

407230

15



P.- 52.210

L4g/PAGE/TAG

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION per DIEZ años

a nombre de EASTMAN KODAK COMPANY

entidad norteamericana

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

por: "UN METODO DE TRATAR UN MATERIAL FOTOGRAFICO DE COLOR  
FOTOSENSIBLE" (Clase Internacional F03c)



1372

Esta invención se refiere a materiales fotogr<sup>á</sup>  
ficos de color que contienen incorporados copuladores de  
color, y a métodos para tratarles.

5 Les materiales fotográficos de color de varias  
capas, son bien conocidos en la técnica de la fotografía  
en color. Habitualmente estos materiales poseen tres ca-  
pas de emulsión sensibilizadas selectivamente, recubier-  
tas sobre uno de los lados de un soporte único. Por ejem-  
plo, la capa más externa es generalmente sensible al azul.  
10 La capa siguiente es, en general, sensible al verde y la  
capa adyacente al soporte es, generalmente, sensible al  
rojo. Entre la capa sensible al azul y la capa sensible  
al verde se utiliza frecuentemente una capa filtrante  
15 blanqueable de color amarillo, para absorber la radiación  
azul que pudiera transmitirse a través de la capa sensi-  
ble al azul. Los recubrimientos de varias capas pueden  
tener también otras capas intermedias para fines especia-  
lizados. Asimismo son conocidas otras disposiciones de  
20 las capas sensibles. Con frecuencia la capa sensible al  
azul, la capa sensible al verde y la capa sensible al ro-  
jo se utilizan para producir la imagen de color amarillo,  
la imagen de color magenta o púrpura y la imagen de color  
azul ciano, respectivamente. Copuladores de cetometileno  
de cadena abierta, pirazolona y fenólicos (y naftólicos)  
25 se utilizan habitualmente para formar, respectivamente,



las imágenes de color amarillo, magenta y azul ciano.  
Los copuladores se incorporan en la capa de emulsión apropiada del material fotográfico.

5 En un método ampliamente utilizado para tratar  
materiales fotográficos impresionados que tienen incor-  
porados copuladores de color, el baño de revelado de co-  
lor va seguido de baños consecutivos que comprenden un ba-  
ño de fijación, un baño de blanqueo y un segundo baño de  
10 fijación, haciendo intervenir una etapa de lavado entre  
cada uno de los baños indicados. Como es bien sabido, el  
baño de fijación se emplea para separar el haluro de pla-  
ta sin revelar de la capa de emulsión revelada, el baño  
de blanqueo se emplea para oxidar la plata metálica for-  
mada por revelado de la imagen latente existente en el  
15 haluro de plata, a sal de plata. El segundo baño de fi-  
jación se emplea normalmente para separar la sal de pla-  
ta formada por la etapa de blanqueo previo, de modo que  
la capa o capas de emulsión quedan libres de plata y de  
haluro de plata residuales. Esto deja esencialmente una  
20 imagen coloreada de densidades de color azul cian, magen-  
ta y amarillo, formada en el momento de revelado median-  
te la unión de los copuladores incorporados, con los pro-  
ductos de oxidación de un agente de revelado de amina  
aromática primaria contenido en el baño de revelado de color.  
25 Se sabe acortar el tiempo requerido para el tra



1372

tamiento mediante revelado de color, lavado, blanqueo-fijación, blanqueamiento y lavado. El blanqueo-fijación, mediante lo cual se significa blanqueamiento y fijación simultáneamente, se hace con una solución única (baño de blanqueo-fijación) que combina el blanqueo y la fijación. Los intentos de eliminar la etapa de blanqueo siguiente al blanqueo-fijación, no han tenido éxito en general con la mayoría de los materiales fotográficos que poseen incorporados copuladores convencionales, debido a la baja densidad del color amarillo producido en la capa sensible al azul y a la baja densidad del color magenta producido en la capa sensible al verde. Se opina que cantidades sustanciales de la forma sin colorear de la imagen de color amarillo formada mediante el revelado de color y la forma sin colorear de la imagen de color magenta formada por el revelado de color, no son oxidadas hasta el color amarillo o el color magenta respectivamente, mediante el blanqueo-fijación, de modo que es necesario utilizar una etapa de blanqueo a continuación del blanqueo-fijación, para convertir las formas no coloreadas de estos dos colorantes en los colores deseados, con objeto de obtener las densidades de color amarillo y de color magenta requeridas.

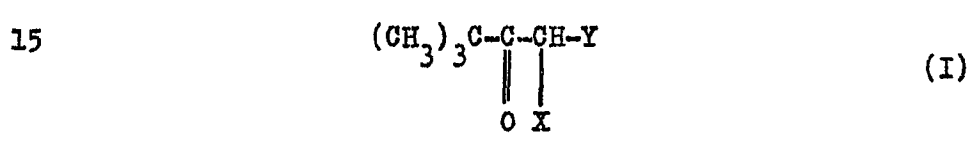
La presente invención proporciona un material de color que puede ser tratado mediante revelado de color



y blanqueo-fijación.

Según la presente invención se proporciona un material fotográfico de color sensible a la luz que comprende un soporte que lleva una primera capa de emulsión de haluro de plata sensible a una región espectral, que posee en ella o en una capa contigua a ella un copulador no difusible que forma color amarillo, y una segunda capa de emulsión de haluro de plata sensible a una región espectral diferente que posee en ella o en una capa contigua a ella un copulador no difusible que forma color magenta caracterizado porque:

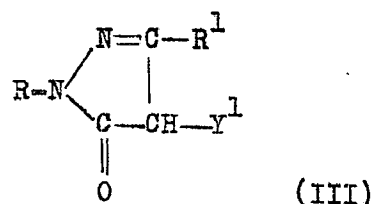
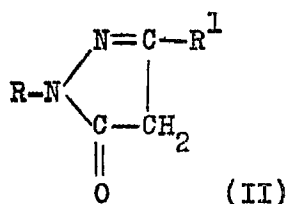
(a) el copulador que forma color amarillo es un compuesto que tiene la fórmula general :



en la que

X es un grupo ciano o carbamilo que puede ser sustituido, Y es un grupo que se desdobra durante el revelado de color,

(b) el copulador que forma color magenta o bien es un compuesto que tiene una de las fórmulas generales:



5

en las que

R es un grupo alcohilo, alcohilo sustituido, arilo o heterocíclico,

10  $\text{Y}^1$  es un grupo que se desdobra durante el revelado de color, y

$\text{R}^1$  es un grupo alcohilo, carbamilo, amino sustituido o amido, o una de los compuestos siguientes:

- 15 1. 2-cianoacetilcumarona-5-(N-n-amil-p-terc-amil sulfanilida)
2. 2-cianoacetilcumarona-5-sulfen-N-n-butilanilida
3. 2-cianoacetil-5-benzoilaminocumarona
4. 2-cianoacetilcumarona-5-sulfendimetilamida
5. 2-cianoacetilcumarona-5-sulfen-N-metilamida
- 20 6. 2-cianoacetilcumarona-5-(N- $\beta$ -fenilpropil-p-terc-amil sulfonanilida)
7. 2-cianoacetil-5-(p-sec-amilbenzoilamino)cumarona
8. 1,4-fenilo bis-3-(1-fenil-5-pirazolona)
- 25 9. 1-[4-(3,5-dicarboxilbenzamido)-fenil]-3-etoxi-4-(3-oc tadecilcarbamilfeniltio)-5-pirazolona, y

15



(c) el material fotográfico está libre de agentes endurecedores de aldehído o que liberan aldehído.

