

403580



403580

P. = 51.158

14/150741/PACB

MEMORIA DESCRIPTIVA

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

A nombre de EASTMAN KODAK COMPANY

entidad norteamericana

Int. Cl.: G03C

establecida en 343 State Street, Rochester, Nueva York  
14650, Estados Unidos de América

por: "UN METODO PARA FORMAR UNA IMAGEN FOTOGRAFICA EN COLOR"  
(Clase Internacional G03c)

11.7.72

403580



La invención se refiere a un método para formar imágenes fotográficas en color y a soluciones de tratamiento y materiales fotográficos sensibles que se pueden utilizar en aquél.

5

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método para formar una imagen fotográfica en color en el que un material fotográfico en color, que comprende un soporte que tiene sobre él al menos una unidad formadora de imagen coloreada, que  
10 contiene una capa de emulsión de haluro de plata, que tiene una distribución a modo de imagen de plata catalítica y, en la capa de emulsión o en una capa adyacente a ella, un copulador de color fotográfico, se trata con una solución que inhibe el revelado del haluro de plata y contiene un complejo de cobalto III  
15 que tiene un índice de coordinación de 6 en presencia de un agente de revelado en color, con lo cual se forma un color a modo de imagen correspondiente a la distribución de la plata catalítica.

10

15

20

La distribución a modo de imagen de la plata catalítica se puede formar por exposición a modo de imagen y, opcionalmente, revelando la capa de emulsión de haluro de plata.

25

Si bien la plata de imagen latente se puede utilizar como catalizador en el presente proce-

11.7.72



cedimiento, la producción de color se facilita proporcionando superficies catalíticas mayores tal como se producen por revelado del haluro de plata.

5 El agente de revelado en color puede estar presente en la solución del complejo de cobalto III (a la que también se hace referencia aquí como solución amplificadora). El agente de revelado en color es, en cualquier caso, embebido preferiblemente en el material antes de entrar en contacto con la  
10 solución amplificadora. En ciertas realizaciones, la plata catalítica se proporciona por revelado del material expuesto en un baño que contiene un agente de revelado en color que reduce el haluro de plata expuesto a plata y produce a su vez un color de imagen a través de sus productos de reacción. En ciertas realizaciones preferidas, este baño de revelador contiene un agente de revelado monocromático o bien un agente de revelado monocromático y un agente de  
15 revelado en color, con lo cual se puede conseguir un tiempo de tratamiento más corto y una susceptibilidad de revelado similar de las diversas capas en un material fotográfico de varias capas.  
20

La presente invención proporciona también una solución de tratamiento fotográfico para uso  
25 en el procedimiento de la presente invención, que com

11.7.72

403580



prende una solución de un complejo de cobalto III que tiene un índice de coordinación de 6 y uno o más retardadores de revelado de haluro de plata seleccionados de entre aquéllos que no se adsorben fuertemente a los granos de haluro de plata en una cantidad suficiente para inhibir el revelado del haluro de plata.

La solución del complejo de cobalto III puede contener uno o más retardadores de revelado seleccionados de entre aquéllos que no se adsorben fuertemente a los granos de haluro de plata. Preferiblemente, los retardadores están exentos de grupos mercapto (-SH) e iones yoduro.

Los retardadores de revelado preferidos son bromuros de metal alcalino, p. ej. bromuro potásico, y/o compuestos heterocíclicos tales como tetrazoles, azaindenos y triazoles que están exentos de grupos mercapto o iones yoduro. Los retardadores de revelado como una clase de compuestos se conocen en la técnica, tal como se menciona en la Patente de los EE.UU. 3.458.317. Los retardadores de revelado que tienen iones yoduro o grupos mercapto parecen retardar el efecto catalítico de la plata. Los retardadores de revelado preferidos incluyen altos niveles de bromuro potásico, p. ej., 2 a 40 g/l.

11.7.72

403580



o los retardadores orgánicos de metil-benzotriazol, benzotriazol, bromuro de 3-metil-1,3-benzotiazolio, 5-nitro-benzimidazol o decametileno-bis(bromuro de benzotiazolio). Otros retardadores orgánicos de re  
5 velado útiles incluyen la sal de sodio de 4-hidroxi-6-metil-1,3,3a,7-tetrazaíndeno, la sal de sodio de 4-hidroxi-6-metil-2-metilmercapto-1,3,3a,7-tetrazaíndeno y 4,5-dihidro-1,4-difenil-3,5-fenilamino-1,2,4-triazol. Los retardadores de revelado heterocíclicos se pueden incorporar en el baño de amplificador en concentraciones de 0,01 a 2,0 g/l. Compuestos orgánicos heterocíclicos que contienen sustituyentes de azufre se pueden utilizar como retardadores de revela  
10 do en los que el compuesto tal como se utiliza en el baño de amplificador permanece en su forma de tiona más bien que en la forma mercapto. En realizaciones preferidas está presente en el baño de amplificador una combinación de un bromuro de metal alcalino y un retardador de revelado orgánico, p. ej., un bromuro  
15 de metal alcalino y un benzotriazol.

Una clase de retardadores de revelado muy preferidos que son útiles en la presente invención se puede caracterizar adicionalmente por el ensayo siguiente. Los retardadores de revelado orgánicos o com  
20 binaciones de los retardadores de revelado con un bromuro de me

11.7.72

403580



tal. alcalino preferidos son aquéllos que, cuando se incorporan en proporción de 200 mg/l. en un baño de la composición siguiente:

5	Alcohol bencílico	15 ml/l.
	sulfito potásico (anhidro)	2 g/l.
	cloruro de hexamin-cobalto	10 g/l.
	bromuro potásico	0,5 g/l.
	carbonato potásico (anhidro)	30 g/l.
10	Na EDTA	5 g/l.
	4 di-p-tolueno-sulfonato de 4-amino- -N- <u>etil</u> -N-(2-metoxietil)- <u>m</u> -toluidi na	5 g/l.
	pH 10,1 a 24°C	

- 15 producirán un valor  $D_{\text{máx}}$  sustancialmente igual o mayor y un valor  $D_{\text{mín}}$  sustancialmente igual o menor que una muestra semejante tratada en el baño sin el retardador de revelado. La muestra utilizada en el ensayo arriba indicado es un material
- 20 fotográfico que comprende un soporte transparente y una capa de emulsión sobre el mismo que comprende una emulsión de clorobromuro de plata que contiene 0,032 mg de Ag por  $\text{cm}^2$  y dispersada en ella una solución de un copulador de color de un disolvente del copulador en cantidad suficiente para
- 25

11.7.72



producir una  $D_{\text{máx}}$  de al menos 3,0 cuando se ha  
 reaccionar sobre una base estequiométrica con un  
 revelador de color oxidado, tal como una solución oxidada  
 de di-para-tolueno-sulfonato de 4-amino-N-etil-N-  
 5 --(2-metoxietil)-m-toluidina, y dicho material se  
 expone primeramente por completo a  $D_{\text{máx}}$  y se reve-  
 la en el Revelador Kodak D-19 para blanco y negro  
 durante 4 minutos a 20°C, fijándose después con tio  
 sulfato sódico para eliminar sustancialmente la to  
 10 talidad del haluro de plata no revelado.

Varios de los retardadores de revela  
 do orgánicos tienen un efecto aditivo o superaditi  
 vo cuando se utilizan en combinación con un bromuro  
 de metal alcalino como se muestra en algunos de los  
 15 ejemplos que siguen:

Los compuestos complejos de cobalto  
 III empleados preferiblemente en esta memoria son  
 aquéllos en los cuales el ion  $\text{Co}^{++}$  está contenido  
 en un ion complejo catiónico.

20 El ion cobalto está rodeado por un  
 grupo de átomos, iones u otras moléculas a los que  
 se denomina genéricamente con el nombre de ligandos.  
 El ion cobalto situado en el centro de estos comple-  
 jos es un ácido de Lewis; los ligandos son bases de  
 25 Lewis. Los complejos de Werner son ejemplos bien

11.7.72

403580



conocidos de tales complejos. Preferiblemente, los complejos de cobalto son aquéllos a los que hacen referencia los químicos americanos bajo la denominación de "inertes" y los químicos europeos como "robustos" y que tienen ligandos sustancialmente no lábiles.

5 Son particularmente útiles complejos de cobalto con un ligando que, cuando se disuelve una muestra de en sayo del mismo en concentración 0,1 molar a 20°C en una solución en disolvente inerte, p. ej. agua, que

10 contiene también una concentración 0,1 molar de un ligando de la misma especie marcado con un isótopo radioactivo que no contiene enlaces coordinados, no exhibe esencialmente intercambio alguno de ligandos no coordinados y coordinados durante al menos 1 minu

15 to, y preferiblemente durante al menos varias horas, p. ej. hasta 5 horas o más. Este ensayo se lleva a cabo ventajosamente en las condiciones de pH que se utilizarán en la práctica de la invención; es decir que, generalmente, el pH será superior a 8. Un gran

20 número de complejos de cobalto no muestran esencialmente cambio alguno de ligandos no coordinados y coordinados durante varios días. La definición de complejos metálicos "inertes" y el método de determinación del intercambio de ligandos con el empleo de isótopos ra-

25 dioactivos para marcar los ligandos son bien conocidos;

11.7.72



véase, por ejemplo, Taube, Chem. Rev., Vol. 50, pág.69  
(1.952) y Basolo y Pearson, Mechanisms of Inorganic  
Reactions, a Study of Metal Complexes and Solutions  
(Mecanismos de las Reacciones Inorgánicas, Estudio de  
5 Complejos y Soluciones Metálicas), 2ª edición, 1.967, pu  
blicado por John Wiley and Sons, pág. 141. Detalles  
adicionales acerca de la determinación del intercam-  
bio de ligandos pueden verse en artículos publicados  
por Adamson y otros, J. Am. Chem. Soc., Vol. 73, pág.  
10 4.789 (1.951). Los complejos de cobalto inertes se  
pueden contrastar con aquéllos que tienen ligandos  
lábilés que, cuando se ensayan por el método antes  
descrito, tienen una vida media de reacción menor de  
1 minuto. Los quelatos de cobalto son un tipo especial  
15 de complejos de cobalto en el que el mismo ligando  
está unido al ion cobalto central en dos o más pun-  
tos diferentes.

