotográficos. Las emulsiones de halogenuro de plata contienen ventajosamente cualesquiera de los varios coloides hidrófilos, como sustancias naturales, v.g., proteínas, por ejem-

5.3.71

389251

11 MAR 1974



5 plo, la gelatina, derivados de gelatina, derivados de celu  
losa, polisacáridas, como dextrón, goma arábica, etc., y  
substancias poliméricas sintéticas, como, compuestos de po  
10 livinilo solubles como polímeros de poli(vinilpirrolidona),  
acrilamida, etc. Cualesquiera de los conocidos acopladores  
formadores de colores indifusibles se usan ventajosamente  
en las emulsiones que contienen acopladores incorporados.  
Los acopladores fenólico y naftólico se usan como formado  
res del colorante Cian; los acopladores de 5-pirazolona se  
usan como formadores del colorante Magenta, y los acoplado  
res de cetometileno de cadena abierta se usan como formado  
res del colorante amarillo. Cualquiera de los materiales  
de soporte que se usan corrientemente en las películas y  
papeles fotográficos se puede emplear ventajosamente.

15 Los procedimientos fotográficos que usan nuestras  
soluciones blanqueadoras-fijadoras emplean las soluciones  
reveladoras alcalinas acuosas conteniendo agentes revelado  
res convencionales como, hidroquinonas, catecoles, aminofe  
20 noles, 3-pirazolidonas, fenilendiaminas, derivados de áci  
do ascórbico, etc., y los agentes reveladores amino-aromá  
tico-primarios se usan ventajosamente para el revelado de  
color.

Los siguientes ejemplos se incluyen para mayor  
comprensión de nuestra invención.

25 Ejemplo 1

Un concentrado acuoso de blanqueador-fijador X,  
fuera de nuestra invención y divulgado en la patente britá  
30 nica 991.412 se hizo de la siguiente composición: ferrato

389251

11 MAR. 1971



III etilendinitrilotetraacetato sódico hidratado, 150 gr./l.;  
tiocianato amónico, 150 gr./l. ajustado a un pH de 5.0 con  
 $\text{NH}_4\text{OH}$  o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , como se requiso. Quedó un residuo en el fon  
do del recipiente usado para preparar el concentrado indican  
do que no se logró una solubilidad completa. El complejo de  
ión férrico no era enteramente soluble con la proporción mol.  
previamente divulgada de poco más o menos 4.5:1 de ligante  
secundario a ligante primario. Se preparó un blanqueador-fi  
jador A concentrado acuoso de nuestra invención disolvien-  
do, en un litro de agua, la siguiente mezcla:

ferrato III etilendinitrilotetra- acético sódico hidratado	180 gr.
tiocianato amónico	200 gr.

ajustado a un pH de 5.0 con  $\text{NH}_4\text{OH}$  o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como se requiso.  
Se obtuvo solución completa. No fué evidente, partiendo del  
blanqueador-fijador X concentrado de la técnica anterior  
que estaba al límite de solubilidad del complejo de ión fé  
rrico, que aumentando el concentrado de un componente aumen  
taría la solubilidad del complejo de ión férrico. Sin em-  
bargo, éste es el caso; pero, el ligante secundario tiene  
que estar en una o sobre una proporción mol. de 5:1 relati  
va al complejo de ión férrico. El blanqueador-fijador concen  
trado A que es de una concentración más alta que los blan-  
queadores-fijadores de la técnica anterior, evidentemente  
tiene una reacción más alta (que los blanqueadores-fijado  
res de la técnica anterior) si se usa no diluído. Como el  
tiocianato también es un solvente del halogenuro de plata,  
la parte (c) de nuestro blanqueador-fijador no es necesaria  
si hay suficiente tiocianato (generalmente sobre poco más  
o menos 150 gr./l.) para producir la concentración solven-

5.3.71

389251



te del halogenuro de plata conveniente.