La invención proporciona además un método de tratar un material fotográfico de color sensible a la luz, impresionado imagen a imagen, de la invención, que comprende las etapas de :

(1) tratar el material con una solución de revelado de color que comprende una solución alcalina acuosa de un agente de revelado de color, de amina aromática primaria, para formar imágenes de plata e imágenes de color asociadas en las capas de emulsión,

(2) tratar el material que lleva la imagen con un baño de blanqueo-fijación que contiene un disolvente de haluros de plata y un agente oxidante de la plata para convertir la plata y el haluro de plata sin revelar existentes en las capas de emulsión, en compuestos solubles en agua, y

(3) lavar el material tratado en el baño de blanqueo-fijación.

El material fotográfico de la presente invención contiene preferiblemente, en adición a la primera y segunda emulsión de haluro de plata anteriormente descritas, una tercera emulsión de haluro de plata sensible a una tercera región del espectro visible y que contiene en ella o en una capa contigua a ella un copulador no di



fusible fenólico o naftólico, que reacciona con los agentes de revelado de color de amina aromática primaria formando un color azul cián.

5 En una realización de la invención el material  
fotográfico comprende un soporte recubierto, sucesivamente,  
con una capa de emulsión de haluro de plata sensible  
al rojo, que contiene un copulador fenólico o naftólico,  
una capa de emulsión de haluro sensible al verde, que  
10 contiene el copulador que forma el color magenta y una  
capa de emulsión de haluro de plata sensible al azul que  
contiene el copulador que forma color amarillo. Se coloca,  
ventajosamente, entre la capa sensible al verde y  
la capa superior sensible al azul, una capa filtrante  
de color amarillo, blanqueable, que absorbe luz azul. En  
15 otras realizaciones de la invención, las capas sensibles  
a la luz se colocan sobre el soporte en órdenes diferentes  
al anteriormente descrito. En otra realización de la  
invención las tres emulsiones de haluro de plata que contienen  
los copuladores adecuados que forman colores, se  
20 dispersan como paquetes en una capa única sensible a la  
luz. Por ejemplo, la emulsión de haluro de plata sensible  
al azul que contiene el copulador que forma color amarillo  
se incorpora en paquetes que forman imágenes amarillas,  
la emulsión de haluro de plata sensible al verde y  
25 el copulador que forma el color magenta contenidos en pa

15 NOV 1972

quetos que forman imágenes magentas y la emulsión de haluro de plata sensible al rojo que contiene el copulador que forma el color azul cian, contenida en paquetes que forman imágenes de color azul cian.

5 Frecuentemente es ventajoso un lavado con agua utilizado entre las etapas de revelado y de blanqueo-fijación. El material fotográfico revelado y sometido al blanqueo-fijación puede lavarse después y secarse o lavarse y recibir un tratamiento de un baño de estabilización antes de secar.

10 El procedimiento, según se describe anteriormente, produce imágenes de color excelente sin que se encuentren presentes en el material fotográfico tratado sustancialmente formas no coloreadas de color amarillo ni sustancialmente formas no coloreadas de color magenta.

15 Los materiales fotográficos no necesitan tener un blanqueo separado a continuación del blanqueo-fijación para obtener las densidades de color amarillo y magenta deseadas.

20 Como es lógico, los materiales fotográficos pueden tratarse, si se desea, utilizando un baño de blanqueo a continuación del blanqueo-fijación o utilizando un blanqueo separado y una fijación separada en lugar de la solución de blanqueo-fijación; sin embargo, tales tratamientos son más largos y en general se desea utilizar

25

15 1972

el tratamiento más corto posible necesario para obtener la calidad fotográfica deseada.

5 Las capas sensibles a la luz de los materiales fotográficos pueden recubrirse sobre una extensa variedad de soportes fotográficos. Los soportes típicos utilizados con ventaja, incluyen película de nitrato de celulosa, película de acetato de celulosa, película de poliacetal, película de poliestireno, película de politraftalato, película de polietileno y películas semejantes de materiales resinosos, así como también papel y vidrio.

15 Los coloides hidrófilos que pueden utilizarse en los materiales fotográficos incluyen gelatina, albúmina coloidal, derivados de celulosa, polialcohol vinílico o poliacetato de vinilo hidrolizado, un éster de celulosa muy hidrolizado tal como acetato de celulosa hidrolizado hasta un contenido de acetilo de 19-26%, un acetato de etanolamina celulosa soluble en agua, una poliacrilamida que posee un contenido de acrilamida combinada de 30-60% y una viscosidad específica de 0,25-1,5, una poliacrilamida imidizada de contenido de acrilamida y viscosidad semejantes, zeína, un polímero del alcohol vinílico que contiene uretano y grupos ácidos carboxílicos o que contiene grupos cianoacetilo, tal como un copolímero de cianoacetato de vinilo-alcohol vinílico o un



material polímero que resulta de polimerizar una proteí-  
na o una proteína acrilada saturada con un monómero que  
posee un grupo vinilo.

5 Los coloides hidrófilos antes descritos se uti-  
lizan en varias capas de los materiales fotográficos pre-  
sentes y pueden endurecerse con agentes de endurecimien-  
te tales como endurecedores de aziridina, endurecedores  
de sales de isoxazolio, endurecedores epoxídicos y endu-  
recedores de vinil-sulfona.

10 Cualquiera de las emulsiones fotográficas de  
haluro de plata, por ejemplo bromuro de plata, bromoyoduro  
de plata, cloruro de plata, clorobromuro de plata o  
bromocloroyoduro de plata utilizadas en fotografía, pue-  
de ser utilizada en los materiales fotográficos.

15 Las emulsiones utilizadas en el elemento foto-  
gráfico de la presente invención pueden ser sensibiliza-  
das químicamente mediante cualquiera de los procedimien-  
tos aceptados.

20 Las emulsiones pueden también sensibilizarse  
espectralmente con colorantes, por ejemplo, colorantes  
de cianina y merocianina.

Las emulsiones pueden contener asimismo compues-  
tos que aumentan la velocidad, del tipo de amonio cuater-  
nario y/o del tipo de polietilenglicol.

25 Son ejemplos de grupos que puede representar Y,



el grupo



en la que R y X tienen los significados antes expuestos y, preferiblemente, cloro, flúor, tiociano, alcoholoxi, aroiloxi, heterocicloiloxi, ariloxi, por ejemplo fenoxi, o naftoxi, heterociloxi, por ejemplo, piridiniloxi, tetrahidropiraniiloxi o tetrahidroquinoliniloxi, alcoxi, ariltio y alcoholiltio, todos cuyos grupos alcoholilo pueden estar sustituidos.

10                    Son ejemplos de grupos que puede representar Y' cloro, flúor, tiociano, sulfo, alcanoiloxi, aroiloxi, heterocicloiloxi, ariloxi, alcoxi, ariltio y grupo alcoholiltio, todos cuyos grupos alcoholilo pueden estar sustituidos.

15                    Habitualmente R y/o X contienen sustituyentes que aseguran al copulador y hacen que no se difunda. Pueden utilizarse grupos de solubilización sobre copuladores asegurados.

20                    Son ejemplos de grupos amido que puede representar R', benzamido y alcanamido.

Los copuladores que forman color amarillo, de fórmula I, que pueden emplearse, incluyen los enumerados en la Tabla I que figura a continuación.