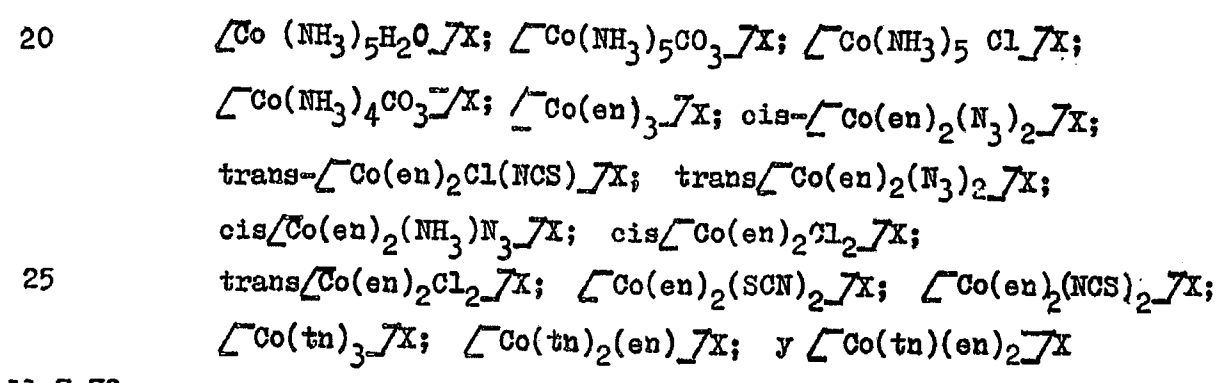
Se puede utilizar una gran diversidad  
de ligandos. Prácticamente la totalidad de las bases  
de Lewis (es decir, las sustancias que tienen un par  
20 de electrones sin compartir) pueden ser ligandos en  
complejos de cobalto. Ejemplos de ligandos incluyen  
los haluros, p. ej. cloruro, bromuro, fluoruro; ligan-  
dos de nitrito, agua y grupo amino, así como ligandos  
25 comunes tales como aquéllos a los que se hace referencia

11.7.72



403580

en la página 44 de la obra de Basolo y otros, arriba citada. La inercia de un complejo está influenciada por la naturaleza de los ligandos seleccionados en la formación del mismo. Complejos de cobalto particularmente útiles tienen un ligando seleccionado de entre etilendiamina (en), propilendiamina (tn), dietilentriamina (dien), trietilentetraamina (trien), amino (NH<sub>3</sub>), nitrate, nitrito, azida, cloruro, tiocianato, isotiocianato, agua y carbonato. Los complejos de cobalto preferidos comprenden: 1) al menos dos ligandos de etilendiamina, ó 2) al menos cinco ligandos amino, ó 3) un ligando trietilentetraamina. Son especialmente útiles las sales de hexamincobalto (p. ej., las sales de cloruro, bromuro, sulfito, sulfato, perclorato, nitrito y acetato). Algunos otros complejos específicos de cobalto que se pueden utilizar en esta invención incluyen aquéllos que tienen una de las fórmulas siguientes:



11.7.72



en las cuales X representa uno o más aniones determinados por la regla de la neutralización de las cargas.

5 Los aniones no coordinados seleccionados para el complejo tienen un efecto sustancial sobre su susceptibilidad de ser reducidos. Los aniones que siguen están enumerados por el orden de los que confieren estabilidad creciente a los complejos de hexamin-cobalto: bromuro, cloruro, nitrato, perchlorato, acetato, carbonato, sulfito y sulfato. Otros iones existentes en el medio de reacción pueden afectar también a la susceptibilidad de reducción del complejo. Estos iones deberían, por consiguiente, seleccionarse de tal modo que proporcionen complejos que exhiban el grado deseado de susceptibilidad de ser reducidos. Algunos otros aniones útiles incluyen clorhidrato, nitrato, tiocianato, ditionato e hidróxido. Son útiles complejos neutros tales como  $[Co(dien)(SCN)_2OH]$ , pero se prefieren los complejos cargados positivamente.

10

15

20

El agente de revelado en color es preferiblemente un agente de revelado en color de la clase de las aminas aromáticas primarias, por ejemplo, un p-aminofenol (que forma combinaciones redox particularmente estables con ciertos complejos,

25

11.7.72

403580



p. ej.  $[\text{Co(en)}_3\text{Cl}_3]$  ó p-fenilendiaminas. Ejemplos de tales agentes de revelado en color incluyen 3-acetamido-4-amino-N,N-dietilanilina, sulfato de p-amino-N-etil-N-( $\beta$ -hidroxietil)anilina, 2-amino-5-dietilaminotolueno, 5 N,N-dietil-p-fenilendiamina, N-etil-N-( $\beta$ -metanosulfonamidoetil)-3-metil-4-aminoanilina, 4-amino-N-etil-3-metil-N-( $\beta$ -sulfoetil)anilina, di-para-tolueno-sulfonato de 4-amino-N-etil-N-(2-metoxietil)-m-toluidina, 4-amino-N-butyl-N-( $\gamma$ -sulfobutil)anilina y clorhidrato de 4-amino-10 N,N-dietil-3-n-propil-anilina. Véase Bent y otros, JACS, Vol. 73 pags. 3100-3125 (1951), y Mees y James, The Theory of the Photographic Process (Teoría del Proceso Fotográfico), 3ª edición, 1966, publicado por MacMillan Co., Nueva York, págs. 278-311, para agentes de revelado adicionales. Se apreciará que muchos de los agentes de revelado en color son sumamente efectivos a un pH comprendido entre 8 y 13.

Los agentes de revelado en color de la clase de las aminas aromáticas primarias preferidos que proporcionan resultados satisfactorios en el procedimiento de esta invención son clorhidrato de p-amino-N,N-dietilanilina, clorhidrato de 4-amino-3-metil-N,N-dietilanilina, sulfato de 4-amino-3-metil-N-etil-N-( $\beta$ -(metanosulfonamido)etil)anilina hidratado, sulfato de 4-amino-3-metil-N-etil-N-( $\beta$ -hidroxietil)anilina, sulfato de 4-amino-3-dimetilamino-N,N-die-



403580



en las capas de un material de capa múltiple con el fin de obtener un material fotográfico equilibrado y, simultáneamente, proporcionar una formación de color sustancialmente uniforme en cada capa. Esto hace posible la obtención de un equilibrio de color satisfactorio a medida que aumenta la densidad.

Los retardadores de revelado orgánicos se pueden utilizar en el baño de amplificador en combinación con los retardadores de revelado inorgánicos o aisladamente, pero preferiblemente se utilizan en combinación con bromuros de metales alcalinos. En general, los retardadores de revelado orgánicos se emplean en concentraciones desde 0 hasta 2 g., y preferiblemente desde 0,01 hasta 1 g/l. Se pueden utilizar bromuros de metales alcalinos en cantidades equivalentes desde 2 a 40 g/l de bromuro potásico.

El baño de amplificador se hace operar preferiblemente en un margen de pH comprendido desde 6 hasta 14, preferiblemente desde 8 hasta 12.

Es preferible asegurarse de que los baños de amplificación contienen solamente pequeñas cantidades de disolventes de los haluros de plata tales como tiosulfatos, tiocianatos y tioéteres, o están sustancialmente exentos de los mismos. Si bien los iones bromuro son a menudo deseables como retardadores de revelado en canti-

11.7.72

403580



dades de 2 a 40 g/l. de solución de amplificación, con-  
centraciones altas tales como las mayores de 200 g/l.  
tienden a actuar como disolvente del haluro de plata y  
a ocasionar el blanqueo de la plata, destruyendo así el  
5 catalizador para la etapa de amplificación. En ciertas  
realizaciones, es deseable también mantener el amoníaco  
en el amplificador producido durante la reacción de  
amplificación cuando se utilizan ciertos complejos de  
amin-cobalto en concentración menor de 10 g/l, ya que  
10 concentraciones altas de amoníaco pueden actuar también  
como disolvente del haluro de plata.

El término "disolventes del haluro de pla-  
ta" es conocido en la técnica y, en general, hace refe-  
rencia a compuestos y niveles de concentración de dichos  
15 compuestos que, cuando se emplean en una solución acuosa  
a 60°C, son capaces de disolver una cantidad más de 10  
veces mayor (en peso) de cloruro de plata que la que pue-  
de ser disuelta por el agua a 60°C.

Es preferible asegurar de que el baño de  
20 amplificador está exento de disolventes de haluro de pla-  
ta o que la concentración de tales disolventes es menor  
del 30% en peso del disolvente de haluro de plata requere-  
rido para fijar una capa de bromuro de plata recubierta  
con 0,032 mg de plata por  $\text{cm}^2$  en 1,5 minutos a 41°C y a  
25 un pH de 4 a 12.

11.7.72

403580



5 Como el revelador de color puede ser incor-  
porado al baño de amplificador embebido en el mate-  
rial que se está tratando, puede producirse una acumu-  
lación de revelador de color en el baño. Se prefiere,  
sin embargo, que la concentración de revelador de color  
en la solución del amplificador se mantenga por debajo  
de 3.g/l. y preferiblemente por debajo de 1 g/l. de la  
solución del amplificador: Con las concentraciones mayo-  
res de revelador de color en la solución tales como por  
10 encima de 0,5 g/l. es deseable incorporar un antioxidan-  
te en el baño de amplificador, tal como un sulfito. En  
ciertas realizaciones en que se desean resultados sensi-  
tométricos igualados a todo lo largo de la operación,  
la concentración del revelador de color se mantiene en  
15 un nivel constante. En tal caso, se prefiere utilizar  
un agente de barrido del revelador de color en el baño  
para mantener el baño de amplificador sustancialmente  
exento de revelador de color no oxidado.

20 Con la mayoría de los reveladores de co-  
lor, se puede absorber en el material fotográfico una  
cantidad suficiente de revelador de color a fin de que  
no se produzca agotamiento del revelador durante la am-  
plificación de la imagen de color. Sin embargo, los  
cambios en la concentración del revelador de color en  
25 el amplificador pueden hacer variar el tiempo requerido

403580



en el baño de amplificador. No obstante, el problema de las variaciones en la concentración de revelador de color es mínimo cuando se emplean procedimientos continuos, tales como procedimientos de banda continua.