Ejemplo 2

5 Se preparó un blanqueador-fijador B concentrado  
acuoso de nuestra invención, como el blanqueador-fijador con-  
centrado A, pero a un pH de 6.3. Dos tiras de una película  
convencional de color, capas múltiples, sensibles para cá-  
mara, conteniendo tres capas de emulsión de bromoyoduro de  
10 plata y gelatina sensibilizadas diferentemente, cada capa  
conteniendo más de 100 mgr. de plata (en halogenuro de pla-  
ta) por 0.09m<sup>2</sup> y cada capa más de 100 mgr. de gelatina/0.09  
m<sup>2</sup>, y cada capa un acoplador formador de color incorporado  
diferente, fueron expuestas a una imagen iluminada de una  
15 cuña graduada, después se revelaron para negativo, se les  
dió una exposición de inversión, se revelaron para color  
como se describió en la columna 11, línea 74 a la línea 36  
en la columna 12 de la patente norteamericana de Carroll  
et al 2.944.900, después se les dió un baño detenedor de áci-  
do acético acuoso y después, una tira (1) se trató en blan-  
20 queador-fijador con un blanqueador-fijador Y de la técni-  
ca anterior y la otra tira (2) se trató en blanqueador-fi-  
jador con nuestra blanqueador-fijador concentrado B. El  
blanqueador-fijador Y de la técnica anterior tomó 10 minu-  
tos para aclarar la plata de la tira (1) mientras nuestro  
25 blanqueador-fijador B aclaró la plata de la tira (2) sólo  
en 5 minutos. El blanqueador-fijador Y de la técnica ante-  
rior tenía la siguiente composición:

30 ferrato III etilendinitrilotetra- acetato sodico hidratado	60.0 gr./l.
etilendinitrilotetraacetato tetra- sodico	6.7 gr./l.

389251

11 MAR 1971



sulfito sódico	12.0 gr./l.
tiocianato amónico	12.0 gr./l.
tiosulfato amónico (solución 60%)	200.0 ml./l.
pH ajustado a 6.8	

5

Ejemplo 3

Se preparó el blanqueador-fijador concentrado C de nuestra invención disolviendo, en un litro de agua, una mezcla de:

10

ferrato III etilendinitrilotetraacetato sódico hidratado	300 gr.
tiocianato amónico	600 gr.

y el pH se ajustó a 6.7 añadiendo  $\text{NH}_4\text{OH}$  o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como se necesitó.

15

Este es un concentrado líquido estable en el cual el ligante secundario es de una proporción mol. de poco más o menos 15:1 en relación con el ligante primario. Esto representa el doble de la solubilidad del complejo de ión férrico, como se describió en la técnica anterior. Se almacenó y usó como un concentrado de nuestra invención o con dilución.

20

Ejemplo 4

Se preparó el blanqueador-fijador concentrado D de nuestra invención disolviendo, en un litro de agua, una mezcla de:

25

ferrato III etilendinitrilo-( $\beta$ -hidroxietilo)-triacetato hidratado	180 gr.
tiocianato amónico	200 gr.

30

y el pH se ajustó a 6.0, preferiblemente usando  $\text{NH}_4\text{OH}$  o



389251

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como se necesitó. A valores pH sobre 5.0, nuestros  
 blanqueadores-fijadores concentrados tenían mayor actividad,  
 debido no sólo a la concentración mayor, sino también debi  
 do a la ausencia del dímer con puente de oxígeno aquí des-  
 crito, cuya formación es impedida con la operación de nues-  
 tra invención que usa proporciones altas de ligante secun-  
 dario.

Además, esta forma de nuestra invención se usa a  
 niveles de concentración más bajos del complejo de ión fé-  
 rrico-ligante-primario y a proporciones más bajas de los li-  
 gantes secundarios usando otro grupo de ligantes secundarios.  
 Para mayor comprensión se incluyen los siguientes ejemplos:

Ejemplo 5

Se preparó el blanqueador-fijador concentrado E  
 de nuestra invención disolviendo, en un litro de agua, una  
 mezcla de:

20	ferrato III etilendinitrilotetra- acetato sódico hidratado	150 gr.
	ácido bórico	27 gr.
	tiosulfato amónico (soln. 60%)	166 ml.

y se ajustó el pH a 6.5, preferiblemente añadiendo NH<sub>4</sub>OH  
 o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como se necesitó. Se preparó el blanqueador-fija-  
 dor concentrado F de nuestra invención disolviendo, en un  
 litro de agua, una mezcla de:

30	ferrato III etilendinitrilotetra- acetato sódico hidratado	180 gr.
	fluoruro sódico	17 gr.
	sulfito sódico	10 gr.