Tabla I

1.  $\alpha$ -fluoro- $\alpha$ -pivalil-5-[ $\gamma$ -(2,4-di-terc-amilfenoxi)-butiramido]-2-cloroacetanilida.
2.  $\alpha$ -pivalil- $\alpha$ -estearoiloxi-4-sulfamilacetanilida.
- 5 3.  $\alpha$ -pivalil- $\alpha$ -[4-(4-benciloxifenilsulfonil)fenoxi]-2-cloro-5-[ $\gamma$ -(2,4-di-terc-amilfenoxi)butiramido]-acetanilida.
4.  $\alpha$ -[4-(N-metil-N-octadecilsulfamil)fenoxi]- $\alpha$ -pivalil-4-sulfoacetanilida, sal potásica.
- 10 5.  $\alpha$ -pivalil- $\alpha$ -(4-sulfofenoxi-4-(N-metil-N-octadecilsulfamil)acetanilida, sal potásica.
6.  $\alpha$ -[4-(4-hidroxifenilsulfonil)-fenoxi]- $\alpha$ -pivalil-2-cloro-5-[ $\gamma$ -(2,4-di-terc-amilfenoxi)butiramido]-acetanilida.
- 15 7. 4,4'-bis[ $\alpha$ -pivalil- $\alpha$ -{2-cloro-5-[ $\gamma$ -(2,4-di-terc-amilfenoxi)butiramido]-fenilcarbamil}metoxi]-difenilsulfona.

Los copuladores que forman el color magenta, de fórmula II o III, que pueden emplearse, incluyen los enumerados en la Tabla II que figura a continuación.

Tabla II

1. 1-p-sec-amilfenil-3-n-amil-5-pirazolona.
2. 1-p-laurilfenil-3-metil-5-pirazolona.
3. 1- $\beta$ -naftil-3-amil-5-pirazolona.
- 25 4. 1-p-nitrofenil-3-n-amil-5-pirazolona.

15 NOV 1972

- 5. 1-p-fenoxifenil-3-n-amil-5-pirazolona.
- 6. 1-fenil-3-n-amil-5-pirazolona
- 7. 1-fenil-3-acetilamino-5-pirazolona.
- 8. 1-fenil-3-n-valerilamino-5-pirazolona.
- 5 9. 1-fenil-3-cloroacetilamino-5-pirazolona.
- 10. 1-fenil-3-benzoilamino-5-pirazolona.
- 11. 1-fenil-3-(m-aminobenzoil)-amino-5-pirazolona.
- 12. 1-fenil-3-(p-sec-amilbenzoilamino)-5-pirazolona.
- 13. 1-fenil-3-diamilbenzoilamino-5-pirazolona.
- 10 14. 1-fenil-3- $\beta$ -naftoilamino-5-pirazolona.
- 15. 1-fenil-3-fenilcarbamilamino-5-pirazolona.
- 16. 1-fenil-3-palmitilamino-5-pirazolona.
- 17. 1-fenil-3-bencenosulfonilamino-5-pirazolona.
- 18. 1-(p-fenoxifenil)-3-(p-terc-amiloxibenzoil)amino-5-pirazolona.
- 15 19. 1-(2',4',6'-triclorofenil)-3-benzamido-5-pirazolona.
- 20. 1-(2',4',6',-tribromofenil)-3-fenilacetamido-5-pirazolona.
- 20 21. 1-(2',4'-diclorofenil)-3-[3''-(2''',4'''-di-terc-amilfenoxiacetamido)benzamido]-5-pirazolona.
- 22. 1-(2',4',6'-triclorofenil)-3-[3''-(2''',4'''-di-terc-amilfenoxi-acetamido)benzamido]-5-pirazolona.
- 25 23. 1-(2,4-dimetil-6-clorofenil)-[3-{ $\alpha$ -(m-pentadecilfenoxi)-butiramido]-benzamido]-5-pirazolona.



24. 1-(2',5'-dicloro)-3-[3''-(4'''-terc-amilfenoxi)benzamide]-5-pirazolona
25. 1-(2',4',6'-tribromofenil)-3-[3''-(4'''-terc-amilfenoxi)-benzamide]-5-pirazolona.
- 5 26. 1-(2',5'-diclorofenil)-3-[3''-(2''',4'''-di-terc-amilfenoxiacetamido)benzamide]-5-pirazolona.
27. 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-(4-nitroanilina)-4-esterreilexi-5-pirazolona.
28. 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-{3-[ $\alpha$ -(2,4-di-terc-amilfenoxi)-acetamido]benzamide}-4-acetoxi-5-pirazolona.
- 10 29. 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-pentadecil-4-tiociano-5-pirazolona.
30. 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-[3-(2,4-di-terc-amilfenoxiacetamido)benzamino]-4-tiociano-5-pirazolona.
- 15 31. 1-(p-terc-butilfenoxifenil)-3- $\alpha$ -(p-terc-butilfenoxi)-propionamido-4-tiociano-5-pirazolona.
32. 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-pentadecil-4-sulfo-5-pirazolona.
33. 1-(2,4,6-triclorofenil)-3-pentadecil-4-cloro-5-pirazolona.
- 20

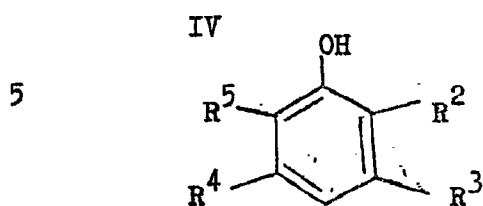
Cualquiera de los copuladores no difusibles bien conocidos, fenólicos y naftólicos, que forman color azul ciano, pueden utilizarse ventajosamente en los materiales fotográficos de la presente invención. Los copuladores que forman color azul ciano utilizados ventajosamente

25

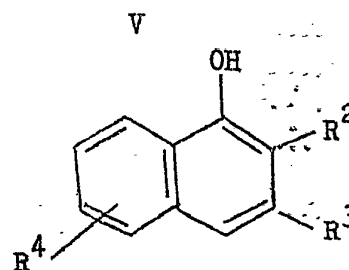


15 NOV. 1972

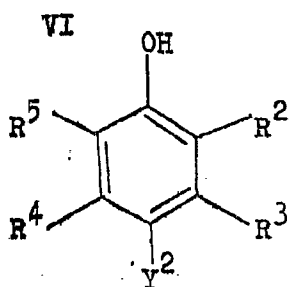
samente en la presente invención incluyen aquellos que tienen las fórmulas :



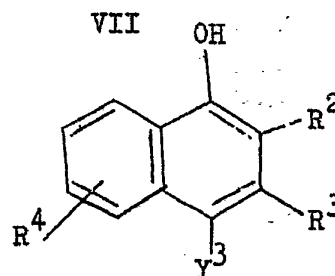
y



10



y



15

20

25

en las que  $R^2$  representa hidrógeno, un grupo alcoholo, un grupo arilo, un grupo heterocíclico, un grupo amina (por ejemplo amina, alcoholamina, arilamina o amina heterocíclica), un grupo carbonamido sustituido (por ejemplo un grupo alcoholcarbonamido, un grupo arilcarbonamido o un grupo heterocíclico carbonamido), un grupo sulfonamido sustituido (por ejemplo un grupo alcohol sulfonamido, un grupo arilsulfonamido o un grupo heterocíclico sulfonamido), un grupo sulfamilo sustituido (por ejemplo un grupo



5       alcohilsulfamilo, un grupo arilsulfamilo, o un grupo he-  
 terocíclico sulfamilo), un grupo carbamilo sustituido (por  
 ejemplo un grupo alcoholcarbamilo, un grupo arilcarbami-  
 lo o un grupo heterocíclico carbamilo)  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  repre-  
 10       sentan, cada uno, cualquiera de los grupos representados  
 por  $R^2$  y además el átomo de cloro o un grupo alcoxi;  $R^2$ ,  
 $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^5$  están, ventajosamente además, sustituidos por  
 cualquiera de los grupos aseguradores bien conocidos en  
 la técnica;  $Y^2$  representa los grupos anteriormente defi-  
 15       nidos para Y pero no representa un grupo ariloxi;  $Y^3$  tie-  
 ne el mismo significado que  $Y^2$  y también puede represen-  
 tar un grupo imido cíclico (por ejemplo un grupo maleimi-  
 do, un grupo succinimido, un grupo 1,2-dicarboximido o  
 un grupo ftalimido).