5 El baño de amplificador se puede hacer operar dentro de un amplio margen de temperaturas, dependiendo del efecto deseado. En general, el baño de amplificador es muy estable y se puede hacer operar a temperaturas superiores a 32°C., particularmente por encima de  
10 37°C, para reducir el tiempo de permanencia en el baño, acelerándose así el procedimiento. Los baños de amplificador de esta invención se pueden mantener durante una semana a 41°C y pueden proporcionar todavía sustancialmente las mismas propiedades de amplificación que un  
15 baño reciente.

Los baños de revelado y las soluciones de amplificador empleados en esta invención contienen preferiblemente un acelerador de copulación que es un alcohol, particularmente un alcohol aromático tal como alcohol bencílico, el cual parece que hace aumentar los rendimientos de color. Esto es particularmente cierto cuando el material fotográfico contiene copuladores dispersados en forma de soluciones en disolventes que hierven a temperatura alta, inmiscibles con el agua. Preferiblemente,  
20 25 mente, el alcohol se utiliza en los baños a una concentra-

11.7.72



403580

ción de hasta 40 g/l. y preferiblemente de 2 g a 20 g/l. Se conocen en la técnica aceleradores de copulación, por ejemplo, los alcoholes descritos en las Patentes de los EE.UU. 2.304.925 y 2.950.920.

5                    Los procedimientos de esta invención se pueden llevar a cabo en varios tipos de equipo de tratamiento. Se puede utilizar el tratamiento en bandejas manuales sencillas o en cubetas de inmersión, así como los procedimientos que se describen en la Patente de los  
10 EE.UU. 3.179.517, y procedimientos de transporte por rodillo como los descritos en la Patente de los EE.UU. 3.025.779. Preferiblemente, el procedimiento se lleva a cabo en equipo de tratamiento de transporte continuo, en especial equipo de tratamiento de transporte por banda  
15 da continua.

                  En otras realizaciones adicionales, las soluciones de tratamiento se pueden utilizar en procedimientos de transporte de imagen con el revelador y el amplificador dispuestos en cápsulas separadas que pueden romperse, por ejemplo del formato general descrito  
20 en la Patente de los EE.UU. 3.635.707.

                  Los materiales tratados por el método de la presente invención pueden ser blanqueados, fijados y lavados, pero en realizaciones preferidas se pueden omitir algunas de estas etapas.  
25

10-11-72

403580



La presente invención proporciona también un material fotográfico en color de varias capas que comprende un soporte que tiene sobre sí al menos dos unidades formadoras de imagen de color, cada una de las cuales comprende una capa de emulsión de sal de plata sensible a la luz y en la capa de emulsión o en una capa adyacente a la misma un copulador de color fotográfico dispersado en ella en forma de solución de un disolvente orgánico insoluble en agua que tiene un punto de ebullición superior a 175°C, en el cual el copulador de color se encuentra en un exceso estequiométrico de al menos 40% y preferiblemente de 70% basado en la plata revelable (como se define más adelante) en su capa de emulsión asociada.

El copulador puede estar presente en cantidades de al menos 3 veces, es decir de 3 a 30 veces, preferiblemente de 4 a 15 veces, y en especial de 4 a 10 veces, el peso de plata en su capa de sal de plata asociada.

Las capas de sal de plata que son preferiblemente capaz de emulsión de haluro de plata, contienen preferiblemente hasta 0,032 mg de plata por  $\text{cm}^2$ , es decir de 0,0011 a 0,032 mg ó de 0,0011 a 0,026 mg de plata por  $\text{cm}^2$ .

El término "plata revelable" se utiliza en

11.7.72

403580



esta descripción para indicar el haluro de plata revelable contenido en la capa en cuestión que, cuando se expone completamente y se trata durante 1 minuto a 38°C en el Revelador A del Ejemplo 1, proporcionará una cantidad dada de plata metálica que corresponde al haluro de plata revelable. Es conocida en la técnica la manera de exponer completamente una capa de sal de plata, pero esto puede hacerse, por ejemplo, por exposición a una lámpara de 3000°K, de 500 vatios, durante aproximadamente 10 segundos (siendo la exposición total en el plano de la película de  $11,3 \times 10^4$  ergios/cm<sup>2</sup>).

En una realización particularmente ventajosa, cada capa de sal de plata contiene sal de plata en una cantidad tal que, cuando se expone y se revela completamente, proporciona una densidad máxima menor de 0,4, preferiblemente menor de 0,2.

En una realización preferida, la invención proporciona un material fotográfico de varias capas que comprende unidades formadoras de imagen de color que tienen capas de emulsión de haluro de plata sensibles a la luz azul, verde y roja respectivamente, conteniendo al menos dos de dichas unidades copulador fotográfico en un exceso estequiométrico de 40%.

Si bien es deseable en general recubrir todas las unidades formadoras de imagen de color con un exceso

403580



estequiométrico del copulador, algunos materiales tales como los papeles fotográficos requieren un tamaño grande de grano de la plata y una mayor concentración de plata para el aumento de la sensibilidad a la luz  
5 de la capa de emulsión sensible al azul en comparación con las otras capas de emulsión. Puesto que las emul-  
siones de grano mayor no se revelan tan rápidamente como las emulsiones de grano más pequeño, usualmente no se-  
rá posible emplear una tal alta relación copulador/pla-  
10 ta en tal unidad sensible al azul.

Se prefiere que las capas de haluro de plata que tienen asociado con ellas un copulador de color en un exceso estequiométrico de al menos 40% se revelen con rapidez. Preferiblemente, la emulsión de ha-  
15 luro de plata revelará al menos el 50% de su plata de imagen en el 30% del tiempo que requiere el revelado de la capa hasta el 95% de la plata revelable contenida en dicha capa. En general, este requisito define la emul-  
sión, que es una emulsión de grano pequeño tal que tenga un tamaño de grano medio menor de 0,8 micras. Sin  
20 embargo, tales emulsiones se pueden recubrir conteniendo una emulsión de tamaño de grano mayor como diluyente para, por ejemplo, mejorar la facilidad de recubrimien-  
to, pero los granos de mayor tamaño no se revelan en un  
25 grado apreciable en la práctica en las condiciones de

403580

21 JUL 1972



utilización.

El criterio de susceptibilidad de revelado dado arriba define aquellas emulsiones que producirán una superficie de plata altamente catalítica en un breve período de tiempo. A continuación se da un ejemplo de un procedimiento de ensayo.

Recubrimientos de haluro de plata que contienen emulsiones cúbicas monodispersadas de bromuro de plata puro, de tamaños de grano variables, preparadas por una técnica de precipitación de doble chorro y exentas de impresionabilidad química y espectral, se aplican en forma de capa con los siguientes grados de revestimientos:

15	gelatina	0,32 mg/cm <sup>2</sup>
	plata	0,11 "
	copulador verde azulado, 5- <u>α</u> -(2,4-di- <u>terc</u> -amilfenoxi)hexanamido-2-hepta-	
	fluorobutiramidofenol	0,165 "
20	disuelto en di- <u>n</u> -butil-ftalato	0,081 "
	formalina	0,0016 "

Muestras de los recubrimientos arriba preparados se exponen en un sensitómetro, se revelan a 24°C con dos reveladores diferentes, se fijan, se lavan

403580



y se secan. La cantidad de plata revelada se determina luego por análisis de plata fluorescente a los rayos X, y el porcentaje de plata revelada en el tiempo de revelado máximo se presenta en la Tabla 2 para cada recubrimiento de emulsión. Suponiendo que esta sea la cantidad total de plata revelable, se deduce de esta cifra el porcentaje de plata revelada en cada tiempo (Tabla 3).

10

Tabla 2

Muestra	Tamaño de grano (micras)	Plata Revelable, %	
		Revelador 9A $\equiv$	Revelador 9B $\equiv$
1	0,2	88%	85%
2	0,3	71%	70%
3	0,6	98%	90%
4	0,7	89%	80%
5	0,84	92%	85%

15

20

403580



Tabla 3

Porcentaje de Plata Revelada en % de los granos Revelables

Mues- tra	Minutos a 24°C de Revela- dor 9A				Minutos a 24°C de Reve- lador 9B					
	2	4	8	16	0,5	1	3	6	12	
5	1	85%	83%	91%	100%	34%	58%	88%	94%	100%
	2	76%	86%	98%	100%	36%	50%	79%	92%	100%
	3	59%	94%	96%	100%	11%	27%	77%	88%	100%
	4	41%	85%	95%	100%	6%	13%	50%	90%	100%
10	5	28%	73%	94%	100%	12%	17%	34%	82%	100%

≡ El Revelador 9A es:

	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	2,0	g/l
15	sesquisulfato de 4-amino-3-metil-N-etil-β - (metano-sulfonamido)etilanolina hidratado	4,0	g/l
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	40,0	g/l
	NaHCO <sub>3</sub>	3,7	g/l
	NaBr	0,050	g/l
	pH 10,2 a 24°C		

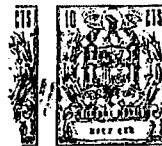
20

≡ El Revelador 9B es:

	EDTA.4Na	1,0	g/l
	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	2,0	g/l
	sulfato de hidroxilamina	2,0	g/l
25	NaCl	0,5	g/l

11.7.72

403580



	NaBr	0,5 g/l
	alcohol benecílico	5,0 g/l
	di- <u>p</u> -tolueno-sulfonato de 4-amino-N-etil- -N-(2-metoxietil)- <u>m</u> -toluidina	5,0 g/l
5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (anhidro)	30,0 g/l
	pH 10,1 a 24°C.	

10 La capa de sal de plata puede contener menos de 6% en moles, preferiblemente menos de 3% en moles, de yoduro de plata. Si bien se pueden tratar emulsiones de alto contenido de yoduro en soluciones de amplificación recientes con resultados satisfactorios, se prefiere tener un contenido de yoduro menor de 3% en moles y más preferiblemente menor de 0,25% en moles para impedir la acumulación de iones yoduro en las solu-  
15 ciones de amplificación y/o revelado.

20 En ciertas realizaciones, puede ser deseable utilizar emulsiones de haluro de plata en las que los granos tengan un alto porcentaje de yoduro de plata en el núcleo de una estructura envolvente del núcleo tal como se describe en la Patente de los EE. UU. 3.505.068. Emulsiones de haluro de plata de este tipo se pueden utilizar efectivamente en aquellos procedimientos en los que la acumulación de iones yoduro sea inde-  
25 seable en tanto que la envolvente de la emulsión contiene

11.7.72

403580



5 bajas concentraciones de yoduro como se ha especificado arriba. Sin embargo, en ciertas realizaciones preferidas, la totalidad de la emulsión de haluro de plata contenida en la capa que proporciona la imagen de color tiene la constitución de haluro que se ha definido arriba.

