

407588



P.- 52.281

L4/189330/PB

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.²: G03C

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 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 PARA FORMAR UNA IMAGEN FOTOGRAFICA EN
COLOR"

(Clase Internacional G03c

21.10.72

- 1 -

407588



Esta invención se relaciona con materiales y procesos fotográficos. En un aspecto, esta invención se relaciona con elementos fotográficos mejorados que contienen capas de haluro de plata fotosensibles que tienen cubrimientos bajos de haluro de plata. En otro aspecto, esta invención se relaciona con elementos fotográficos que comprenden, por lo menos, una unidad proveedora de imagen de colorante que contiene un haluro de plata fotosensible, un acoplador cromógeno y un coloide hidrófilo en una proporción, con respecto al acoplador, menor de 2:1 (coloide:acoplador).

Los elementos fotográficos que contienen una capa de haluro de plata fotosensible con cubrimientos relativamente bajos de plata, han sido descritos en la literatura. La patente norteamericana de Dimsdale 2.614.808 y la patente norteamericana de Weber 2.173.737 divulgan métodos para intensificar la imagen de plata en un elemento fotográfico. En la patente belga 742.768 del 8 de Junio de 1970 y en la patente británica 1.268.126 aparecen divulgaciones más recientes de elementos fotográficos que contienen una capa de una emulsión de haluro de plata a un cubrimiento de 50 a 200 mg de plata por metro cuadrado.

En la solicitud de patente norteamericana 189.289 de Bissonette presentada el 14 de Octubre de

407588

27



1971 se describen inter alia, los procesos para ampliar las imágenes de plata en las capas de emulsión de haluro de plata fotosensible que contiene acopladores fotográficos cromógenos que comprenden el uso de soluciones reveladoras que contienen agentes reveladores cromógenos de amina primaria aromática junto con ciertos agentes oxidantes, por ejemplo, cloruro de hexaminocobalto (III) u otros complejos metálicos que tienen una reactividad similar. Los procedimientos descritos en la solicitud de patente de Bissonette son apropiados para usarse en la ampliación de elementos fotográficos que comprenden capas de emulsión de haluro de plata fotosensible aplicadas con bajos cubrimientos de plata y que contienen acopladores cromógenos.

Si bien, los elementos fotográficos mencionados más arriba que contienen cubrimientos bajos de plata pueden producir buenos resultados, sería conveniente, si se pudieran hacer modificaciones adicionales en dichos elementos y en el procesamiento de los mismos, aumentar la velocidad, disminuir el velo, mejorar la estabilidad de incubación antes de la exposición y el procesamiento, proveer imágenes de colorante más estables y mejorar la estructura de la imagen, particularmente con respecto a la nitidez y a la granulación reducida.

21.10.72

- 3 -

407588



Un objeto de esta invención es proveer elementos fotográficos que tengan aplicado haluro de plata con cubrimientos bajos de plata que muestren mayor velocidad.

5 Otro objeto de esta invención es proveer elementos fotográficos que tengan cubrimientos bajos de plata que muestren velo reducido.

Otro objeto de esta invención es proveer elementos fotográficos que tengan cubrimientos bajos de plata y que produzcan imágenes de colorante nítidas que tengan una granulación relativamente baja.

Otro objeto de esta invención es proveer un proceso para obtener imágenes de colorante que sean nítidas y que tengan granulación baja, de elementos fotográficos que contengan capas de emulsión de haluro de plata aplicadas con bajos recubrimientos de plata.

Otro objeto de esta invención es aumentar la velocidad a la cual se pueden revelar los elementos fotográficos multicolor.

20 Otro objeto de esta invención es proveer un proceso para obtener un velo reducido y una velocidad aumentada en las emulsiones fotográficas de haluro de plata aplicadas con cubrimientos bajos de haluro de plata.

25 Otro objeto de esta invención es proveer

407 588

27



elementos y procesos fotográficos que produzcan imágenes de colorante que tengan buena estabilidad.

Otros objetos de esta invención serán aparentes a partir de esta divulgación y de las cláusulas finales.

De acuerdo con esta invención, se provee un mejoramiento en los elementos fotográficos que comprenden un soporte que tiene aplicada por lo menos una unidad proveedora de imagen de colorante que contiene una emulsión fotográfica de haluro de plata fotosensible aplicada a un cubrimiento hasta de 320 miligramos de plata por metro cuadrado y un acoplador fotográfico cromógeno en una concentración de por lo menos dos veces el peso de la plata. El mejoramiento se logra, de acuerdo con esta invención, empleando un ligador coloidal hidrófilo para el haluro de plata y el acoplador en una concentración de cerca de 215 a 970 miligramos por metro cuadrado; y, manteniendo una proporción por peso de acoplador a coloide hidrófilo en dicha unidad proveedora de imagen de colorante de cerca de 1:1/2 a 1:2 y una proporción por peso de plata a coloide hidrófilo de 1:2 a 1:20. La reducción en la cantidad de coloide hidrófilo empleada al compararse con los niveles sugeridos hasta el presente en la técnica anterior, produce un mejoramiento substan-

407588

27



cial en la estructura de la imagen, particularmente con respecto a la nitidez mejorada, la granulación reducida y una mejor estabilidad al calor. Además, los elementos fotográficos, de acuerdo con la invención, típicamente muestran velo reducido, mejores propiedades de envejecimiento, mayor velocidad y mejor habilidad para ser revelados al compararlos con los elementos correspondientes que contienen los cubrimientos convencionales de ligador de más de 1080 miligramos por metro cuadrado. Estos resultados son particularmente sorprendentes debido a que los elementos fotográficos que contienen concentraciones convencionales de haluro de plata (típicamente, mayores de cerca de 1080 miligramos de plata por metro cuadrado) junto con el acoplador cromógeno, a niveles de cerca de 2 a 10 veces la cantidad de plata, no muestran un aumento significativo en la velocidad ni en la habilidad para ser revelados, un velo reducido o una mejor estructura de la imagen cuando la concentración de coloide hidrófilo es disminuída, y los elementos son procesados en los procesos convencionales cromógenos.