15               Los ejemplos típicos que ilustran estos copu-  
 ladores que forman color azul cián incluyen los enumera-  
 dos en la Tabla III que figura a continuación

Tabla III

1. 5-(p-amilfenoxibencenosulfonamino)-1-naftol.
- 20   2. 5-(N-bencil-N-naftalenesulfonamino)-1-naftol.
3. 5-(n-bencil-N-n-valerilamino)-1-naftol.
4. 5-caproilamino-1-naftol.
5. 2-cloro-5-(N-n-valeril-N-p-isopropilbencilamino)-1-  
-naftol.
- 25   6. 2-cloro-5-(p-nitrobenzail- $\beta$ -o-hidroxi-etilamino)-1-



- naftol.
7. 2-clore-5-palmitilamino-1-naftol.
  8. 2,2'-dihidroxi-5,5'-dibromeestilbeno.
  9. 5-difenilétersulfonamido-1-naftol.
  - 5 10. 1-hidroxi-2-(N-isoamil-N-fenil)naftamida.
  11. 1-hidroxi-2-(N-p-sec-amilfenil)naftamida.
  12. 8-hidroxi-1- $\alpha$ -naftoil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina.
  13. 1-naftol-2-carboxilico- $\alpha$ -naftamida
  14. 1-naftol-5-sulfo-ciclohexilamida.
  - 10 15. 5-fenoxiacetamino-1-naftol.
  16. 5- $\beta$ -fenilpropionilamino-1-naftol.
  17. Monoclore-5-(N- $\gamma$ -fenilpropil-N-p-sec-amilbenzoilamino)-1-naftol.
  18. 2-acetilamino-5-metilfenol.
  - 15 19. 2-benzoilamino-3,5-dimetilfenol.
  20. 2- $\alpha$ (p-terc-amilfenoxi)-n-butirilamino-5-metilfenol.
  21. 1-hidroxi-2- $[\sigma$ -(2,4-di-terc-amilfenoxi-n-butyl)]naftamida.
  22. 2-(4''-terc-amil-3'-fenoxibenzoilamino)-3,5-dimetil-  
20 -1-fenol.
  23. 2(4'-fenoxibenzoilamino)fenol.
  24. 2(4''-terc-amil-3'-fenoxibenzoilamino)fenol.
  25. 2- $[\alpha$ -(4'-tere-butylfenoxi)-propionilamino]fenol.
  26. 2-[N-metil-N-(4''-terc-amil-3'-fenoxibenzoilamino)]-  
25 -fenol.



- 27. 2-(4''-terc-amil-3'-fenoxibenzoilamino)-3-metil-1-fenol.
- 28. 2-(4''-terc-amil-3'-fenoxibenzoilamino)-6-metil-1-fenol.
- 5 29. 2-(4''-terc-amil-3'-fenoxibenzoilamino)-3,6-dimetilfenol.
- 30. 2,6-di(4''-terc-amil-3'-fenoxibenzoilamino)-1-fenol.
- 31. 2- $\alpha$ -(4'-terc-amilfenoksi)-butirilamino-1-fenol.
- 10 32. 2(4''-terc-amil-3'-fenoxibenzoilamino)-3,5-dimetil-1-fenol.
- 33. 2-[ $\alpha$ -(4'-terc-amilfenoksi)-n-butirilamino]-5-metil-1-fenol.
- 34. 2(4''-terc-amil-3'-fenoxibenzoilamino)-4-cloro-1-fenol.
- 15 35. 3-[ $\alpha$ -(4'-terc-amilfenoksi)n-butirilamino]-6-clorofenol.
- 36. 3-(4''-terc-amil-3'-fenoxibenzoilamino)fenol.
- 37. 2-[ $\alpha$ -(2,5-di-terc-amilfenoksi)-butirilamino]-4,6-dicloro-5-metilfenol.
- 20 38. 3-[ $\alpha$ -(4'-terc-amilfenoksi)-n-butirilamino]-5-clorofenol.
- 39. 3-[ $\alpha$ -(4'-terc-amilfenoksi)-n-butirilamino]-2-clorofenol.
- 25 40. 2- $\alpha$ -(4'-terc-amilfenoxibutirilamino-5-clorofenol.

15 NOV 1972

41. 2-(4''-terc-amil-3'-fenoxibenzoilamino)-3-clorefe-  
nol.
42. 5-benceno-sulfonamino-1-naftol.
43. 2-cloro-5-bencenosulfonamino-1-naftol.
- 5 44. 2-cloro-5-(p-toluensulfonamino)-1-naftol.
45. 5-(1,2,3,4-tetrahidronaftalen-6-sulfamino)-1-naftol.
46. 2-cloro-5-(4°-bromodifenil-4-sulfonamino)-1-naftol.
47. 5-(quinolina-5-sulfonamino)-1-naftol.
48. Acido 1-hidroxi-4-estearoiloxi-2-naftóico.
- 10 49. 1-hidroxi-4-acetoxi-N-[ $\alpha$ -(2,4-di-terc-amilfenoxi)bu-  
til]-2-naftamida.
50. 1-hidroxi-4-acetoxi-N-octadecil-3',5'-dicarboxi-2-  
-naftanilida.
- 15 51. 1-hidroxi-4-tiociano-N-[ $\alpha$ -2,4-di-terc-amilfenoxi)bu-  
til]-2-naftamida.
52. 1-hidroxi-4-(pentafluorofenoxi)-N- $\left\{ \beta - \left\{ 4 - \left[ \alpha - 2, 4 - \right. \right. \right.$   
 $\left. \left. - \text{di-terc-amilfenoxi} \right] \text{acetamido} \right\} \text{fenil} \left. \right\} \text{etil} \left. \right\} - 2 - \text{nafta}$   
mida.
- 20 53. 1-hidroxi-4-(4-nitrofenoxi)-N-[ $\delta$ -2,4-di-terc-amil-  
fenoxi)butil]-2-naftamida.
54. 1-hidroxi-4-(4-clorofenoxi)-2'-tetradeciloxi-2-naf-  
tanilida.
55. 1-hidroxi-4-ftalimido-N-[ $\delta$ -(2,4-di-terc-amilfenoxi)-  
-butil]-2-naftamida.
- 25 56. 1-hidroxi-4-(dodecenilsuccinimido)-N-[ $\delta$ -(2,4-di-



-terc-amilfenoxi)butil]-2-naftamida.

57. 2- $\alpha$ (p-terc-amilfenoxi)-n-butirilamine-4-cloro-5-metilfenol.

58. 1-hidroxí-4-feniltio-N-[ $\delta$ -(2,4-di-terc-amilfenoxi)-butil]-2-naftamida.

59. 1-hidroxí-3',5'-dicarboximetoxi-4-dodeciloxi-2-naftamida.