10 Las emulsiones de haluro de plata utilizadas en esta invención pueden comprender cristales de cloruro de plata, bromuro de plata, bromoyoduro de plata, clorobromuro de plata, cloroyoduro de plata, clorobromoyoduro de plata, o mezclas de los mismos. Pueden ser emulsiones de grano grueso o de grano fino preparadas por cualquiera de las técnicas bien conocidas, p.ej., emulsiones de chorro único tales como las descritas en el trabajo de Trivelli y Smith, The Photographic Journal ("Revista de Fotografía"), vol. LXXIX, mayo de 1939 (pags. 330-338), emulsiones de chorro doble tales como emulsiones Lippmann, emulsiones amoniacaes, emulsiones maduradas con tiocianato o tioéter tales como las descritas en las Patentes de los EE.UU. números 2.222.264, 3.320.069 y 3.271.157. Se pueden utilizar emulsiones de imagen superficial o emulsiones de imagen interna y, si se desea, pueden utilizarse mezclas de emulsiones de imagen superficial y de imagen interna.

25 Las emulsiones pueden ser emulsiones de grano regular

403580



21 III-4072

5 tales como el tipo descrito en el trabajo de Klein y Moisar, J. Phot. Sci., vol. 12, Núm. 5, sept./oct. de 1964, págs. 242-251. Se pueden emplear emulsiones de tipo negativo o emulsiones positivas directas. Prefe-  
5 riblemente, las emulsiones son emulsiones de haluro de plata negativas, de tipo de revelado exterior.

10 En general, cada una de las unidades formadoras de imagen de color del material fotográfico contiene una sal de plata sensible a la luz que es pre-  
feriblemente un haluro de plata. En una realización preferida, al menos dos de las unidades formadoras de  
15 imagen de color comprenden una sal de plata en una con-  
centración de hasta 0,032 mg de plata por  $\text{cm}^2$ . No obs-  
tante, si bien el haluro de plata revelable está pre-  
15 sente preferiblemente en concentraciones basadas en  
plata menores de  $0,032 \text{ mg/cm}^2$ , es posible recubrir con  
emulsiones mezcladas en revestimientos mayores mayor  
dentro de esta realización, con tal que no se revelen  
20 más de  $0,032 \text{ mg/cm}^2$  de plata; por ejemplo, tales emul-  
siones pueden contener granos de haluro de plata que  
son relativamente insensibles a la luz o pueden conte-  
ner retardadores del revelado, tales como con copulado-  
res que ponen en libertad el inhibidor de revelado, y  
25 proporcionar todavía un material fotográfico que se pue-  
da utilizar en los diversos procedimientos de la presen-

11.7.72

403580



te invención. En algunos casos, son deseables emulsio-  
nes que contengan granos relativamente insensibles a la  
luz o inhibidores de revelado que hagan posible la ob-  
tención de un revestimiento de recubrimiento más uni-  
5 forme con equipo de recubrimiento menos preciso, así  
como por otras razones. Los materiales fotográficos  
preferidos de esta invención contienen al menos dos uni-  
dades de capa que proporcionan color, cada una de las  
cuales contiene una emulsión de haluro de plata, defi-  
10 nida en términos de "revestimiento efectivo" y suscer-  
tibilidad de revelado, como una que, cuando se expone  
completamente y se trata durante un minuto a 38°C en  
el Revelador A que se describe en el Ejemplo 1, propor-  
cionará menos de 0,032 mg de plata metálica por cm<sup>2</sup> y  
15 preferiblemente menos de 0,016 mg/cm<sup>2</sup>. En la mayoría de  
los casos, la cantidad de plata revelable como haluro  
de plata en el material fotográfico no expuesto que no  
se ha revelado será muy similar a la cantidad de plata  
total presente como haluro de plata.

20 Las capas de sal de plata pueden conte-  
ner un agente anti-velado de azol o azina exento de io-  
nes yoduro o grupos mercapto, preferiblemente en canti-  
dades de 20 mg a 2 g por mol de plata.

11.7.72

403580



Las sales de plata sensibles a la luz se aplican por recubrimiento generalmente en la misma capa con el copulador de color fotográfico. Sin embargo, se pueden aplicar en capas contiguas separadas con tal que el copulador esté asociado eficazmente con la capa de emulsión de haluro de plata respectiva, para hacer posible que tengan lugar inmediatamente las reacciones de formación de color, antes de que se puedan difundir cantidades sustanciales de productos de la reacción de oxidación del revelador de color a las unidades de capas productoras de color adyacentes.

Tal como se utiliza en esta memoria, el término "copulador de color fotográfico" incluye cualquier compuesto que reaccione (es decir, que se copule o una) con los productos de oxidación del agente de revelado del tipo de las aminas aromáticas primarias en el revelado fotográfico para formar un color, y no sea difusible en un aglutinante coloidal hidrófilo (p.ej. gelatina). Los copuladores pueden formar colores difusibles o no difusibles. Ejemplos de copuladores de color incluyen copuladores fenólicos, de 5-pirazolona y cetometilénicos de cadena abierta. Copuladores de color específicos, azul-verdosos, magentas y amarillos que se pueden emplear en la práctica de esta invención se describen en la Patente de los EE. UU. Núm. 3.046.129, desde

403580



la columna 15, línea 45, hasta la columna 18, línea 51.  
Los copuladores de color se pueden incorporar en los  
presentes materiales utilizando los disolventes y las  
técnicas descritos en las Patentes de los EE.UU.

5 2.322.027 y 2.801.171. Las relaciones en peso más úti-  
les de copulador de color a disolvente para el copula-  
dor están comprendidas entre 1:3 y 1:0,1. Son parti-  
cularmente útiles en la práctica de esta invención los  
copuladores de color no difusibles que forman colores  
10 no difusibles.

El disolvente del copulador puede ser  
fosfato de tri-o-cresilo, ftalato de di-n-butilo, die-  
til-lauramida, 2,4-diarilfenol y estabilizadores de co-  
lor líquidos como se describe en un artículo titulado  
15 "Improved Photographic Dye Image Stabilizer-Solvent"  
(Estabilizador-Disolvente Mejorado de Imagen de foto-  
gráfica de color), Product Licensing Index vol. 83,  
págs. 26-29, Marzo de 1971. La presencia en los ma-  
teriales fotográficos de tales disolventes del copula-  
20 dor parece favorecer la imbibición del revelador de co-  
lor en aquellos procedimientos en los que se lleva des-  
de un baño de revelador al baño de amplificador.

El término "no difusible" utilizado en  
esta descripción, tal como se aplica a los copuladores  
25 y productos derivados de los copuladores, tiene el sig-

11.7.72

403580



nificado que se da corrientemente a dicho término en la  
fotografía en color, y denota aquellos materiales que,  
para todos los fines prácticos, no emigran o viajan a  
través de las capas de colbide hidrófilo fotográficas,  
5 tales como gelatina, en particular durante el tratamiento  
to en soluciones acuosas alcalinas.

En ciertas realizaciones preferidas, las  
unidades formadoras de imagen de color son capas conti-  
nuas que están aisladas eficazmente unas de otras por  
10 capas barrera, capas separadoras, capas que contienen  
agentes de barrido para el revelador oxidado, y simila-  
res, con el fin de impedir cualquier contaminación de  
color sustancialmente entre ellas. No obstante, las uni  
dades de capa pueden ser capas discontinuas que comprenden  
15 paquetes mixtos que estén aislados eficazmente unos de  
otros, como se describen en la Patente de los EE.UU.  
2.698.794.

Los materiales fotográficos de esta inven-  
ción, como se ha indicado previamente, contienen al me-  
20 nos dos unidades formadoras de imagen de color que contie-  
nen una sal de plata sensible a la luz que tiene asociado  
con ella un exceso estequiométrico de copulador de al me-  
nos 40% y preferiblemente de al menos 70%. La equivalen-  
cia de los copuladores de color es conocida en la técnica  
25 por ejemplo, un copulador de 4equivalentes requiere también

11.7.72

403580



4 moles de revelador de color oxidado, el cual a su vez requiere el revelado de 4 moles de plata, para producir 1 mol de colorante. Así pues, para una reacción estequiométrica con haluro de plata, 1 peso equivalente de este copulador será 0,25 moles. En una realización su-  
5 mamente preferida, está presente en las unidades formadoras de imagen de color al menos un exceso de 110% del copulador. Ventajosamente, el copulador está presente en una cantidad suficiente para dar una densidad de al  
10 menos 1,7 y preferiblemente al menos 2,0. Preferiblemente, la diferencia entre la densidad máxima y la densidad mínima (que puede comprender plata sin blanquear) es al menos de 0,6, y particularmente de al menos 1,0.

Se comprenderá que la densidad del color  
15 puede variar con el agente de revelado en color empleado, y de acuerdo con ello, se puede ajustar la cantidad de copulador para proporcionar la densidad deseada.

Ventajosamente, en un material de varias capas, los copuladores de color fotográficos utilizados  
20 se seleccionan de tal manera que puedan dar una imagen de color neutro satisfactoria. Preferiblemente, el color azul-verdoso formado tiene su máxima absorción entre aproximadamente 600 y 680 nm, el color magenta tiene su máxima absorción entre aproximadamente 500 y 580 nm, y el  
25 color amarillo tiene su máxima absorción entre aproxima-

177.72

403580



damente 400 y 480 nm.

Los materiales fotográficos de esta invención contienen preferiblemente diversos aditivos para obtener las características de revelado y las propiedades de imagen deseadas. Dado que se utiliza como catalizador plata revelada, es deseable utilizar aditivos que no se adsorban fuertemente a la superficie de la plata, puesto que en tal caso se reduciría sustancialmente la superficie disponible. Por consiguiente, es deseable evitar la utilización de cantidades sustanciales de compuestos que contengan iones yoduro o grupos mercapto, especialmente aquellos que tienen un elevado calor de adsorción, por ejemplo, fenilmercaptotetrazol y yoduros de metales alcalinos que forman sales de plata más insolubles en agua que el bromuro de plata.