Los elementos fotográficos de esta invención se pueden procesar usando varios procedimientos para proveer registros de imágenes.

En una forma altamente preferida, los ele-

407588



mentos fotográficos se pueden procesar para proveer un registro de imagen mediante los procedimientos descritos en la solicitud de patente norteamericana 189.289 presentada el 14 de Octubre de 1971 que aquí se incorpora como referencia. En una forma de este proceso, el elemento expuesto a una imagen se pone en contacto con un agente revelador cromógeno y un agente oxidante, como un complejo del metal cobalto (III) que tiene un número de coordinación de 6, hasta que se obtiene la densidad de colorante deseada. El complejo de cobalto es reducido aparentemente a cobalto (II) en la presencia de la plata, que parece que actúa como un catalizador, y el revelador cromógeno es oxidado y, por lo tanto, puede reaccionar con el acoplador cromógeno en cada unidad para formar el colorante de la imagen deseado. La formación del revelador oxidado puede continuar mientras haya un suministro suficiente del complejo metálico y revelador cromógeno en la presencia del catalizador plata.

En otro proceso altamente preferido, un elemento fotográfico, de acuerdo con esta invención, es procesado de la manera divulgada en la solicitud de patente norteamericana 256.071 presentada el 23 de Mayo de 1972. En este proceso, el elemento fotográfico, de acuerdo con esta invención, que ha sido ex-

407588



5 puesto a una imagen, es revelado para convertir el haluro de plata revelable a plata metálica y formar el colorante de la imagen. Con las emulsiones negativas las áreas expuestas serán reveladas, mientras que con las emulsiones para positivo directo o las emulsiones reversibles las áreas no-expuestas serán reveladas. El elemento fotográfico que contiene haluro de plata no-revelado y una distribución en forma de imagen de la plata metálica se pone en contacto con un complejo metálico apropiado, como un complejo de cobalto (III) que tiene un número de coordinación de 6, en la presencia de un agente revelador cromógeno que, preferentemente, es absorbido por el elemento durante el paso de revelado cromógeno y llevado al baño que contiene el complejo de cobalto. El agente revelador cromógeno puede ser el mismo agente revelador usado para convertir la imagen latente a plata y permanece en el revestimiento mientras el mismo es llevado al baño que contiene el complejo metálico, o el revelador cromógeno se puede proveer después de la formación de la plata. Preferentemente, el elemento fotográfico se trata con un baño líquido que contiene el complejo metálico apropiado y que también contiene un restringente del revelado del haluro de plata, permitiendo así que este paso continúe bajo luz de una habitación. Usando este

10

15

20

25

407588



proceso, uno puede observar la formación del colorante y detener la formación del colorante a la densidad de colorante deseada.

5 Los elementos de esta invención también se pueden procesar usando un agente revelador físico, como se describe en la patente norteamericana de Dipple et al 2.750.292 expedida el 12 de junio de 1956. Tratando los elementos de esta invención expuestos a una imagen, con una solución que contiene solamente el agente revelador cromógeno y el agente revelador físico, en vez de la solución descrita por Dipple et al, es posible obtener un registro de la imagen multicolor.

15 Además, los elementos de esta invención se pueden revelar usando una variación del proceso descrito en la patente norteamericana de Weber 2.173.739. Los elementos de esta invención que han sido expuestos a una imagen se pueden revelar en un revelador cromógeno para producir un colorante de baja densidad, blanquear parcialmente con una solución como se describe en la patente de Weber, como un blanqueador de ferricianuro de potasio, revelar de nuevo en un revelador cromógeno para intensificar la imagen, etc., hasta que se obtiene la densidad del colorante deseada. Los 25 tratamientos con peróxidos tales como los usados en la

407588



patente británica 1.268.126, también se pueden adaptar de una manera similar a la descrita en el proceso anterior para usarse en el revelado de un elemento multicolor, según esta invención.

5 En otra forma, los elementos de esta invención se pueden diseñar para usarse en los procesos negativos cromógenos o en los procesos reversibles cromógenos mencionados en la patente norteamericana de Graham 3.046.129 expedida el 24 de julio de 1962 en la
10 patente norteamericana de Beckett 3.547.640 y en la patente norteamericana 2.944.900.

La invención presente se presta especialmente para usarse con los elementos fotográficos multicolor de capas múltiples que comprenden un soporte que
15 tiene aplicadas capas de emulsión de haluro de plata sensibles a las radiaciones azul, verde y roja y que contienen, respectivamente, los acopladores fotográficos formadores de los colorantes amarillo, magenta y cian. Preferentemente, por lo menos las capas sensible
20 al verde y sensible al rojo son aplicadas con los cubrimientos bajos de plata y de ligador coloidal hidrófilo aquí descritos. En ciertas formas preferidas de la invención, las tres capas contienen los cubrimientos y las proporciones de plata, acoplador y ligador
25 hidrófilo descritos en esta invención. Especialmente

407588



5 útiles son los elementos fotográficos que tienen un soporte que refleja la luz blanca que tiene aplicadas en el orden dado, capas de emulsión de haluro de plata sensibles al azul, verde y rojo. Las capas en los elementos fotográficos de capas múltiples aquí descritos, pueden estar separadas por capas intermedias convencionales de coloide hidrófilo o capas de sobrerrevestimientos protectores, y dichas capas pueden contener otros aditivos útiles, tales como absorbentes de radiación ultravioleta.