389251

11 MAR 1971



tiosulfato amónico (soln. 60%) 200 ml.

y se ajustó el pH a 6.6, preferiblemente añadiendo  $\text{NH}_4\text{OH}$  o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como se necesitó. El blanqueador-fijador concentrado Z, fuera de nuestra invención, fué preparado de la siguiente composición:

5

ferrato III etilendinitrilotetra- acetato sódico hidratado	180 gr./l.
ácido oxálico	63 gr./l.
sulfito sódico	10 gr./l.
10 tiosulfato amónico (soln. 60%)	200 ml./l.

el pH se ajustó a 7.6, preferiblemente añadiendo  $\text{NH}_4\text{OH}$  o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como se necesitó. Los blanqueadores-fijadores concentrados E y F de nuestra invención, tienen un ligante secundario usado en una proporción mol. de poco más o menos 1:1 con respecto al complejo ión férrico-ligante primario (agente blanqueador). Así, la dimerización es impedida y la solubilidad es aumentada. El blanqueador-fijador concentrado Z usa un ligante secundario que aumenta la solubilidad del complejo de ión férrico, pero reduce la rapidez del blanqueador-fijador como se muestra en las siguientes comparaciones: Tres tiras de la película de capas múltiples de sensibilidad apropiada para usarse en una cámara, descrita en el Ejemplo 2, fueron expuestas a una cuna iluminada y reveladas como se describió en el Ejemplo 2, excepto que se usaron los blanqueadores-fijadores E, F y Z en vez de los baños de blanqueador-fijador usados en el Ejemplo 2. Los tiempos de blanqueo-fijado necesarios para remover la plata con estos blanqueadores-fijadores fué de 6.25 minutos, 7.5 minutos y 15 minutos, respectivamente. Estos datos muestran claramente la nueva reactividad de nuestros blanqueadores-

10

15

20

25

30



fijadores y la naturaleza específica del ligante secundario. Si bien la proporción de ligante secundario al complejo de ión férrico-ligante primario debe ser por lo menos de 5:1 para el ión de tiocianato, los datos en este ejemplo muestran que las proporciones hasta de 1:1 son ventajas para otros ligantes secundarios, como, ácido bórico y fluoruro sódico, descritos en los blanqueadores-fijadores E y F, respectivamente, más arriba.

Los blanqueadores-fijadores concentrados E y F son diluídos convenientemente para menor fuerza si no es necesaria una actividad muy alta del blanqueador-fijador concentrado, como por ejemplo, en el blanqueo-fijado de elementos fotográficos conteniendo poca plata, v.g, elementos para hacer copias por reflexión. Las soluciones blanqueadoras-fijadores que usan como ligantes secundarios el ión de borato, ión de fluoruro, no están descritas en la técnica anterior.

#### Ejemplo 6

El blanqueador-fijador concentrado G se preparó disolviendo, en un litro de agua, una mezcla de:

ferrato III etilendinitrilotetraacetado sódico hidratado	150 gr.
tiourea	125 gr.

y el pH se ajustó a cerca de 6.0. El blanqueador-fijador concentrado H se preparó como el blanqueador-fijador concentrado G, pero substituyendo los 125 gr. de tiourea con una cantidad equimolar de N(B-hidroxietilo)-N'-metiltiourea. El blanqueador-fijador concentrado A de nuestra invención, descrito en el Ejemplo 1, y los blanqueadores-fijadores

389251

15 MAR 1971



concentrados G y H se usaron cada uno para blanquear-fijar una tira diferente de la película convencional de color de capas múltiples y sensibilidad para cámara, descrita en el Ejemplo 2, después de una exposición a una imagen iluminada, revelado negativo, exposición por inversión, revelado de color, baño ácido detenedor (todo como se describió en el Ejemplo 2). Nuestros blanqueadores-fijadores concentrados A, G y H produjeron resultados similares a los obtenidos con nuestro blanqueador-fijador concentrado B en el Ejemplo 2.

Similarmente, nuestros blanqueadores-fijadores concentrados A, B, C, D, E, F, G, y H se usaron ventajosamente para blanquear-fijar elementos fotográficos de sensibilidad para cámara a pHs diferentes de los especificados en los ejemplos, pero a pHs en la escala de poco más o menos 5 a 9. Estas soluciones también se pueden usar ventajosamente como son, o diluídas para blanquear-fijar elementos de color que contienen menos plata y gelatina que los elementos de sensibilidad para cámara.