Las capas de los materiales fotográficos de esta invención pueden contener endurecedores, plastificantes, lubricantes, agentes tensioactivos, agentes abrillantadores y otros aditivos tales como los que se proporcionan en la técnica fotográfica, con tal que estos compuestos no afecten sustancialmente de manera perjudicial a los elementos que se proporcionan en la descripción de esta invención.

Las capas sensibles a la luz pueden contener agentes anti-velado y preferiblemente se utilizan

403580



sólo aquellos agentes anti-velado que no se adsorben fuertemente a la plata revelada. Los agentes anti-velado que se pueden utilizar incluyen compuestos orgánicos heterocíclicos tales como tetrazoles, azoindenos y triazoles que  
5 estén exentos de grupos mercapto o iones yoduro. Ejemplos de agentes anti-velado específicos incluyen metil-benzotriazol, benzotriazol, bromuro de 3-metil-1,3-benzotiazolio, 5-nitrobencimidazol y decametileno-bis(bromuro de benzotiazolio). Otros agentes útiles de anti-velado incluyen  
10 nitrón, nitroindazoles, y agentes anti-velado mencionados en las Patentes Francesas 2.084.802 y 2.091.544, en las Patentes de los EE.UU. 2.131.038, 2.694.716, 2.886.437, 2.444.605, y 3.287.135, así como en la Patente Británica 623.448. Los agentes anti-velado se pueden incorporar en  
15 la emulsión de haluro de plata en una proporción comprendida entre 20 mg y 2 g/mol de plata.

Las sales de plata sensibles a la luz y los copuladores de color fotográficos se pueden dispersar en coloides, que pueden emplearse aisladamente o en combinación. Materiales hidrófilos adecuados incluyen tanto sustancias que existen en estado natural tales como proteínas, por ejemplo, gelatina, derivados de gelatina, derivados de celulosa, polisacáridos tales como dextrana y goma arábica y sustancias polímeras sintéticas tales como compuestos de  
20 polivinilo solubles en agua como la poli(N-vinilpirrolidona)  
25

403580



y polímeros de acrilamida.

Las capas de emulsión fotográfica y otras capas de los presentes materiales fotográficos pueden contener también, aisladamente o en combinación con coloides hidrófilos permeables al agua, otros compuestos  
5 polímeros sintéticos tales como compuestos de polivinilo dispersados, p.ej., en forma de látex, y particularmente aquéllos que hacen aumentar la estabilidad dimensional de los materiales fotográficos.

Los coloides hidrofílicos empleados en esta invención son sumamente útiles para grados de revestimientos de al menos 0,11 miligramos por  $\text{cm}^2$ , por ejemplo desde 0,11 a 0,44 miligramos por  $\text{cm}^2$ .

El soporte puede ser cualquier soporte fotográfico y puede ser transparente u opaco y reflectante.

Esta invención puede utilizarse con materiales diseñados para procedimientos de transferencia de imagen en color tales como los descritos en las Patentes de los EE.UU. 3.087.817, 3.185.567, 2.983.606,  
20 3.253.915, 3.227.550, 3.227.551, 3.227.552, 3.415.644, 3.415.645 y 3.415.646; y procedimientos de transferencia por imbibición como se describe en la Patente de los EE.UU. 2.882.156. Cuando se utilizan en el material copuladores dissociables con una molécula de colorante preformada o copuladores de liberación rédox, al menos dos  
25

403580



de las unidades que proporcionan la imagen de color comprenden como mínimo un exceso estequiométrico del 40% de dicho copulador basado en la plata existente en dicha capa.

5

Un material fotográfico particularmente útil de acuerdo con la presente invención comprende un soporte sobre el que se han recubierto en el orden que se indica:

10

(a) Una capa de emulsión de gelatina-haluro de plata sensible al azul que tiene asociado con ella un copulador de color amarillo;

15

(b) una capa de emulsión de gelatina-haluro de plata sensible al verde recubierta en un grado de recubrimiento menor de 0,016 mg de plata revelable por  $\text{cm}^2$ , que tiene asociado con ella un copulador de color magenta al menos en un exceso estequiométrico del 40% basado en la plata revelable;

20

(c) una capa de emulsión de gelatina-haluro de plata fotográfica sensible al rojo recubierta en un grado de recubrimiento menor de 0,016 mg de plata revelable por  $\text{cm}^2$ , que tiene asociado con

25

11.7.72

403580



5

ella un copulador de color azul-verdoso al menos en un exceso estequiométrico del 40% basado en la plata revelable, siendo el significado del término "plata revelable" como se ha definido anteriormente en esta descripción.

10

Tal material fotográfico se ilustra en corte transversal esquemático en la Figura 5 de los dibujos adjuntos. Además de las unidades formadoras de imagen de color arriba mencionadas existe una capa adicional sobre la unidad que proporciona el color azul-verdoso, y capas separadoras entre las unidades formadoras de color.

15

La invención se ilustra por los ejemplos siguientes, en los cuales se hace referencia a figuras de los dibujos adjuntos en las que se ilustran ciertos resultados.

#### Ejemplo 1

20

Se prepara un material fotográfico aplicando como recubrimiento las capas siguientes, ordenadamente, sobre un soporte de papel:

25

1) una capa que contiene una emulsión de AgClBr sensible al azul con 0,017 mg de Ag/cm<sup>2</sup>, gelatina con 0,165 mg/cm<sup>2</sup> y un copulador de 2 equivalentes, copulador formador de color amarillo la  $\alpha$ -pivalil-2-cloro-4-(4-benciloxifenil-

403580

21 JUN



- sulfonil)fenoxi-5- $\alpha$ -(2,4-di-terc-amilfenoxi)buti-  
ramido] acetanilida, con 0,081 mg/cm<sup>2</sup> disuelta en  
disolvente para el copulador constituido por ftala-  
to de di-n-butilo a 0,021 mg/cm<sup>2</sup>;
- 5 2) una capa intermedia de gelatina con 0,088 mg/cm<sup>2</sup>;
- 3) una capa que contiene una emulsión de AgClBr  
sensible al verde con 0,011 mg. de Ag/cm<sup>2</sup>, gelati-  
na con 0,066 mg/cm<sup>2</sup> y un copulador de color magen-  
ta de 4 equivalentes, copulador formador de color  
10 magenta la 1-(2,4,6-triclorofenil)-3- $\beta$ -5- $\alpha$ -(3-  
-terc-butil-4-hidroxifenoxi)tetradecanoamido]-2-  
-cloroanilino]-5-pirazolona, con 0,026 mg/cm<sup>2</sup>, di-  
suelta en disolvente para el copulador, fosfato de  
tricresilo con 0,013 mg/cm<sup>2</sup>;
- 15 4) una capa intermedia de gelatina que contiene 0,024  
mg de gelatina/cm<sup>2</sup>;
- 5) una capa que contiene una capa de AgClBr sensi-  
ble al rojo con 0,0064 mg de Ag/cm<sup>2</sup>, gelatina con  
0,069 mg/cm<sup>2</sup> y un copulador azul-verdoso de 2 equi-  
20 valentes, copulador formador de color azul-verdoso  
el 2- $\alpha$ -(2,4-di-terc-amilfenoxi)butiramido]-4,6-  
dicloro-5-metilfenol, con 0,037 mg/cm<sup>2</sup>, disuelto en  
disolvente para el copulador, ftalato de di-n-butilo,  
con 0,017 mg/cm<sup>2</sup>;
- 25 6) una sobrecapa de gelatina a 0,086 mg/cm<sup>2</sup> de gelatina.

403580



Se exponen sensitométricamente muestras del recubrimiento a un objeto de ensayo de densidad graduada y se tratan luego a una temperatura de 32°C en la secuencia siguiente:

	<u>Ensayo 1A (Testigo)</u>	<u>Ensayo 1B</u>
5		
	revelado de color	3,5 min.
	amplificación	---
	blanqueo-fijación	1,5 min.
10	lavado	2 min.
	estabilización	1 min.
	secado	

Los baños del tratamiento tenían las composiciones siguientes:

	<u>Revelador de Color A</u>	
	Alcohol bencílico	10 ml.
	K <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	2 g.
	KBr	0,4 g.
20	sulfato de hidroxilamina	2 g.
	di- <u>para</u> -tolueno-sulfonato de 4-amino-N-etil- -N-(2-metoxietil)- <u>m</u> -toluidine	5 g.
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30 g.
	Na <sub>4</sub> EDTA <sup>¶</sup>	5 g.
	agua, hasta 1 litro	
25	pH, 10,1 a 24°C.	

¶ EDTA significa ácido etilendiaminotetraacético.

403580



Amplificador

5       $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$       10 g.  
KBr      2 g.  
agua, hasta 1 litro.

Blanqueador-Fijador

10       $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$       92,5 g.  
 $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{EDTA})]$       50,6 g.  
EDTA      2,9 g.  
 $\text{Na}_2\text{SO}_3$       12,0 g.  
agua, hasta 1 litro  
pH, 6,8 a 27°C.

15

Estabilizador

20      ácido cítrico      6,15 g.  
ácido acético      13,1 g.  
ácido benzoico      0,34 g.  
KOH      5,97 g.  
agua, hasta 1 litro  
pH, 3,60 a 27°C.

25

11.7.72

403580



5 El ensayo 1A se lleva a cabo en el tiempo óptimo de revelado para producir  $D_{\text{máx}}$  con los colores azul-verdoso y magenta. Si bien esta cantidad de plata revelada es más que la necesaria para el procedimiento de amplificación del ensayo B, el tiempo de revelado se mantiene constante para mostrar que la etapa de amplificación generará color adicional sobre el proporcionado en la etapa de revelado sin aumento alguno en la  $D_{\text{mín}}$ .

10 Las curvas H y D de los materiales de los Ensayos 1A y 1B se reproducen en la Fig. 1. La densidad de los colores producidos en las capas sensibles al rojo, al azul y al verde se registra en forma de líneas de trazos para el Ensayo 1A y de líneas continuas para el ensayo 1B.

15 En el procedimiento antes indicado, se lleva hasta el baño de amplificador una cantidad suficiente de revelador de color para producir la densidad de color deseada. Si se desea más densidad, se puede añadir más revelador de color al baño de amplificador, o bien se pueden utilizar tiempos más largos en el baño de amplificador. El KBr contenido en el amplificador antes indicado parece reprimir el revelado lo suficiente para permitir la amplificación por la luz ambiente.