10 Los colorantes cian formados en las capas que tienen cubrimientos bajos de coloide hidrófilo muestran un aumento sorprendente en la estabilidad al calor al compararlos con las imágenes de colorante cian formadas en las capas de la técnica anterior que tienen los cubrimientos convencionales de coloide hidrófilo. La mayoría de los colorantes fotográficos amarillo y magenta se deterioran más rápidamente que los colorantes cian en la presencia de oxígeno. Por lo tanto, una forma especialmente preferida de la invención comprende los elementos fotográficos en los cuales los colorantes amarillo y magenta se forman en capas entre el soporte y la capa que forma el colorante cian. Una capa intermedia relativamente gruesa, tal como una capa de coloide hidrófilo aplicada con un cubrimiento

407 588

27



de cerca de 3230 miligramos por metro cuadrado, puede estar presente entre la capa formadora de colorante cian y las capas subyacentes formadoras de los colorantes amarillo y magenta. Esta capa intermedia gruesa
5 protege a los colorantes amarillo y magenta de la deterioración producida por el oxígeno.

En las formas preferidas de la invención, la cantidad total de coloide hidrófilo en las capas de emulsión de haluro de plata es menor de cerca de 3230
10 miligramos, y preferentemente menor de cerca de 2700 miligramos de coloide hidrófilo por metro cuadrado.

El cubrimiento de las capas intermedias y los sobrerrevestimientos de coloide hidrófilo puede variar ampliamente. Generalmente, la escala más útil
15 es de cerca de 540 a 1080 miligramos de coloide hidrófilo por metro cuadrado aunque cubrimientos un poco más altos, como cerca de 1600 a 3230 miligramos por me-
tro cuadrado, son convenientes algunas veces cuando en la capa se incluyen cantidades substanciales de
20 absorbentes de radiación ultravioleta.

Los elementos fotográficos multicolor de capas múltiples de esta invención, contienen ventajosamente un total de menos de cerca de 8100 y preferentemente menor de 7000 miligramos de ligador coloidal
25 hidrófilo por metro cuadrado. Esto representa reduc-

407588



407588

ciones de cerca de 50%, en la cantidad total de coloi
de hidrófilo y en la cantidad de coloide hidrófilo en
las capas proveedoras de imagen de colorante, al com-
pararse con las cantidades de coloide hidrófilo emplea
5 das en los papeles fotográficos cromógenos típicos que
se usan comercialmente.

Como se indicó más arriba, las emulsiones
de haluro de plata son aplicadas, de acuerdo con esta
invención, con cubrimientos de plata hasta cerca de
10 320 miligramos de plata por metro cuadrado, como de 11
a 320 miligramos por metro cuadrado o preferentemente
cerca de 11 a 270 miligramos de plata por metro cua-
drado. Se obtienen resultados especialmente buenos con
cubrimientos cerca de 22 hasta cerca de 110 o 160 mi-
15 ligramos de plata por metro cuadrado para las capas
sensibles al verde y al rojo en las películas cromóge-
nas típicas de capas múltiples.

En ciertas formas de esta invención, el ha-
luro de plata es aplicado con cubrimientos menores que
20 el que producirá imágenes indeseables en el fondo, evi-
tando, por lo tanto, la necesidad de blanquear o fijar.
En estas formas, el haluro de plata es aplicado con
un cubrimiento menor que la cantidad que, si el haluro
de plata fuera expuesto y revelado totalmente, produ-
25 ciría una densidad máxima de plata menor de 0,4, y pre

407588



ferentemente menor de 0,2 (como usando haluro de plata con cubrimientos de plata menores de cerca de 215 y preferentemente menores de 110 miligramos por metro cuadrado).

5 Los elementos fotográficos de esta invención contienen, por lo menos, suficiente haluro de plata para proveer una imagen latente, o por lo menos plata fotolítica, después de la exposición a una imagen.

En una forma preferida, los elementos fotográficos de esta invención comprenden una unidad proveedora de imagen de colorante en donde el haluro de plata y el acoplador son aplicados junto con el coloi de hidrófilo como una capa. Preferentemente, el elemento fotográfico contiene tres capas separadas registra
10 doras de imágenes con una capa que contiene haluro de plata que tiene una sensibilidad efectiva al azul, una capa que contiene haluro de plata que tiene una sensi
15 bilidad efectiva al verde y una capa que contiene haluro de plata que tiene una sensibilidad efectiva al rojo. Por sensibilidad efectiva se sobreentiende que la capa, como se incorpora en el elemento, registrará la luz en esa región del espectro que se puede obtener mediante el uso de colorantes sensibilizadores espectrales, capas filtros, etc.

25 En otra forma, los acopladores cromógenos

407588



son aplicados en capas adyacentes y preferentemente con-
tiguas a la emulsión de haluro de plata. En esta forma,
se puede considerar que la capa de emulsión de haluro
de plata y la capa o capas que contienen el acoplador
5 cromógeno funcionan juntas para proveer una unidad
proveedora de imagen de colorante. Preferentemente,
la capa de emulsión de haluro de plata tiene asociada
una capa que contiene un acoplador a cada lado de la
misma. En un elemento fotográfico multicolor típico,
10 se proveerán por lo menos dos unidades proveedoras de
imagen de colorante que registran luz, cada una, predo-
minantemente en regiones diferentes del espectro lumi-
noso y tienen asociados acopladores cromógenos que pro-
ducirán un colorante que absorbe la luz visible predo-
15 minantemente en la región del espectro visible que co-
rresponde a la sensibilidad espectral efectiva de la
emulsión de haluro de plata asociada. En esta forma,
la unidad proveedora de imagen de colorante contiene
el haluro de plata, el acoplador y el coloide hidrófi-
20 lo en las proporciones especificadas, de acuerdo con
esta invención. Las unidades proveedoras de imagen de
colorante pueden estar separadas unas de otras por ca-
pas intermedias, capas barreras, etc. Sin embargo, se
puede obtener una buena discriminación de la imagen
25 cuando las respectivas unidades proveedoras de imagen

407588



de colorante de un elemento multicolor son aplicadas adyacentes unas a las otras.