Los copuladores utilizados en los materiales fotográficos presentes se dispersan ventajosamente en el coloide hidrófilo mediante cualquiera de los métodos bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, pueden ser dispersados en compuestos cristaloides de punto de ebullición alto mediante métodos bien conocidos en la técnica, como se describen en la Patente de EE.UU. 2.322.027, los copuladores pueden ser dispersados en dispersiones de disolventes de punto de ebullición bajo, tales como describen Fierke y colaboradores, Patente de EE.UU. 2.801.171, o los copuladores pueden ser dispersados en disolventes del tipo de resina naturales como describe Martínez en la Patente de EE.UU. 2.284.879, o los copuladores se disuelven en una solución monómera que después se polimeriza en presencia de gelatina produciendo dispersiones del copulador en el polímero, como se describe en la Patente de EE.UU. 2.825.382. A la solución de coloide hi-

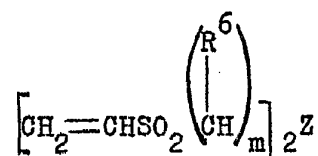


drófilo pueden añadirse copuladores del tipo Fischer.

5 Como se ha mencionado antes, los coloides hidrófilos utilizados en los materiales fotográficos presentes, pueden endurecerse mediante endurecedores de aziridina, endurecedores de sal de isoxazolio, endurecedores epoxídicos y endurecedores de vinil sulfona. Los endurecedores de aziridina utilizados con ventaja incluyen 1,3-bis(1-aziridinilsulfonil)-propano, 1-(1-aziridinilcarboxonil)-3-(1-aziridinilsulfonil)-benceno y otros descritos en la Patente de EE.UU. 2.964.404, N,N'-trimetilén bis(1-aziridina-carboxamida), N,N'-octametilénbis-(1-aziridina carboxamida), tolueno-2,4-bis(1-aziridina-carboxamida), N,N'-tetrametilén bis(1-aziridina-carboxamida) y otros descritos en la Patente de EE.UU. 2.950.197 y 15 los compuestos endurecedores de aziridinil azina, preparados haciendo reaccionar cloruro de cianina con etilénimina como se describe en la Patente de EE.UU. 3.017.280. Los endurecedores de oxazolio utilizados con ventaja incluyen perclorato de 2,5-dimetilisoaxazolio, 2-etil-5-20 -fenilisoaxazolio-3'-sulfonato, 2-metil-5-p-tolilisoaxazolio-3'-sulfonato y otros descritos en la Patente de EE.UU. 3.316.095 2-metilisoaxazolio-p-toluensulfonato, 3-(2-isoxazolio)propanosulfonato, 2,5-dimetilisoaxazolio-p-toluensulfonato, perclorato de 2-metil-5-fenilisoaxazolio, 4-(3-hidroxi-propil)-2-metilisoaxazolio-p-toluensulfo 25



nato, perclorato de 5-isopropil-2-metilisoxazolio, 2,4-  
 -dimetilisoxazolio-o-toluensulfonato y 3-[2-(5-metiliso-  
 xazolio)]propanosulfonato descritos en la Patente de  
 EE.UU. 3.321.313. Las vinil-sulfonas utilizadas con ven-  
 5 taja como endurecedores para coloides hidrófilos en los  
 materiales fotográficos presentes, incluyen compuestos  
 endurecedores que tienen dos grupos vinilsulfonilalcohi-  
 lo enlazados a un único heteroátomo de enlace (por ejem-  
 plo un átomo de nitrógeno o un átomo de oxígeno) o a un  
 10 radical, incluyendo los endurecedores éter bis(4-vinil-  
 sulfonilbutílico), éter bis(2-vinilsulfoniletílico), éter  
 bis(vinilsulfonilmetílico), N,N-bis(2-vinilsulfoniletii)-  
 -n-propilamina, tetrafluoroborato de N,N-bis(2-vinilsulfo-  
 niletil)-N-etil-N-propilamonio, y éter bis(1-vinilsulfo-  
 15 niletílico), así como compuestos de fórmula



20 en la que m es un número entero comprendido entre 1 y 4,  
 Z es un heteroátomo (por ejemplo nitrógeno u oxígeno) y  
 R<sup>6</sup> es hidrógeno o un grupo alcohilo inferior que tiene  
 de 1 a 4 átomos de carbono (por ejemplo metilo, etilo o  
 isopropilo) que, a su vez, puede estar sustituido adicio-  
 25 nalmente, y compuestos endurecedores que tienen dos o



más grupos vinilsulfonilalcohilo (es decir alcohilo inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono) unidos a una pluralidad de átomos de nitrógeno terciarios o cuaternarios y/o una pluralidad de átomos de oxígeno éter, incluyendo los compuestos enumerados en la Tabla IV que figura seguidamente


Tabla IV

1. N,N'-bis(2-vinilsulfoniletil)-piperazina.
2. N,N'-bis(2-vinilsulfoniletil)-piperazina-bis(metoperclorato).
3. N,N'-bis(2-vinilsulfoniletil)-N,N'-dimetil-2-butenol-1,4-diamino bis(metop-toluensulfonato) y el correspondiente bis-(metafluoroborato).
4. N,N'-bis(2-vinilsulfoniletil)-N,N'-dimetileno bis(metop-toluensulfonato).
5. 1,2-bis(vinilsulfonilmetoxi)etano.
6. 1,4-bis(2-vinilsulfoniletoxi)etano.
7. bis[2-(2-vinilsulfoniletoxi)etil]sulfona.
8. N,N'-bis[2-(2-vinilsulfoniletoxi)etil]urea.
9. 1,14-bis(vinilsulfonil)-3,6,9,12-tetraoxatetradecano.

que se describen en la Patente Belga 686.440.

Otras bis vinilsulfonas que muestran buen endu recimiento incluyen tetrafluoborato de N,N-bis(2-vinilsulfoniletil)-N-etil-N-propilamonio, y éter bis(1-vinil-sul

15 NOV 1972



foniletílico).

Las soluciones reveladoras que pueden utilizar  
se en la presente invención son soluciones acuosas alcalinas de agentes de revelado de color de amina aromática  
5 primaria, que contienen preferiblemente alcohol bencílico. Cualquiera de los agentes de revelado de haluros de plata que forman color, de amina aromática primaria, tales como las fenilendiaminas, por ejemplo, clorhidrato de dietil-p-fenilendiamina, clorhidrato de monometil-p-fenilendiamina, clorhidrato de dimetil-p-fenilendiamina, clorhidrato de 2-amino-5-dietilaminotolueno, 2-amino-5-(N-  
10 -etil-N-laurilamino)tolueno, sulfato de N-etil-N,N'-( $\beta$ -metanosulfonamidoetil)-3-metil-4-aminoanilina, etil-N-etil-N-( $\beta$ -metilsulfonamidoetil)-4-aminoanilina o 4-[N-etil-N-( $\beta$ -hidroxi-etil)amino]anilina. Los p-aminofenoles y sus productos de sustitución en que el grupo amino está sin sustituir, pueden emplearse en la solución reveladora alcalina.