20 Ejemplo 2.

25 Se repite el procedimiento del Ensayo 1B

11.7.72

403580



5 del Ejemplo 1, excepto que se incluye un período de la  
vado de 1 minuto entre las etapas de revelado de color  
y amplificación. No se produce pérdida apreciable alguna  
en la densidad de imagen, lo cual indica que este revela  
dor de color está embebido en el recubrimiento en canti-  
dad suficiente para proporcionar una formación de co-  
lor adicional en el baño de amplificación.

Ejemplo 3

10 Muestras adicionales preparadas y expues-  
tas como se ha descrito en el Ejemplo 1 se tratan por  
el procedimiento del Ensayo 1B, excepto que el tiempo de  
revelado es de 15 segundos y la etapa de amplificación se  
15 lleva a cabo durante 1, 2 y 3 minutos en ensayos separa-  
dos.

En la Fig. 2, se muestran curvas H y B  
separadas para cada capa igualadas a sensibilidades de  
umbral comunes. Los resultados indican que se puede con-  
seguir una imagen de color con una cantidad limitada de  
20 plata de imagen catalítica revelada inicialmente si se  
prolonga el tiempo de permanencia del material fotográ-  
fico en el baño de amplificador. Se observa también en  
una operación de tratamiento separada que la combinación  
de 2 minutos de revelado en color y 3 minutos de ampli-  
25 ficación no conduce a una mayor densidad de color de ima  
gen que una combinación de 1 minuto de revelado en color



y 3 minutos de amplificación. Sin embargo, la velocidad (sensibilidad de la película) y el velado aumentan con tiempos de revelado prolongados.

5 Se observa que, controlando el tiempo en el baño de amplificador, se pueden producir ahora imágenes en color de contraste variable y velocidad (sensibilidad) de umbral constante, con uno solo y el mismo material de impresión por reflexión. Tal control de contraste se puede alcanzar en los procedimientos fotográficos convencionales sólo con grandes dificultades. Este aspecto de la presente invención se ilustra en parte en la Fig. 2. Sin embargo, con objeto de conseguir un mejor equilibrio de color con el material fotográfico, es evidente que son deseables tiempos de revelado inicial más largos con el fin de obtener más plata en la capa sensible al azul. Este tiempo de revelado más largo se demuestra en el ejemplo siguiente.

10

15

#### Ejemplo 4

20 El material expuesto a modo de imagen del Ejemplo 1 se trata de acuerdo con los procedimientos indicados a continuación con el fin de conseguir una mejor susceptibilidad de revelado de la capa sensible al azul:

25

403580

21 JUN



		<u>Minutos a 38°C</u>	
		<u>Ensayo 4A</u>	<u>Ensayo 4B</u>
	revelado	1	1
	amplificación	0	3
5	blanqueo-fijación	1,5	1,5
	lavado	2	2
	estabilización	1	1

Los baños de revelado, blanqueo-fijación y estabilización son los mismos del Ejemplo 1, y el baño de amplificación está constituido como sigue:

	alcohol bencílico	15 ml/l.
	K <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	2 g/l.
	KBr	2 g/l.
15	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10 g/l.
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30 g/l.
	Na <sub>4</sub> EDTA	5 g/l.
	pH, 10,1 a 24°C.	

Los resultados se muestran en la Fig. 3 en una curva H y D donde las líneas continuas representan el Ensayo 4B y las líneas de trazos representan los resultados del Ensayo 4A. La capa sensible al azul ha producido al parecer más plata catalítica de la que se muestra en el Ejemplo 3, y como resultado de ello da lu-

403580



gar a una producción mejorada de color igualado en el baño de amplificación. Este amplificador está diseñado para proporcionar un alto contraste y baja sensibilidad a los efectos de acumulación. Esto incluye

5 arrastre de la solución reveladora de color y acumulación subsiguiente de amoníaco en el amplificador. Se obtienen resultados similares con concentraciones de 5-metilbenzotriazol de aproximadamente 0,3 g/l. El

10 5-metilbenzotriazol impide el revelado y el aumento del velado, estabilizando así la respuesta al procedimiento global.

#### Ejemplo 5

Se lleva a cabo una repetición de los procedimientos del Ensayo 4B del Ejemplo 4 en la que

15 el  $\left[ \text{Co}(\text{NH}_3)_6 \right] \text{Cl}_3$  se reemplaza con cantidades respectivamente equimolares de:  $\left[ \text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{H}_2\text{O} \right] \text{Cl}_3$ ,  $\left[ \text{Co}(\text{en})_2(\text{dien}) \right] \text{Cl}_2 \cdot \text{HCl}$ ,  $\left[ \text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O}) \right] (\text{ClO}_4)_3$ ,  $\left[ \text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3 \right]$ ,  $\left[ \text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3) \right] \text{NO}_3$ ,

20  $\text{trans-} \left[ \text{Co}(\text{en})_2(\text{Cl})_2 \right] \text{Cl} \cdot \text{HCl}$ ,  $\text{trans-} \left[ \text{Co}(\text{en})_2(\text{N}_3)(\text{NO}_2) \right] \text{S}_2\text{O}_6$ ,  $\left[ \text{Co}(\text{trien})(\text{NO}_2)_2 \right] \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{cis-} \left[ \text{Co}(\text{trien})(\text{Cl})_2 \right] \text{Cl}$ ,  $\left[ \text{Co}(\text{en})_2(\text{N}_3)_2 \right] \text{NO}_3$ ,  $\left[ \text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2 \right] (\text{ClO}_4)_3$ ,  $\left[ \text{Co}(\text{trien})(\text{N}_3)_2 \right] \text{NO}_2$ ,  $\left[ \text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2 \right] \text{Cl}_3$ ,  $\left[ \text{Co}(\text{tn})_3 \right] \text{Cl}_3$ ,  $\left[ \text{Co}(\text{tn})_2(\text{en}) \right] \text{Cl}_3$ , y  $\left[ \text{Co}(\text{tn})(\text{en})_2 \right] \text{Cl}_3$ .

25 Con cada uno de los complejos metálicos

403580



del cobalto se obtiene una imagen de color útil, aunque algo menos densa.

Ejemplo 6

5 Se prepara un material fotográfico y se expone a modo de imagen como se ha descrito en el Ejemplo 1, tratándolo después como sigue:

	Ensayo 6A	Ensayo 6B	Ensayo 6C
	<u>a 41°C</u>	<u>a 41°C</u>	<u>a 49°C</u>
10 revelado	1 min.	1 min.	25 seg.
amplificación	2 min.	0 min.	45 seg.
blanqueo-fijación	1 min.	1 min.	30 seg.
lavado	1,5 min.	1,5 min.	45 seg.
	<u>5,5 min.</u>		<u>2 min.</u>
15			25 seg.

El revelador es como sigue:

	alcohol bencílico	15 ml/l
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30 g/l
20	KBr	0,5 g/l
	K <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	4,0 g/l
	sulfato de hidroxilamina	2 g/l
	di- <u>para</u> -tolueno-sulfonato de 4-amino-	
	-N- <u>etil</u> -N-(2-metoxietil)- <u>m</u> -toluidina	7,5 g/l
25	ácido diamino-propanol-tetraacético	3,0 g/l
	pH, 10,08 a 24°C.	

11.7.72

403580



El amplificador tiene la composición siguiente:

	alcohol bencílico	15 ml/l
	$K_2SO_3$	2 g/l
	KBr	5 g/l
5	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	10 g/l
	$K_2CO_3$	7,5 g/l
	ácido diamino-propanol-tetraacético	10,0 g/l
	5-metilbenzotriazol	0,3 g/l
	pH, 10,1 a 24°C.	

10

El baño de blanqueo-fijación es como sigue:

	tiosulfato amónico al 60%	150 ml
	$Na_2SO_3$	15 g/l
	ácido diamino-propanol-tetraacético	3 g/l
15	ácido acético glacial	20 ml
	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	3 g/l
	agua, hasta 1 litro	
	pH, 4,5 a 24°C.	

20

El material tratado en el ensayo 6A a 41°C produce un registro de imagen satisfactorio con una curva sensitométrica H y B tal como se muestra en líneas continuas en la Fig. 4. La curva H y B en la que no se utiliza amplificación alguna se muestra en la Fig. 4 mediante líneas de trazos. Es evidente que

25

403580



5 se puede obtener una producción satisfactoria de color  
igualado continuando la amplificación de la plata ca-  
talítica en cada capa respectiva. Así, es posible au-  
mentar el contraste y la  $D_{\text{máx}}$  de color controlando el  
revelado y la amplificación.

10 La solución de revelado y la solución  
de amplificador se mantienen a 41°C durante períodos  
prolongados de tiempo con tratamiento periódico de ma-  
teriales similares. Transcurridos 7 días, no se apre-  
cian en absoluto cambios aparentes en los materiales  
tratados producidos por este sistema.

15 En el baño de amplificación anterior,  
se utiliza una combinación de un retardador de revela-  
do inorgánico, KBr, y un retardador de revelado orgá-  
nico, 5-metilbenzotriazol, para reprimir el revelado  
adicional y el velado. Si se comparan las Figs. 3  
y 4, se deduce evidentemente que los niveles de velado  
se reducen por la combinación de los retardadores de  
revelado.

20 Los materiales tratados en el Ensayo 60  
producen una curva sensitométrica muy similar a la del  
Ensayo 6A, pero el tiempo de tratamiento total se re-  
duce considerablemente.

25 En este ejemplo, el baño de blanqueo-fi-  
jación se mantiene preferiblemente con un nivel de sal

403580



5 metálica de cobalto de aproximadamente 2 a 6 g/l. Esto puede conseguirse por adición o arrastre desde el baño de amplificador. Cuando están presentes 10 g/l. en el baño de amplificador, se arrastra aparentemente una cantidad de sal de cobalto a la solución de blanqueo-fijación suficiente para mantener el nivel aproximadamente en 3 g/l. con la mayoría de los materiales fotográficos de varios colores.

10 Ejemplo 7

Un material fotográfico preparado y expuesto a modo de imagen como se ha descrito en el Ejemplo 1 se trata en un procedimiento continuo como sigue:

	revelador	1 min.
15	amplificador	1,5 min.
	blanqueo-fijación	1 min.
	lavado	1,5 min.