Las emulsiones de haluro de plata que se pueden usar en las unidades proveedoras de imagen de colorante, de acuerdo con esta invención, pueden comprender, por ejemplo, cristales de cloruro de plata, bromuro de plata, bromioduro de plata, clorobromuro de plata, clorioduro de plata, clorobromioduro de plata o mezclas de los mismos. Las emulsiones pueden ser de grano fino o grano grueso y se pueden preparar por medio de cualquiera de las técnicas bien conocidas, por ejemplo, emulsiones de un solo chorro como las descritas en Trivelli y Smith, The Photographic Journal, Vol. LXXIX, Mayo, 1939 (páginas 330-338), emulsiones de dos chorros tales como las emulsiones Lippmann, emulsiones amoniacales, emulsiones maduras con tiocianato o tioéter tales como las descritas en la patente norteamericana de Nietz el al 2.222.264 expedida el 19 de noviembre de 1940; en la patente norteamericana de Illingsworth 3.320.069 expedida el 16 de mayo de 1967; y en la patente norteamericana de McBride 3.271.157 expedida el 6 de septiembre de 1966. Se pueden usar las emulsiones de imágenes superficiales o las emulsiones de imágenes internas tales como las descritas en la patente norteamericana de Davey el al

407588

27



2.592.250 expedida el 8 de mayo de 1952; en la patente
norteamericana de Porter et al 3.206.313 expedida el
14 de septiembre de 1965; en la patente norteamericana
de Berriman 3.367,778 expedida el 6 de febrero de 1968;
5 y en la patente norteamericana de Bacon et al 3.447.927
expedida el 3 de junio de 1969. Si se desea, se pueden
usar mezclas de emulsiones de imágenes superficiales
y de imágenes internas como se describe en la patente
norteamericana de Luckey et al 2.996.382 expedida el
10 15 de agosto de 1961. Las emulsiones pueden ser emul-
siones de granos regulares tales como el tipo descrito
en Klein y Moisar, J. Phot. Sci., Vol. 12, No. 5, Sept./-
Oct., 1964, páginas 242-251. Se pueden usar emulsiones
del tipo negativo o emulsiones para positivo directo
15 tales como las descritas en la patente norteamericana
de Leermakers 2.184.013 expedida el 19 de diciembre de
1939; en la patente norteamericana de Kendall et al
2.541.472 expedida el 13 de febrero de 1951; en la pa-
tente norteamericana de Berriman 3.367.778 expedida
20 el 6 de febrero de 1968; en la patente británica de
Schouwenaars 723.019 expedida el 2 de febrero de 1955;
en la patente francesa de Illingsworth et al 1.520.821
expedida el 4 de marzo de 1968; en la patente nortea-
mericana de Illingsworth 3.501.307 expedida el 17 de
25 marzo de 1970; en la patente norteamericana de Ives

407588

27 00



2.563.785 expedida el 7 de agosto de 1951; en la paten
te norteamericana de Knott et al 2.456.953 expedida el
21 de diciembre de 1948; y en la patente norteamerica
na de Land 2.861.885 expedida el 25 de noviembre de
5 1958. Preferentemente, las emulsiones son emulsiones
negativas de haluro de plata del tipo revelable con
soluciones.

Generalmente, cada una de las unidades pro-
veedoras de color de los elementos fotográficos de
10 esta invención contiene una sal de plata fotosensible
que es preferentemente haluro de plata. En una forma
preferida, por lo menos dos de las unidades proveedoras
de color comprenden, cada una, una sal de plata a una
concentración hasta de 320 mg. de plata/m². Sin embar
15 go, aunque la plata revelable está presente preferente
mente en concentraciones basadas en plata menores de
320 mg/m², es posible aplicar emulsiones mezcladas con
cubrimientos más altos en esta forma siempre que no
se revele más de 320 mg. de plata/m²; por ejemplo, di
20 chas emulsiones puede contener granos de haluro de
plata que son relativamente fotoinsensibles o pueden
contener restringentes del revelado, como los acopla-
dores que liberan un inhibidor del revelado, y aún
proveen un elemento fotográfico que se use ventajosa-
25 mente en los diversos procesos aquí descritos para

407588

27



proveer registros de imágenes mejoradas. En algunos
 casos, las emulsiones que contienen granos relativa-
 mente fotoinsensibles o inhibidores del revelado son
 convenientes para poder obtener cubrimientos más uni-
 5 formes del revestimiento con equipos revestidores me-
 nos precisos, así como por otras razones. Por lo tanto,
 los elementos fotográficos altamente preferidos de es-
 ta invención contienen por lo menos dos unidades pro-
 veedoras de color, conteniendo cada una emulsión de
 10 haluro de plata, definida de acuerdo con el "cubrimien-
 to efectivo" y la habilidad para ser revelada como una
 que, cuando es expuesta totalmente y procesada por
 cerca de 1 minuto a 38°C. en el Revelador A.

Revelador A

15	alcohol bencílico	10 ml.
	K_2SO_3	2 g.
	KBr	0,4 g.
	sulfato de hidroxilamina	2 g.
	di-paratoluenosulfonato de	
20	4-amino-N-etilo-N-(2-metoxi- etilo)-m-toluidina	5 g.
	K_2CO_3	30 g.
	Na_4EDTA	5 g.
	agua para hacer 1 litro	
25	pH: 10.1 a 24°C.	