Cualquiera de los disolventes de haluros de plata que se sabe se usan en soluciones de blanqueo-fijación,  
20 pueden utilizarse en los baños de blanqueo-fijación usados en la presente Memoria, incluyendo tiosulfatos solubles en agua (por ejemplo tiosulfato potásico, tiosulfato sódico o tiosulfato amónico), tiocianatos hidrosolubles (por ejemplo tiocianato sódico, tiocianato potási-  
25

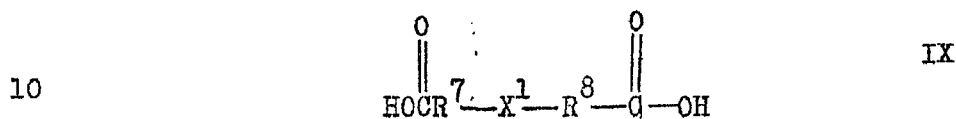
15 NOV



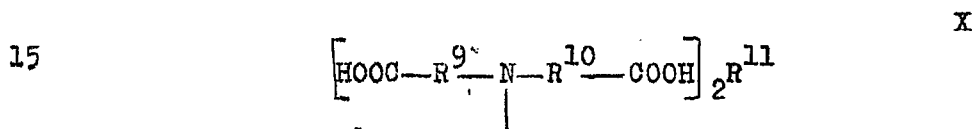
co o tiocianato amónico), agentes de fijación orgánicos hidrosolubles, de tipo diol, por ejemplo aquellos que contienen átomos de azufre u oxígeno, o átomos de ambas especies interpuestos a lo largo de la cadena carbonada (por ejemplo 3-tia-1,5-pentanodiol, 3,6-ditia-1,8-octanodiol, 3,6,9-tritia-1,11-undecanodiol, 3,6,9,12-tetratia-1,14-tetradecanodiol, 9-oxo-3,6,9,12,15-tetratia-1,17-heptadecanodiol o 3,6,9,12,21,30,33,36,39-nonaoxa-15,18,24,27-tetratio-1,41-hentetracontanodiol), ácidos orgánicos dibásicos hidrosolubles que contienen azufre, por ejemplo, ácido etilén bis tioglicólico, ácido 3,6,9-tritiahendecanodioico, ácido 3,6,9,12-tetratiatetradecanodioico y sus sales hidrosolubles (por ejemplo sales de sodio o de potasio), o una imidazolidintona (por ejemplo metil imidazolidintona o etil imidazolidintona).

Cualquiera de los agentes oxidantes de haluros de plata que se sabe se usan en soluciones de blanqueo-fijación pueden utilizarse en los baños de blanqueo-fijación empleados en la presente Memoria incluyendo ferricianuros hidrosolubles (por ejemplo ferricianuro sódico, ferricianuro potásico o ferricianuro amónico), quinonas hidrosolubles (por ejemplo quinona, sulfofenilquinona, cloroquinona, metoxiquinona, 2,5-dimetoxiquinona o metilquinona), una sal férrica sencilla hidrosoluble (por ejemplo cloruro férrico, nitrato férrico, sulfato férrico,

tiocianato férrico u oxalato férrico), una sal cúprica sencilla hidrosoluble (por ejemplo cloruro cúprico, nitrato cúprico o sulfato cúprico), una sal cobáltica sencilla hidrosoluble (por ejemplo cloruro cobáltico o nitrato cobáltico amónico), y sales complejas de un metal alcalino y un catión férrico cúprico o cobáltico con un ácido orgánico que tenga una de las fórmulas:



y



en las que  $\text{X}^1$  representa un radical hidrocarbonado, oxígeno, azufre o un grupo  $=\text{NR}^{12}$ ;  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$  y  $\text{R}^{11}$  representan, cada uno, un radical hidrocarbonado sustituido o un radical hidrocarbonado sin sustituir y  $\text{R}^{12}$  representa hidrógeno, un radical hidrocarbonado sin sustituir o un radical hidrocarbonado sustituido. Son ejemplos típicos de los ácidos orgánicos el ácido etilendiamintetraacético, ácido nitrilotriacético, ácido malónico, ácido etilmalónico, ácido tartárico, ácido málico, ácido

20

25

15 NOV



fumárico, ácido diglicólico, ácido etiliminodipropiónico, ácido etilenditioglicólico y ácido ditioglicólico. Puede utilizarse cualquiera de los aditivos comunmente usados en soluciones de blanqueo-fijación, incluyendo  
5 bromuros de metal alcalino, bromuro de amonio, yoduros de metal alcalino, yoduro de amonio, hidracina, sales de hidroxilamina, aminas, mercaptoderivados de compuestos heterocíclicos pentagonales, tales como mercaptotriazol y un ácido formamidinsulfónico.

10 Cualquier solución estabilizadora ácida, acuosa, usada en el tratamiento de color, se utiliza con ventaja en el presente procedimiento, incluyendo soluciones estabilizadores que contienen ácido cítrico.

15 Se incluyen los ejemplos siguientes para ilustrar la invención.

Ejemplo 1

Se fabrica un material fotográfico de varias capas que comprende un soporte de papel revestido de polietileno, recubierto sucesivamente con una emulsión gelatinosa de clorobromuro de plata sensible al azul que contiene el copulador que forma color amarillo,  $\alpha$ -pivalil-  
20 - $\alpha$ -[4-(4-benciloxifenilsulfonil)fenoxi]-2-cloro-5- $\gamma$ -  
-(2,4-di-terc-amilfenoxi)butiramido]-acetanilida en ftalato de dibutile en una proporción de copulador a disolvente del copulador de 10:1, una capa intermedia de gel,  
25



una emulsión gelatinosa de clorobromuro de plata sensible  
 al verde que contiene el copulador que forma color magenta,  
 1-(2,4-dimetil-6-clorofenil)-3-[3-{ $\alpha$ -(m-pentadecil-  
 fenoxi)butiramido}-benzamido]-5-pirazolona en fosfato de  
 5 tricresilo, en una proporción de copulador a disolvente  
 del copulador de 1:1, una capa intermedia de gel, una emul-  
 sión gelatinosa de clorobromuro de plata sensible al rojo  
 que contiene el copulador que forma color azul ciano, 2-  
 10 [ $\alpha$ -(2,5-di-terc-amil-fenoxi)-butiramido]-4,6-dicloro-5-  
 -metilfenol en ftalato de dibutilo, en una relación de co-  
 pulador a disolvente del copulador de 2:1 y una ca-  
 pa superior de gel. La gelatina utilizada en este material  
 fotográfico se endurece sin usar formaldeído. Dos mues-  
 tras de este material fotográfico se impresionan sensito-  
 15 métricamente y se tratan respectivamente como se descri-  
 be en A y B.

#### Tratamiento A

Tratamiento de 5 soluciones (blanqueo y fija-  
 ción), temperatura 29°C.

	minutos
20 Revelado de color	6
Fijación de paro	2
Lavado	2
Blanqueo (descrito en el Ejemplo 1)	2
25 Lavado	2



	minutos
Fijación (baño de fijación descrito en el Ejemplo 1)	2
Lavado	4
5 Estabilizador	2

Tratamiento B

Tratamiento de 3 soluciones, Temperatura: 29°C

	minutos
Revelado	6
10 Blanqueo-fijación	2
Lavado	4
Estabilizador	2

La solución de blanqueo-fijación utilizada en el Tratamiento B tiene la composición siguiente:

15	Complejo sódico férrico del ácido etilendiamintetraacético	45 gramos
	Tiocianato amónico	10 gramos
	Sulfito sódico	10 gramos
20	Tiosulfato amónico (solución acuosa al 60%)	100 ml
	Sal tetrasódica del ácido etilendiamintetraacético	5 gramos
	Agua c.s.p.	1 litro
	pH ajustado a 6,7 - 7.	

25 El baño estabilizado usado en los Tratamientos

15 NOV. 1972



A y B es un estabilizador convencional de ácido cítrico, acuoso, que tiene un pH de 3,5. Se hacen lecturas densitométricas de las imágenes de color amarillo, magenta y azul cian de las muestras tratadas según el Tratamiento A y el Tratamiento B. La densidad de los colores de las imágenes amarillas y magentas en la muestra tratada con la solución de blanqueo-fijación en el Tratamiento A es tan alta como la del color de las imágenes amarillas existentes en la muestra tratada mediante un blanqueo separado y una fijación separada, es decir el Tratamiento A.