20 El amplificador, el blanqueo-fijación y el lavado son iguales que en el Ejemplo 6. El revelador se modifica en cada ensayo de tal manera que su composición sea la siguiente:

403580



21

JUL 21 1974

	<u>Ensayo A</u>	<u>Ensayo B</u>	<u>Ensayo C</u>	<u>Ensayo D</u>
alcohol bencílico	15 g/l.	igual	igual	igual
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30 g/l.	igual	igual	igual
KBr	0,5 g/l.	igual	igual	igual
5 sulfato de hidroxilamina	2,0 g/l.	igual	igual	igual
ácido diamino-propanol- -tetraacético	3,0 g/l.	igual	igual	igual
di-para-tolueno-sulfona to de 4-amino-N-etil-N- -(2-metoxietil)- <u>m</u> -tolui dina	2,5 g/l.	7,5 g/l.	5,0 g/l.	2,5 g/l.
10 l-fenil-4,4-di-metil-3- -pirazolidona	0	0	25 mg/l	100 mg/l.

El material revelado en el Ensayo A con can-  
 tidades bajas de revelador de color produce una baja den-  
 sidad de color amarillo, pero una densidad de color azul-  
 15 verdoso de 2,3 y una densidad de color magenta de aproxi-  
 madamente 1,9. Los ensayos B, C y D producen todos ellos  
 densidades de color en el material de color amarillo, azul-  
 verdoso y magenta de aproximadamente 2,0-2,4. Así, a medi-  
 da que se añade más revelador de blanco y negro a la solu-  
 20 ción de revelado, se puede reducir la concentración del  
 agente de revelado en color y puede conseguirse todavía  
 una alta densidad de color en el baño de amplificación.

La utilización de menores concentraciones  
 25 de revelador de color en el baño de revelador favorece la

11.7.72

403580



prevención de la acumulación del agente de revelado en color en el baño de amplificador, aminorando así los problemas asociados con tal acumulación.

5

Ejemplo 8

10

La correlación entre la susceptibilidad de revelado de la capa de emulsión y los resultados producidos en un sistema de amplificación se hace evidente a partir de un análisis de los valores de susceptibilidad de revelado de 2 emulsiones diferentes utilizadas en capas separadas del material del Ejemplo 1.

15

A) La emulsión de la capa sensibilizada al rojo y la emulsión de la capa sensible al azul, las cuales se preparan de acuerdo con la Solicitud de Patente de los EE.UU., Núm. de Serie 21.467, presentada el 20 de marzo de 1971 por Evans (Patente de Bélgica 764.356, expedida el 14 de mayo de 1971), se examinan en lo que se refiere a sus características de revelado.

20

Las emulsiones están constituidas por las siguientes capas:

11.7.72

403580



Muestra 1

emulsión de AgX (0,2  $\mu$ , 15/85 ClBr) 0,055 mg de Ag/cm<sup>2</sup>  
gelatina 0,275 mg/cm<sup>2</sup>

5 copulador formador de color azul-  
verdoso, 2- $\alpha$ -(2,4-di-terc-amil-  
fenoxi)butiramido  $\gamma$ -4,6-dicloro-5-  
-metilfenol (1:0,5, con ftalato de  
di-n-butilo) 0,054 mg/cm<sup>2</sup>

10

Muestra 2

emulsión de AgX (1,2  $\mu$ , 12/88 Cl/Br) 0,055 mg/ de Ag/cm<sup>2</sup>  
gelatina 0,275 mg/cm<sup>2</sup>

15 copulador amarillo,  $\alpha$ - $\gamma$  4-(4-ben-  
ciloxfenilsulfonil)-fenoxi  $\gamma$ - $\alpha$ -pi-  
valil-2-cloro-5- $\gamma$ -(2,4-di-terc-  
-amilfenoxi)butiramido  $\gamma$ -acetanili-  
da (1:0,1, en ftalato de di-n-butilo) 0,100 mg/cm<sup>2</sup>

20 Los recubrimientos antes preparados se exponen luego y  
se revelan durante diversos períodos de tiempo a 29°C  
en el Revelador C identificado más adelante. Se efectúan  
medidas de la susceptibilidad de revelado de acuerdo con  
el procedimiento descrito anteriormente en esta Memoria,  
25 con los siguientes resultados:

11.7.72

403580



% de Plata Revelada Como % de los Granos Revelados

Muestra	Emulsión	Minutos de Tiempo de Revelado					
		1	2	3	4	5	6
1	0,2 $\mu$ , 15/85 Cl/Br	68%	75%	82%	87%	98%	100%
5	2 1,2 $\mu$ , 12/88 Cl/Br	-	45%	82%	91%	100%	100%

El Revelador C está constituido por:

	agua	800	ml
	ácido diamino-propanol-tetraacético	2,75	g/l
	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1,60	g/l
10	NaBr	0,29	g/l
	NaCl	0,60	g/l
	alcohol bencílico	13,5	g/l
	sulfato de hidroxilamina	3,40	g/l
15	sesquisulfato de 4-amino-3-metil-N- -etil-N- $\beta$ -(metanosulfonamido)etila- nilina, hidrato	4,3	g/l
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	20,4	g/l
	KOH	20	g/l
	agua, hasta 1 litro		
20	pH, 10,1 a 24°C.		

B) El material fotográfico de tres colores del Ejemplo 1 contiene las emulsiones del haluro de plata de la Muestra 1 en la capa sensible al rojo y en la capa sensible al verde, y la emulsión de haluro de plata de la Muestra 2 en la capa sensible al azul.

403580



Las concentraciones de haluro de plata y las concentraciones de todos los ingredientes son como se ha especificado en el Ejemplo 1.

5 Los materiales fotográficos recubiertos se someten a diversos ensayos utilizando el baño de revelado, el baño de blanqueo-fijación y el baño de estabilización del Ejemplo 1, y el baño de amplificador del Ejemplo 4.

	Ensayo 8A	Ensayo 8B	Ensayo 10A	Ensayo 10B
10 revelado	1 min.	1 min.	15 seg.	15 seg.
amplificación	0 min.	3 min.	1 min.	3 min.
blanqueo-fijación	1,5 min.	1,5 min.	1,5 min.	1,5 min.
lavado	2 min.	2 min.	2 min.	2 min.
15 estabilización	1 min.	1 min.	1 min.	1 min.

Los resultados sensitométricos se presentan en las Figs. 6 y 7 para las muestras respectivas tratadas de acuerdo con los ensayos.

20 Con revelado de 1 minuto a 38°C (Ensayo 8A), se ha revelado sustancialmente la totalidad de los granos revelables existentes en cada capa, como se muestra en la Fig. 6 por las líneas de trazos. La formación de color parece haberse interrumpido en este momento del revelado.

25 Con el tiempo de revelado y amplificación de



15 segundos, la capa azul-verdosa parece proporcionar un contraste total, ya que se halla totalmente revelada, en tanto que la capa amarilla está al parecer sustancialmente sin revelar, como se muestra por los Ensayos 10A y 10B 5 en la Fig. 7. El ensayo 10A se representa por líneas de puntos, y el Ensayo 10B se representa por líneas continuas. Incluso un tiempo de amplificación de 3 minutos no parece proporcionar altas cantidades de color en la capa amarilla, mientras que las capas de color azul-verdoso y ma- 10 genta contienen una cantidad sustancial de color de imagen. La capa amarilla no parece proporcionar un contraste total por medio de la amplificación hasta que se ha dado en el revelador al menos 1 minuto como se muestra por el Ensayo 8B mediante líneas continuas en la Fig. 6. Aun cuando la 15 capa amarilla tiene un recubrimiento aproximadamente doble de extensión de plata que la capa azul-verdosa, no se obtienen aparentemente cantidades elevadas de superficie de plata catalítica con una emulsión de grano de tamaño grande con tiempos de revelado cortos.

20 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 23 de Mayo de 1.972, número 256.071, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del Vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

403580



REIVINDICACIONES

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

5  
10  
15  
20

1.- Un método para formar una imagen fotográfica en color en el que un material fotográfico en color, que comprende un soporte que tiene sobre él, al menos una unidad formadora de imagen de color, que contiene una capa de emulsión de haluro de plata que tiene una distribución a modo de imagen de plata catalítica y, en la capa de emulsión o en una capa adyacente a ella, un copulador de color fotográfico, se trata con una solución que inhibe el revelado del haluro de plata y contiene un complejo de cobalto III que tiene un índice de coordinación de 6 en presencia de un agente de revelado en color, con lo cual se forma un color a modo de imagen correspondiente a la distri-

11.7.72

*ME*



bución de la plata catalítica.

5 2.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la distribución a modo de imagen de plata catalítica se forma por exposición a modo de imagen y revelado opcional de la capa de emulsión de haluro de plata.

10 3.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que el agente de revelado en color se embebe en el material fotográfico antes del tratamiento con la solución del complejo de cobalto III.

15 4.- Un método de acuerdo con la reivindicación 2 ó 3, en el que el material fotográfico se revela empleando una solución que contiene un agente de revelado en color y un agente de revelado de haluro de plata monocromático antes del tratamiento con la solución del complejo de cobalto III.

20 5.- Un método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el material fotográfico se revela utilizando una solución que contiene un agente de revelado de haluro de plata monocromático antes del tratamiento con la solución del complejo de cobalto III.

25 6.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la solución

11.7.72

me

403580



del complejo de cobalto III contiene uno o más retardadores de revelado seleccionados de entre aquellos que no se adsorben fuertemente en los granos de haluro de plata.

5                   7.- Un método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que los retardadores de revelado no contienen iones yoduro o grupos mercapto.

10                   8.- Un método de acuerdo con la reivindicación 6 ó 7, en el que la solución del complejo de cobalto III contiene un bromuro de metal alcalino, en calidad de retardador de revelado.

15                   9.- Un método de acuerdo con la reivindicación 6 ó 7, en el que la solución del complejo de cobalto III contiene un bromuro de metal alcalino y un benzotriazol en calidad de retardadores de revelado.

20                   10.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el complejo de cobalto III es una sal de hexamin-cobalto.

11.- Un método de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el complejo de cobalto III es cloruro de hexamin-cobalto.

25                   12.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el

11.7.72

*mce*

403580



agente revelador de color es un compuesto amínico  
arómico primario.

13.- Un método de acuerdo con cual-  
quiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el  
5 agente revelador de color es 4-amino-N-etil-N-(2-  
-metoxietil)-m-toluidina.

14.- Un método de acuerdo con la  
reivindicación 13, en el que el agente revelador de  
color se añade en forma de su sal di-p-toluenc-sul  
10 fonato.