21.10.72

407588



proporcionará menos de 320 mg. de plata metálica/m² y preferentemente menos de 160 mg/m². Se sobreentiende que el término "plata efectiva" se refiere a la cantidad de plata que es revelada en este ensayo y que las

5 proporciones de acoplador a plata están basadas en la "plata efectiva" que es producida por este tipo de revelado cuando así se especifique aquí. En la mayoría de los casos, la cantidad de plata efectiva como haluro de plata en el elemento fotográfico no-expuesto y

10 no-revelado será bastante similar a la cantidad de plata total presente como haluro de plata. La capa totalmente expuesta que contiene la emulsión de haluro de plata es una que es expuesta a la Dmax de la manera conocida en la técnica, por ejemplo, exponiéndola a

15 una lámpara de 500 vatios y 3000°K por cerca de 10 segundos (exposición total en el plano de la película = 11,3 x 10⁴ ergios/cm²).

De acuerdo con la invención, los acopladores fotográficos cromógenos se emplean en una concentración

20 de por lo menos dos veces, como de 3 a 20 veces, el peso de la plata en la emulsión de haluro de plata. Las proporciones por peso de acoplador a cubrimiento de plata que son particularmente útiles son de 3 a 15 partes por peso de acoplador por 1 parte por peso de plata.

25 Ventajosamente, el acoplador está presente en una

27 OCT



407588

cantidad suficiente para producir una densidad de por lo menos 1,7 y preferentemente por lo menos 2,0. Preferentemente, la diferencia entre la densidad máxima y la densidad mínima (que puede comprender plata no-
5 -blanqueada) es por lo menos 0,6 y preferentemente por lo menos 1,0.

Como aquí se usa, el término "acoplador fotográfico cromógeno" incluye cualquier compuesto que reacciona (o se acopla) con los productos de oxidación
10 del agente revelador de amina primaria aromática durante el revelado fotográfico para formar un colorante, y no son difusibles en un ligador coloidal hidrófilo (por ejemplo, gelatina) útil para el haluro de plata fotográfico. Los acopladores pueden formar colorantes
15 difusibles o no-difusibles. Los acopladores cromógenos típicamente útiles incluyen los acopladores fenólico, de 5-pirazolona y de cetometileno de cadena abierta. Los acopladores cromógenos específicos cian, magenta y amarillo que se pueden emplear en la práctica de
20 esta invención están descritos en la patente norteamericana de Graham et al 3.046.129 expedida el 24 de enero de 1962, columna 15, línea 45 - columna 18, línea 51, cuya divulgación se incorpora aquí como referencia. Dichos acopladores cromógenos se pueden dispersar de
25 cualquier manera conveniente, por ejemplo, usando los

27 OCT 1972


407588

los solventes y las técnicas descritas por Jelley et al en la patente norteamericana 2.322.027 expedida el 15 de junio de 1943 o por Fierke et al en la patente norteamericana 2.801.171 expedida el 30 de julio
5 de 1957. Cuando se emplean los solventes acopladores, las proporciones por peso más útiles de acoplador cromógeno a solvente acoplador están en la escala de cerca de 1:3 a 1:0,1. Los acopladores útiles incluyen los acopladores incorporados del tipo Fischer tales como los descritos en la patente norteamericana de Fischer 1.055.155 expedida el 4 de marzo de 1913 y particularmente los acopladores no-difusibles del tipo Fischer que contienen cadenas ramificadas de carbono, por ejemplo, los mencionados en las referencias citadas en la patente norteamericana de Frohlich et al
10 2.376.679 expedida el 22 de mayo de 1945, columna 2, líneas 50-60. Los acopladores particularmente útiles en la práctica de esta invención son los acopladores cromógenos no-difusibles que forman colorantes no-difusibles.
15 20

En una forma altamente preferida de la invención, los elementos fotográficos comprenden un soporte que tiene aplicada por lo menos una unidad proveedora de imagen de colorante que contiene una sal
25 de plata fotosensible, preferentemente haluro de pla-

407588

27 OCT 1972



ta, que tiene asociado un acoplador en un exceso estequiométrico de por lo menos 40% y preferentemente por los menos 70%. La equivalencia de los acopladores cromógenos es conocida en la técnica; por ejemplo, un acoplador 4-equivalente requiere 4 moles de revelador cromógeno oxidado, que a su vez requiere el revelado de 4 moles de plata, para producir 1 mol. de colorante. Por lo tanto, para una reacción estequiométrica con haluro de plata, un peso 1-equivalente de este acoplador será 0,25 ml. De acuerdo con esta invención, la unidad proveedora de imagen cromógena comprende por lo menos un 40% en exceso del peso equivalente del acoplador cromógeno proveedor de imagen de colorante necesario para reaccionar en una base estequiométrica con la plata revelable y preferentemente un 70% en exceso de dicho acoplador. En una forma altamente preferida, un exceso de por lo menos 110% del acoplador está presente en dichas capas proveedoras de imagen de colorante basado en la plata. Preferentemente, la proporción de acoplador a plata está basada en la plata efectiva aquí definida. La proporción también se puede definir como un exceso equivalente con una proporción de acoplador a plata de por lo menos 1,4:1, y preferentemente por lo menos 1,7:1 (es decir, siendo 2:1 un exceso de 100%). En ciertas formas preferidas,

407 588



los acopladores fotográficos cromógenos se emplean en las unidades proveedoras de imagen de colorante en una concentración de por lo menos 3 veces, como de 3 a 20 veces, el peso de la plata en la emulsión de halu
5 ro de plata. Las proporciones por peso de acoplador a plata que son particularmente útiles son de 4 a 15 partes por peso de acoplador a 1 parte por peso de plata. Ventajosamente, el acoplador está presente en una cantidad suficiente para producir una densidad
10 de por lo menos 1,7 y preferentemente por lo menos 2,0. Generalmente, los acopladores utilizados en los elementos de esta invención tendrán un peso equivalente menor de 1500 y preferentemente menor de 1000 (es decir, el peso molecular dividido por el número de
15 puntos de acoplamiento funcionales).