#### Ejemplo 2

Se prepara un material fotográfico de varias capas, que posee recubiertas sucesivamente sobre un soporte revestido de polietileno, una emulsión gelatinosa de clorobromuro de plata sensible al azul que contiene el copulador que forma color amarillo,  $\alpha$ -pivalil- $\alpha$ -[4-(4-benzoiloxifenilsulfonil)-fenoxi]-2-cloro-5-[ $\delta$ -(2,4-di-terc-amilfenoxi)butiramido]-acetanilida en ftalato de dibutilo en una proporción de copulador a disolvente de copulador de 10:1, una capa intermedia de gel, una emulsión gelatinosa de clorobromuro de plata sensible al verde que contiene el copulador que forma color magenta, 1-(2,4-dimetil-6-clorofenil)-3-[3-{ $\alpha$ -(m-pentadecilfenoxi)butiramido}benzamido]-5-pirazolona en fosfato de tricresilo en una proporción de copulador a disol-



5      vente de copulador de 1:1, una capa intermedia de gel, una  
emulsión gelatinosa de clorobromuro de plata sensible al  
rojo que contiene el copulador que forma color azul cian,  
2- [ $\alpha$ -2,5-di-terc-amilfenoxi)butiramido]-4,6-dicloro-5-  
5      -metilfenol en ftalato de dibutilo en una proporción de  
copulador a disolvente de copulador de 2:1 aproximadamen-  
te, y una capa externa de gel. La gelatina utilizada en  
la fabricación de este material fotográfico fué endureci-  
da con 1,2-bis(vinilsulfonil)etano. Dos muestras de este  
10      material recibieron exposiciones sensitométricas. Una de  
las muestras impresionadas se sometió al Tratamiento A  
(tratamiento de 5 soluciones con blanqueo separado y fi-  
jación separada) descrito en el Ejemplo 1, y otro elemen-  
to fotográfico impresionado recibió el Tratamiento B (tra-  
15      tamiento de 3 soluciones utilizando blanqueo-fijación)  
descrito en el Ejemplo 1. Las densidades de los colores  
amarillo, magenta y azul ciano fueron determinadas para  
las imágenes de cada uno de los materiales fotográficos  
tratados y las curvas características correspondientes  
20      que relacionan la densidad del color con el logaritmo  
de la exposición, fueron representadas. Una comparación  
de las gráficas muestra que las curvas características de  
las imágenes de color amarillo y magenta en ambos recu-  
brimientos son semejantes, así como sus densidades máxi-  
25      mas.



Se obtienen resultados similares cuando se usa el Tratamiento B pero con un lavado con agua entre la etapa de revelado de color y la etapa de blanqueo-fijación.

5

### Ejemplo 3

Se repite el ejemplo 2 utilizando gelatina endurecida con las vinilsulfonas siguientes que tienen dos grupos vinilsulfonil-alcoholo unidos a un solo heteroátomo de enlace : éter bis(4-vinilsulfonilbutílico), éter bis-(vinilsulfonilmetílico), N,N-bis(2-vinilsulfoniletíl)-n-propilamina, tetrafluoborato de N,N-bis(2-vinilsulfoniletíl)-N-etil-N-propilamonio y éter bis(1-vinilsulfoniletílico). Todos estos materiales fotográficos dan resultados similares a los descritos en el Ejemplo 2 cuando se tratan mediante la solución reveladora de color seguida de la solución de blanqueo-fijación o bien directamente o después de hacer intervenir un lavado con agua.

15

### EJEMPLO 4

Se repite el ejemplo 2 pero utilizando un baño de blanqueo-fijación en el que se utilizan 45 gramos de complejo sódico cobáltico del ácido etilendiamintetraacético en lugar del complejo sódico férrico del ácido etilendiamintetraacético. Se obtienen resultados que son semejantes a los obtenidos en el Ejemplo 2.

20



#### EJEMPLO 5

Se repite el ejemplo 2 pero utilizando una solución de blanqueo-fijación en la que se substituyó el complejo sódico férrico del ácido etilendiamintetraacético por complejo sódico cúprico del ácido etilendiamintetraacético. Los resultados obtenidos son similares a los dados por el Ejemplo 2.

#### EJEMPLO 6

Se repite el Ejemplo 2 pero utilizando un baño de blanqueo-fijación en el que el complejo sódico férrico del ácido etilendiamintetraacético se reemplaza con una cantidad equivalente de complejo sódico cúprico del ácido nitrilotriacético, y la sal tetrasódica del ácido etilendiamintetraacético se substituye por una cantidad equivalente de sal trisódica del ácido nitrilotriacético. Se obtienen resultados que son similares a los del Ejemplo 2.

#### EJEMPLO 7

Se repite el Ejemplo 2 utilizando en lugar del baño de blanqueo-fijación usado en éste un baño de blanqueo-fijación que tiene la composición siguiente:

Acido sulfúrico concentrado	7,5 gramos
Cloruro férrico (6H <sub>2</sub> O)	12 gramos
Sal trisódica del ácido etilendiamintetraacético	55 gramos

15 NOV 1972  


Sulfito sódico (desechado)	50 gramos
Tiocianato de amonio	10 gramos
3,6-ditia-1,8-octanodiol	10 gramos
Agua c.s.p.	1 litro

5

Se ajusta el pH a 5,5

Este ejemplo proporciona resultados similares a los descritos en el Ejemplo 2.

#### EJEMPLO 8

10 Se repite el ejemplo 2 utilizando en lugar del baño de blanqueo-fijación usado en éste, un baño de blanqueo-fijación que tiene la composición siguiente:

15 Ferricianuro potásico	35 gramos
3,6-ditia-1,8-octanodiol	25 gramos
Tiocianato amónico	25 gramos
Agua c.s.p.	1 litro.

Se usó un corto lavado con agua entre la solución reveladora de color y este baño de blanqueo-fijación obteniéndose resultados que son similares a los obtenidos en el Ejemplo 2.

20

#### EJEMPLO 9

Se repite el ejemplo 2 utilizando en lugar del baño de blanqueo-fijación usado en éste un baño de blanqueo-fijación ajustado a pH 8 (preparado justamente antes del uso), que comprende:

25 Ferricianuro potásico	50 gramos
--------------------------	-----------



Tiosulfato sódico	200 gramos
Agua c.s.p.	1 litro

Este ejemplo da resultados similares a los descritos en el Ejemplo 2.

5

EJEMPLO 10

Se repite el ejemplo 2 utilizando en lugar del baño de blanqueo-fijación usado en éste, un baño de blanqueo-fijación ajustado a pH 7, que comprende :

Tiosulfato sódico	150 gramos
10 Nitrato-carbonato cobáltico-amónico	30 gramos
Agua c.s.p.	1 litro

Este ejemplo da resultados similares a los descritos en el Ejemplo 2.

EJEMPLO 11

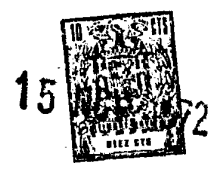
15

Se repite el Ejemplo 8 utilizando en lugar del baño de blanqueo-fijación usado en el Ejemplo 8 un baño de blanqueo-fijación ajustado a pH 1,5 aproximadamente, que comprende:

3,6-ditio-1,8-octanodiol	50 gramos
20 quinona	4 gramos
Agua c.s.p.	1 litro

Este Ejemplo proporciona resultados similares a los descritos en el Ejemplo 2.