15.- Un método de acuerdo con cual  
quiera de las reivindicaciones 1-14, en el que el  
material fotográfico se revela y se trata luego con  
la solución del complejo de cobalto III, llevándose  
15 a cabo ambas etapas a una temperatura superior a  
32°C.

16.- Un método de acuerdo con cual  
quiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que  
el copulador de color, al menos en dos de las uni-  
20 dades formadoras de imagen de color del material  
fotográfico, se encuentra en un exceso estequiomé-  
trico de al menos 40% basado en la plata revelable  
(como se ha definido anteriormente en lo que ante-  
cede) en su capa de emulsión asociada.

25 17.- Un método de acuerdo con cual

11.7.72

*MG*

403580



quiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que la capa de emulsión de haluro de plata contiene, al menos en dos de las unidades formadoras de imagen de color, menos de 0,032 mg. de plata por  $\text{cm}^2$ .

5 18.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que cada una de las capas de emulsión de haluro de plata del material fotográfico contiene menos de 3 por ciento en moles de iones yoduro.

10 19.- Un método de acuerdo con la reivindicación 18, en el que cada una de las capas de emulsión de haluro de plata del material fotográfico contiene menos de 0,25 por ciento en moles de iones yoduro.

15 20.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en el que la solución del complejo de cobalto III contiene un acelerador de copulación que es un alcohol.

20 21.- Un método de acuerdo con la reivindicación 20, en el que el acelerador de copulación es alcohol bencílico.

22.- Un método para formar una imagen fotográfica en color.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acom

ME

403580



pañan y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 3 FEB. 1973

P.A.

Alberto de Elzaburu  
Per Poder

*MLG*  
22.1.73  
MGM

403530



FIG. 1

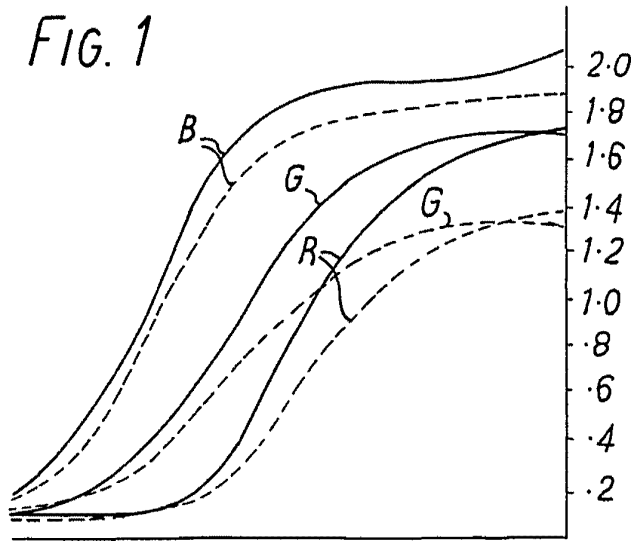
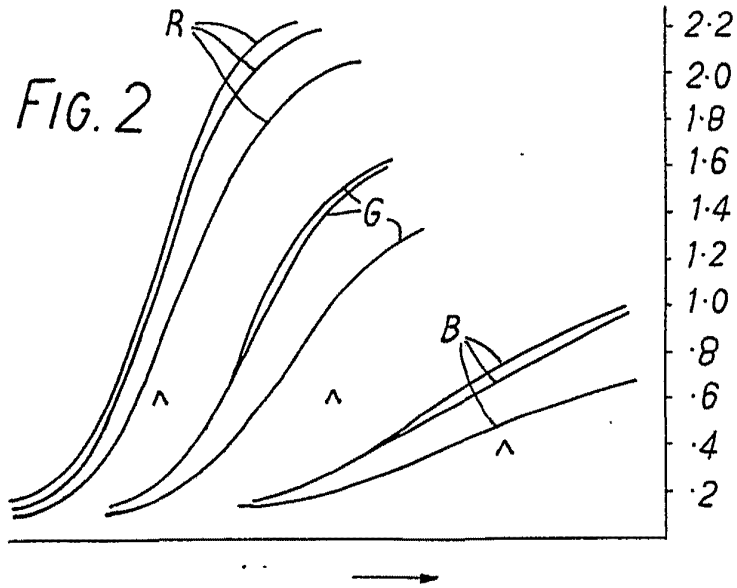
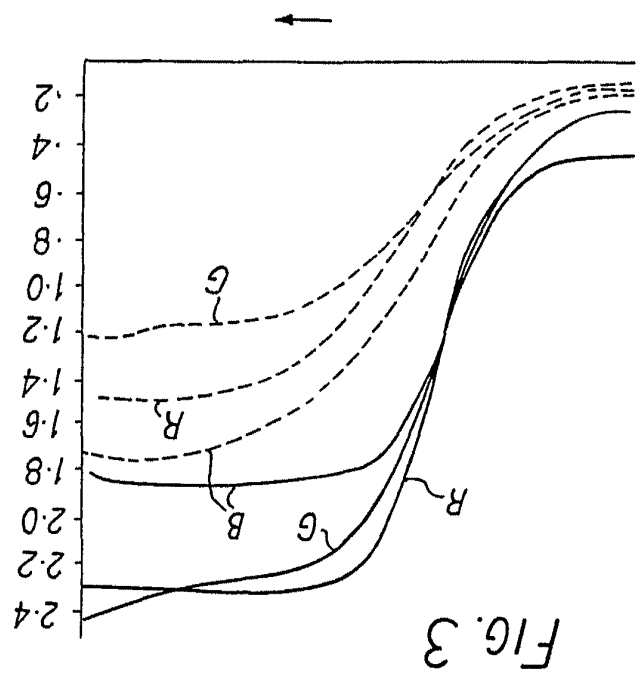
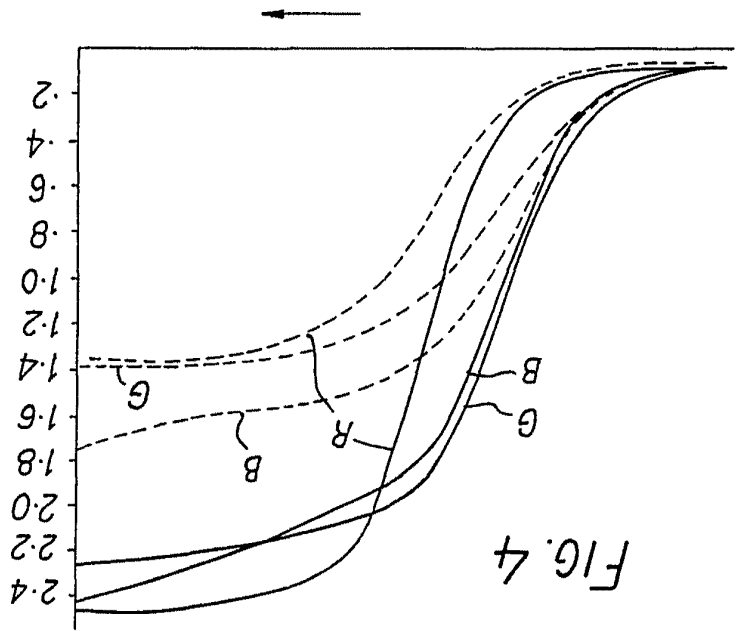


FIG. 2



Alberto de Eizaburu  
per Kodak

*Handwritten signature*



403580

403580





403580

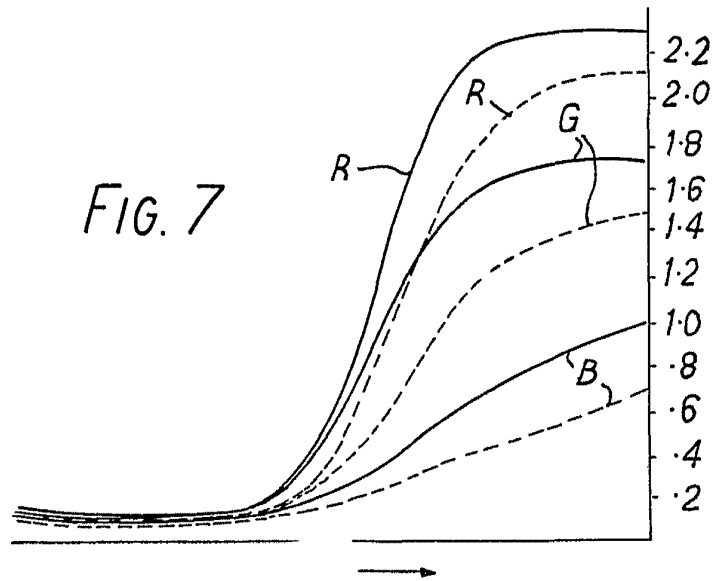
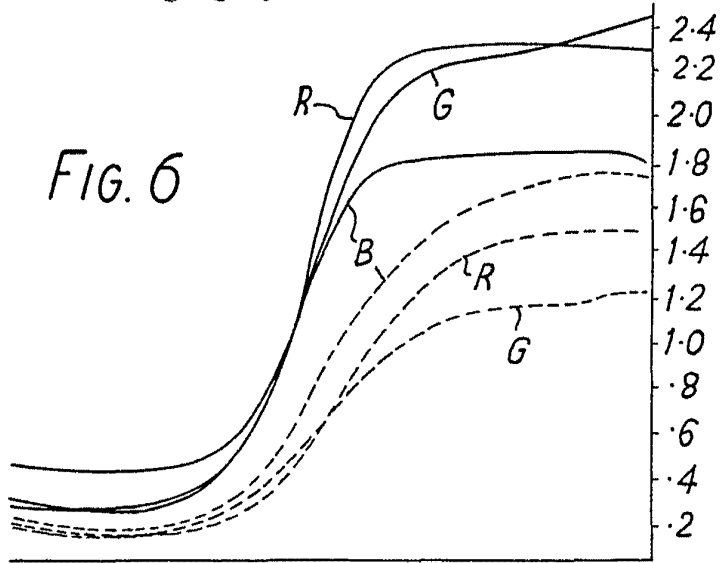
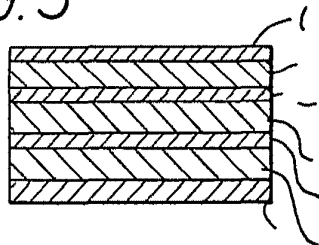


FIG. 5



Carlo  
[Signature]