Se sobreentiende que la densidad del colorante puede variar con el agente revelador combinado con el acoplador respectivo y, por lo tanto, la cantidad de acoplador se puede ajustar para proveer la den
20 sidad deseada. Preferentemente, cada unidad contiene por lo menos 1×10^{-4} moles/m² de acoplador cromógeno.

Ventajosamente, los acopladores fotográficos cromógenos utilizados son escogidos de modo que produzcan una buena imagen de colorante neutral. Preferentemente, el colorante cian formado tiene su mayor
25

27 OCT. 1972



407588

absorción de luz visible entre cerca de 600 y 700 nm, el colorante magenta tiene su mayor absorción entre cerca de 500 y 600 nm, y el colorante amarillo tiene su mayor absorción entre cerca de 400 y 500 nm.

5 El término "no-difusible" como aquí se usa aplicado a los acopladores y a los productos derivados de los acopladores, tiene el significado comúnmente aplicado al término en la fotografía en colores y denota los materiales que para todos los fines prácticos no emigran o vagan a través de las capas fotográficas de coloide hidrófilo, como la gelatina, particularmente durante el procesamiento en soluciones acuosas alcalinas. El término "inmóvil" tiene el mismo significado. Los términos "difusible" y "móvil" tienen
10
15 el significado contrario.

Los granos de haluro de plata fotosensibles y los acopladores fotográficos cromógenos se pueden dispersar en coloides, que se pueden emplear solos o en combinación. Los materiales hidrófilos apropiados
20 incluyen las sustancias naturales como las proteínas, por ejemplo, gelatina, derivados de gelatina, derivados de celulosa, polisacáridos como dextrano, goma arábiga y similares; y sustancias poliméricas sintéticas, como los compuestos de polivinilo solubles en agua,
25 como poli(vinilpirrolidona), polímeros de acrilamida

407588



y similares. A las soluciones revestidoras se les pueden añadir agentes espesadores apropiados.

Las capas de emulsión fotográfica descritas y las otras capas de un elemento fotográfico que se emplean en la práctica de esta invención también se pueden usar solas o en combinación con otros coloides hidrófilos permeables al agua o compuestos poliméricos sintéticos.

Las capas fotosensibles de esta invención se aplican de tal modo que el ligador coloidal hidrófilo para el haluro de plata es aplicado a una concentración menor de cerca de 1080 miligramos por metro cuadrado, como cerca de 215 a 970 miligramos por metro cuadrado o, preferentemente, cerca de 215 a 800 miligramos por metro cuadrado.

Es conveniente mantener una proporción por peso de acoplador fotográfico cromógeno a coloide hidrófilo cerca de 1:1 a 1:2. Además, es conveniente mantener una proporción por peso de plata a coloide hidrófilo de 1:2 a 1:20 y preferentemente de 1:3 a 1:15. Estas proporciones proveen revestimientos que tienen propiedades físicas apropiadas. Cuando se utilizan proporciones por peso de plata a coloide hidrófilo de más de cerca de 1:2 y de acoplador a coloide hidrófilo de más de 1:1, los revestimientos se vuelven extrema-

27 OCT 1972

407588

damente blandos. Cuando se utilizan proporciones de plata a coloide hidrófilo menores de cerca de 1:20, las ventajas de la invención con respecto a la nitidez aumentada, la granulación mejorada, la habilidad para ser revelado , la alta velocidad y el velo reducido tienden a ser disminuidas. Las proporciones molares de acoplador a coloide hidrófilo menores de 1:2 tienden a producir una pérdida de nitidez y granulación y a disminuir la estabilidad mejorada del colorante.

Las proporciones de plata a acoplador mencionadas más arriba son convenientes para obtener una forma apropiada de la curva sensitométrica fotográfica y una densidad de colorante suficiente.

Los elementos de esta invención se procesan ventajosamente de acuerdo con los procedimientos descritos en la solicitud de patente norteamericana de Bissonette 189.289 presentada el 14 de octubre de 1971 y en la solicitud de patente norteamericana de Travis 256.071 presentada el 23 de mayo de 1972. Los diversos agentes oxidantes que se pueden utilizar en combinación con los agentes reveladores cromógenos de amina primaria aromática para revelar los elementos de esta invención, deben tener una reactividad, con el agente revelador cromógeno, generalmente similar a la de hexamina-cobalto (III). Los oxidantes preferidos son los



407588

complejos metálicos, como un complejo de un metal de transición, por ejemplo, un complejo de un metal del Grupo VIII, o un complejo de un metal de la Serie 4 de la tabla periódica que aparece en las páginas 54 y 55 del Handbook of Chemistry de Lange, 8va Edición, publicado por Handbook Publishers, Inc., Sandusky, Ohio, 1952. Dichos complejos tienen una molécula con un átomo o ión metálico. Este átomo o ión metálico está rodeado por un grupo de átomos, iones de otras moléculas que son conocidos genéricamente como ligantes. El átomo o ión metálico en el centro de estos complejos es un ácido Lewis; los ligantes son bases Lewis. Los complejos Werner son ejemplos bien conocidos de dichos complejos. Las sales metálicas útiles típicamente son capaces de existir en por lo menos dos estados de valencias. En un aspecto preferido de la invención, los complejos metálicos son aquéllos conocidos por los químicos americanos como "inertes" y por los químicos europeos como "robustos". Los complejos particularmente útiles son los complejos de un ión metálico con un ligante que, cuando una porción de prueba del mismo se disuelve a una concentración 0,1 molar a 20°C. en una solución solvente inerte que también contiene una concentración 0,1 molar de un ligante marcado de la misma especie que no es coordinado,