La invención se ha descrito en detalle con referencia especialmente a ciertas formas preferidas de ella, pero se hace constar que es posible hacerle variaciones y modificaciones dentro de la intención y campo de la invención.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 23 de Marzo de 1970, bajo el N° 23 022, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

389251

24



REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10

1.- Un método de tratamiento fotográfico en color que incluye las operaciones de tratar un material de haluro de plata expuesto fotográficamente a modo de imagen, con una composición reveladora de color para producir una imagen de plata y una imagen correspondiente de tinte de color y después tratar el material fotográfico con una composición acuosa blanqueadora-fijadora que comprende:

15

(a) un agente blanqueante de plata soluble en agua que tiene un catión de metal alcalino, de amonio o de amina y un anión que comprende  $\text{Fe}^{\text{III}}$  en forma de complejo con un ligando polifuncional, (b) un ligando secundario soluble en agua seleccionado de un tiocianato, un borato, ácido bórico, un fluoruro o una tiourea, siendo por lo menos 5:1 la relación molar del tiocianato: (a), siendo al menos 1:1 la relación molar del borato, ácido bórico o fluoruro: (a) y siendo por lo menos 3:1 la relación molar de la tiourea: (a), y (c) si no es proporcionado ya por (b), un agente fijador del halogenuro de plata soluble en agua.

20

25

30

2.- Un método según la reivindicación 1, en el que la solución acuosa contiene 0,4-2,0 moles/litro de (a) y un total de hasta 1,5 moles/litro de agente fijador del halogenuro de plata.

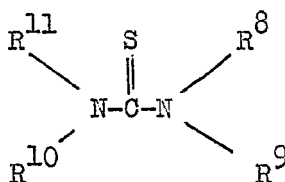
21.1.72

389251



3.- Un método según la reivindicación 2 en el que la solución acuosa tiene un pH entre 5 y 9.

4.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual el ligando secundario (b) es una tiourea de la fórmula:



donde  $R^8$  y  $R^{11}$  representan cada uno hidrógeno o un grupo metilo o hidroxietilo,  $R^9$  y  $R^{10}$  representan cada uno hidrógeno, o un grupo metilo, hidroxietilo,  $-NH_2$ ,  $-NHCH_3$ ,  $-N(CH_3)_2$ ,  $-NHCH_2CH_2OH$ ,  $-N(CH_2CH_2OH)_2$  o  $N(CH_3)CH_2CH_2OH$ , conteniendo la tiourea por lo menos un grupo  $-NH-$ .

5.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el cual el agente fijador del halogenuro de plata (c), es un tiosulfato, tiocianato, una tiourea o un tioeter solubles en agua.

6.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el ligando polifuncional de (a) es ácido tetraacéticoetilendiamina o ácido tetraacético N-( $\beta$ -hidroxietilo) etilendiamina.

7.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual el ligando secundario (b) está seleccionado entre tiocianato amónico, ácido bórico, fluoruro sódico o tiourea.

8.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, en el cual el agente fijador (c) es



un tiosulfato soluble en agua en una concentración de 0,05 moles/litro.

5 9.- Un método según las reivindicaciones precedentes, en el que la composición fotográfica acuosa blanqueadora-fijadora contiene 180 gr/l de ferrato III etilendinitrilotetraacetato sódico hidratado y 150 gr/l de tiocianato amónico a un pH de 5.

10 10.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la composición fotográfica acuosa blanqueadora-fijadora contiene 300 gr/l de ferrato III etilendinitrilotetraacetato sódico hidratado y 600 gr/l de tiocianato amónico a un pH de 6,7.

15 11.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la composición fotográfica acuosa blanqueadora-fijadora contiene 180 gr/l de ferrato III etilendinitrilo-( $\beta$ -hidroxietilo)triacetato y 200 gr/l de tiocianato amónico a un pH de 6,0.

20 12.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la composición fotográfica acuosa blanqueadora-fijadora contiene 150 gr/l de ferrato III etilendinitrilotetraacetato sódico hidratado, 27 gr/l de ácido bórico y 166 ml/l de solución al 60% de tiosulfato amónico a un pH de 6,5.

25 13.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la composición fotográfica acuosa blanqueadora-fijadora contiene 180 gr/l de ferrato III etilendinitrilotetraacetato sódico hidratado, 17 gr/l de fluoruro de sodio, 10 gr/l de sulfito sódico y 200 ml/l de solución al 60% de tiosulfato amónico a un pH de 6,6.

30

389251

24



14.- Método de tratamiento fotográfico en color.

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

La presente Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

24 ENE 1972

Madrid,

P.A.

Alberto *[Signature]*  
Por Rodas

21.1.72  
A.A.B./jgm.