25 Aun cuando los Ejemplos anteriores describen el uso de los presentes materiales fotográficos y el trata-



miento para trabajo negativo-positivo, ha de entenderse  
que los materiales fotográficos presentes y el tratamien  
to pueden usarse en trabajo a la inversa. Para este fin  
5 puede darse a los materiales fotográficos presentes im-  
presionados una etapa de nucleación o velado antes de la  
etapa de revelado de color que va seguida de la etapa de  
blanqueo-fijación, lavado y estabilización.

10

REIVINDICACIONES

15

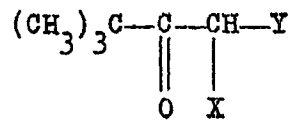
Los puntos de invención propia, no nueva, pero  
no presentada, practicada, ni divulgada en España, que  
se presentan para que sean objeto de esta solicitud de  
20 Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguien-  
tes:

25

1.- Un método de tratar un material fotográfi-  
co de color, fotosensible, impresionado imagen a imagen,  
que consta de un soporte que lleva una primera capa de  
emulsión de haluro de plata sensible a una región espec-

tral, que posee en ella o en una capa contigua a ella un copulador que forma color amarillo, no difusible, y una segunda capa de emulsión de haluro de plata sensible a otra región espectral diferente, que posee en ella o en una capa contigua a ella un copulador que forma color magenta, no difusible, caracterizado porque (a) el copulador que forma color amarillo es un compuesto que tiene la fórmula general:

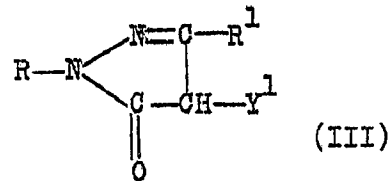
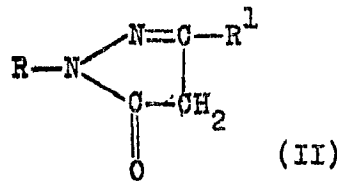
10



I

en la que X es un grupo ciano o carbamilo que puede estar sustituido, e Y es un grupo que se desdobla durante el revelado de color, (b) el copulador que forma color magenta, o bien es un compuesto que tiene una de las fórmulas generales:

20



25



en las que R es un grupo alcoholo, alcoholo sustituido, arilo o heterocíclico, Y<sup>1</sup> es un grupo que se desdobra durante el revelado de color y R<sup>1</sup> es un grupo alcoholo, carbamilo, amino sustituido o amido, o bien uno de los compuestos siguientes: 1) 2-cianoacetilcumarona-5-(N-n-amil-p-terc-amil-sulfanilida); 2) 2-cianoacetilcumarona-5-sulfón-N-n-butilanilida; 3) 2-cianoacetil-5-benzoilaminocumarona; 4) 2-cianoacetilcumarona-5-sulfondimetilamida; 5) 2-cianoacetilcumarona-5-sulfón-N-metilanilida; 6) 2-cianoacetilcumarona-5-(N-γ-fenilpropil-p-terc-amilsulfónanilida); 7) 2-cianoacetil-5-(p-sec-amilbenzoilaminocumarona; 8) 1,4-fenileno bis-3-(1-fenilpirazolona); 9) 1-[4-(3,5-dicarboxilbenzamido)-fenil]-3-pirazolona, y (c) el material fotográfico está libre de agentes endurecedores de aldehido o que liberan aldehido, que comprenden de las etapas de: (1) tratar los materiales con una solución de revelado que comprende una solución acuosa alcalina de un agente de revelado de color, de amina aromática primaria para formar imágenes de plata e imágenes de color asociadas en las capas de emulsión, (2) tratar el material que soporta la imagen con un baño de blanqueo-fijación que contiene un disolvente de haluros de plata y un agente oxidante de la plata para convertir la plata y el haluro de plata sin revelar existentes en las capas de emulsión, en compuestos solubles en agua, y



(3) lavar el material sometido al blanqueo-fijación.

2.- Un método según la reivindicación 1, en el que el material fotográfico comprende una tercera capa de emulsión de haluro de plata sensible a una tercera región espectral, que posee en ella o en una capa contigua a ella un copulador que forma color azul ciano, no difusible.

3.- Un método según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que en el material fotográfico, el grupo Y representa un átomo de cloro o flúor o un grupo tiociano, alcanoiloxi, aroiloxi, heterocicloiloxi, ariloxi, heterocicloiloxi, alcoxi, ariltio o alcoholtilio, todos cuyos grupos pueden estar sustituidos.

4.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que en el material fotográfico, el grupo Y<sup>1</sup> representa un átomo de cloro o flúor o un grupo tiociano, sulfo, alcanoiloxi, aroiloxi, heterocicloiloxi, ariloxi, alcoxi, ariltio o alcoholtilio, todos cuyos grupos pueden estar sustituidos.

5.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que en el material fotográfico, el copulador que forma color amarillo es uno de los compuestos 1-16 enumerados en la Tabla I que figura en la Memoria.

6.- Un método según una cualquiera de las rei-



vindicaciones 1-5 en el que en el material fotográfico, el copulador que forma color magenta es uno de los compuestos 1-36 enumerados en la Tabla II que figura en la Memoria.

5                   7.- Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6 en el que el material fotográfico contiene un agente endurecedor de divinil-sulfona.

8.- Un método según la reivindicación 7, en el que el agente endurecedor del material fotográfico es éter bis(vinilsulfonilmetílico).

10

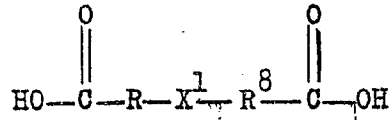
9.- Un método según la reivindicación 1, en el que el disolvente de haluros de plata del baño de blanqueo-fijación es un tiosulfato hidrosoluble, un tiocianato hidrosoluble, un agente orgánico de fijación de tipo diol, hidrosoluble, un ácido dibásico orgánico hidrosoluble que contiene azufre o una imidazolidintona.

15

10.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que el agente oxidante de la plata en el baño de blanqueo-fijación es un ferricianuro hidrosoluble, una quinona hidrosoluble, una sal férrica sencilla hidrosoluble, una sal cúprica sencilla hidrosoluble, una sal cobáltica sencilla hidrosoluble, o una sal compleja de un metal alcalino y un catión, cúprico o cobáltico con un ácido orgánico que tiene una de las fórmulas:

20

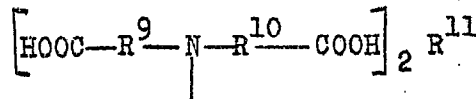
25



IX

y

5



X

10 en las que X es un radical de hidrocarburo, oxígeno, azu-  
fre ó  $-\text{NR}^{12}-$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^{10}$  y  $\text{R}^{11}$  son cada uno un radical  
hidrocarbonado que puede estar sustituido y  $\text{R}^{12}$  es hidró-  
geno o un radical hidrocarbonado que puede estar susti-  
tuido.

15 11.- Un método según la reivindicación 10, en el  
que el agente oxidante de la plata es una sal compleja  
de un metal alcalino y un catión férrico, cúprico o co-  
báltico con ácido etilendiamintetraacético, ácido nitri-  
lotriacético, ácido malónico, ácido etilmalónico, ácido  
tartárico, ácido málico, ácido fumárico, ácido diglicó-  
20 lico, ácido etiliminodipropiónico, ácido etilenditiogli-  
cólico o ácido ditioglicólico.

12.- UN METODO DE TRATAR UN MATERIAL FOTOGRA-  
FICO DE COLOR FOTSENSIBLE.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-  
tecede, y con los fines que se han especificado.



Esta Memoria consta de cuarenta y tres hojas  
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 NOV. 1972

P.A.

Alberto de Elzaburu  
For Fodor *Alra*