4374

27 0



407588

no exhibe esencialmente ningún intercambio de ligantes no-coordinados y coordinados por lo menos durante 1 minuto, y preferentemente, por lo menos, durante varias horas, como hasta cinco horas o más. Esta prueba se lleva a cabo ventajosamente bajo las condiciones de pH que serán utilizadas en la práctica de la invención. En la fotografía de haluro de plata, esto será generalmente a un pH de cerca de 8 a 13. Muchos complejos metálicos útiles en esta invención no muestran esencialmente ningún intercambio de ligantes no-coordinados y coordinados por varios días. La definición de complejos metálicos "inertes", y el método para medir el intercambio de ligantes usando isótopos radioactivos para marcar los ligantes, son bien conocidos en la técnica. Ver, por ejemplo, Taube, Chem. Rev., Vol. 50, página 69 (1952) y Basolo y Pearson, Mechanisms of Inorganic Reactions. A Study of Metal Complexes and Solutions, 2da Edición, 1967, publicado por John Wiley and Sons, página 141. Más detalles con respecto a la medición de intercambio de ligante aparecen en los artículos de Adamson et al, J. Am. Chem. Soc., Vol. 73, página 4789 (1951). Los complejos metálicos inertes se deben contrastar con los complejos lábiles que, cuando se ensayan por el método descrito más arriba, tienen una mediana vida de reacción generalmente menor de 1 mi-

407588



nuto. Los quelatos metálicos son un tipo especial de complejo metálico en donde el mismo ligante (o molé-
cula) está unido al ión metálico central en dos o más
puntos diferentes. Los quelatos metálicos generalmente
5 exhiben un intercambio de ligante algo menor que los
complejos que no son quelatos. Los quelatos del tipo
lábil pueden tener una media-vida de varios segundos,
o quizás ligeramente mayor. Generalmente, los agentes
oxidantes empleados no son reducidos a un metal de
10 valencia cero durante la reacción redox de la inven-
ción.

Los complejos metálicos preferidos de acuerdo con esta invención tienen números de coordinación de 6, y son conocidos como complejos octaédricos. Los
15 complejos de cobalto son especialmente útiles en la
práctica de esta invención. La mayoría de los comple-
jos cuadrados planos (que tienen un número de coordi-
nación de 4) son bastante lábiles, aunque algunos com-
plejos cuadrados planos de los metales del Grupo VIII,
20 particularmente los complejos cuadrados planos de pla-
tino y paladio, exhiben una falta de actividad a un
intercambio rápido de ligantes.

Es posible usar una gran variedad de ligantes con un ión metálico para formar los complejos me-
25 tállicos apropiados. Casi todas las bases Lewis (es

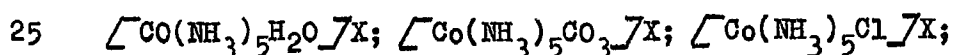
27 OCT 1972

407588



decir, las sustancias que tienen un par de electrones sin compartir) pueden ser ligantes en los complejos metálicos. Algunos ligantes típicamente útiles incluyen los haluros, por ejemplo, cloruro, bromuro y fluoruro, nitrito, agua, amino, etc., incluyendo tales ligantes usuales como los mencionados en la página 44 de Baso-
5 lo et al, supra. La calidad lábil de un complejo está influenciada por la naturaleza de los ligantes seleccionados para formar dicho complejo.

10 Los complejos de cobalto particularmente útiles tienen un número de coordinación de 6 y tienen un ligante seleccionado del grupo compuesto etilenodiamina (en), dietilenotriamina (dien), trietilenotetraamina (trien), ammina (NH₃), nitrato, nitrito, azida, cloruro, tiocianato, isotiocianato, agua, carbonato y propilenodiamina (tn). Los complejos de cobalto preferidos comprenden 1) por lo menos dos ligantes de etilenodiamina, o 2) por lo menos cinco ligantes de amina, o 3) un ligante de trietilenotetraamina. Las sales de cobalto-hexamina son especialmente útiles (por ejemplo, el cloruro, bromuro, sulfito, sulfato, perclorato, nitrato y acetato). Algunos otros complejos de cobalto específicos muy útiles incluyen aquellos que tiene una de las fórmulas siguientes:



407588



1972

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]$; $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{X}$; cis- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{N}_3)_2]\text{X}$;
trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{NCS})]\text{X}$; trans- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{N}_3)_2]\text{X}$; cis-
 $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{N}_3]\text{X}$; cis- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{X}$; trans- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{X}$;
 $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{SCN})_2]\text{X}$; $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]\text{X}$; $[\text{Co}(\text{tn})_3]\text{X}$;
5 $[\text{Co}(\text{tn})_2(\text{en})]\text{X}$; y $[\text{Co}(\text{tn})(\text{en})_2]\text{X}$; en donde X repre-
senta uno o más aniones determinados por la regla de
neutralización de carga. Los complejos que contienen
metales nobles o metales ferromagnéticos oxidados ta-
les como complejos de Gr^{III} , Fe^{III} , Rh^{III} , Pt^{IV} , Pd^{IV}
10 y Ir^{III} , que tienen reactividades simialres a los com-
plejos mencionados más arriba, se pueden usar en la
práctica de esta invención. Los equilibrios redox pu-
blicados en Stability Constants of Metal-Ion Complexes,
Sillen y Martell, publicado por The Chemical Society,
15 Burlington House, London, England (1964), indican que
otros complejos tienen reactividades similares a los
complejos de cobalto mencionados más arriba.

Con muchos complejos, como cobalto-hexamina,
los aniones no-coordinados seleccionados pueden afec-
20 tar substancialmente la calidad reductora del complejo.
Los aniones siguientes se anotan en el orden de los que
aumentan la estabilidad de los complejos de cobalto-
-hexamina: bromuro, cloruro, nitrito, perclorato, ace-
tato, carbonato, sulfito y sulfato. Otros aniones tam-
25 bién afectarán la calidad reductora del complejo. Por



407588

lo tanto, estos aniones no-coordinados se deben escoger para proveer complejos que muestren el grado deseado de habilidad reductora. Algunos otros aniones no-coordinados útiles incluyen hidrocloreto, nitrato, tiocianato, ditionato e hidróxido. Los complejos neutros tales como $[\text{Co}(\text{dien})(\text{SCN})_2\text{OH}]$, son útiles, pero generalmente se prefieren los complejos cargados positivamente.

Los agentes reveladores cromógenos de amina primaria aromática más útiles incluyen 3-acetamido-4-amino-N,N-dietilanilina, sulfato de p-amino-N-etilo-N-(β -hidroxietilo) anilina, N,N-dietilo-p-fenilendiamina, 2-amino-5-dietilaminotolueno, N-etilo-N-(β -metanosulfonamidoetilo)-3-metilo-4-aminoanilina, 4-amino-3-metilo-N-etilo-N-(β -metoxietil)anilina, 4-amino-N-etilo-3-metilo-N-(β -sulfoetilo)anilina, hidrocloreto de 4-amino-N,N-dietilanilina, hidrocloreto de 4-amino-3-metilo-N,N-dietilanilina, sulfato hidratado de 4-amino-3-metilo-N-etilo-N-(β -metanosulfonamido)etilanilina, sulfato de 4-amino-3-metilo-N-etilo-N-(β -hidroxietil)anilina, sulfato hidratado de 4-amino-3-dimetilamino-N,N-dietilanilina, hidrocloreto de 4-amino-3-metoxi-N-etilo-N-(β -hidroxietil)anilina, dihidrocloreto de 4-amino-3-(β -metanosulfonamido)etilo-N,N-dietilanilina, di-p-toluensulfonato



407588

de 4-amino-N-etilo-N-(2-metoxietilo)-m-toluidina, y
similares. Ver Bent et al, JACS, Vol. 73, páginas 3100-
-3125 (1951) para más agentes reveladores cromógenos
típicamente útiles. Se sobreentiende que muchos de los
5 agentes reductores presentes son más eficaces a un pH
alto, como un pH cerca de 8 a 13.

Los elementos de esta invención se pueden
procesar para proveer imágenes de colorante negativas
o reversibles, por ejemplo, usando un procedimiento
10 generalmente similar al descrito en la patente nortea
mericana de Graham et al 3.046.129. En los procesos
de inversión, es conveniente, remover o desactivar la
imagen de plata negativa inicial antes de poner en
contacto la película con la solución reveladora cro-
15 mógena que contiene el complejo metálico para evitar
la interacción indeseable entre el revelador, el com-
plejo metálico y la imagen de plata inicial.

Las unidades proveedoras de imagen de colo-
rante aquí descritas también son útiles en los elemen
20 tos de transferencia por difusión. La unidad proveedo
ra de imagen de colorante puede contener inicialmente
acopladores inmóviles o colorantes liberales, o los
colorantes pueden ser inicialmente móviles. Los siste
mas típicos de transferencia de imagen en donde se
25 pueden usar las unidades proveedoras de imagen de co-

407588



lorante incluyen la patente norteamericana de Rogers
2.983.606 expedida el 9 de mayo de 1961, la patente
norteamericana de Whitman 3.227.552 expedida el 27 de
agosto de 1964, la patente norteamericana de Bloom
5 3.443.940 y la patente norteamericana de Rogers 3.443.943
expedidas el 13 de mayo de 1969, las patentes nortea-
mericanas de Land 3.415.644, 3.415.645 y 3.415.640 ex-
pedidas el 10 de diciembre de 1968, la patente belga
de Cole 757.959 expedida el 23 de abril de 1971 y si-
10 milares.

Las emulsiones fotográficas aquí empleadas
se pueden lavar de acuerdo con los procedimientos con-
vencionales, y pueden contener sensibilizadores, anti-
velos, estabilizadores, endurecedores, plastificantes,
15 lubricantes, agentes tensioactivos, colorantes sensi-
bilizadores espectrales y otros aditivos fotográficos
similares. Los elementos fotográficos también pueden
llevar capas que pueden contener varias capas anties-
táticas o conductoras, filtros, agentes abrillantado-
20 res y similares. Las capas fotográficas se pueden apli-
car mediante los procedimientos típicos incluyendo
revestimiento por inmersión, revestimiento con chorro
de aire dosificador, revestimiento por cortina o re-
vestimiento por extrusión usando las tolvas del tipo
25 descrito en la patente norteamericana de Beguin 2.681.294

407588



expedida el 15 de junio de 1954, o mediante otros procedimientos revestidores. Los elementos de esta invención también son apropiados para usarse en los procesos de transferencia de coloide y de transferencia de imágenes cromógenas del tipo descrito hasta el presente en la técnica.

Las unidades fotográficas proveedoras de imagen de colorante pueden ser aplicadas sobre una gran variedad de soportes. Los soportes típicos incluyen película de nitrato de celulosa, película de éster de celulosa, película de poli(acetal de vinilo), película de poliestireno, película de poli(tereftalato de etileno), película de policarbonato y películas afines o materiales resinosos, así como vidrio, papel, metal y similares. Típicamente, se emplea un soporte flexible, especialmente un soporte de papel, que puede estar parcialmente acetilado o revestido con barita y/o un polímero de una alfa-olefina, particularmente un polímero de una alfa-olefina que contenga de 2 a 10 átomos de carbono como polietileno, polipropileno, copolímeros de etilenobuteno y similares. Las unidades proveedoras de color pueden ser aplicadas sobre el mismo lado del soporte o sobre el lado opuesto del soporte cuando se desee, tal como cuando se usa un soporte de película transparente. Los elementos fotográficos se pueden



407588

revestir con el arreglo de capas usado en la mayoría de los elementos multicolor o se pueden revestir en la forma usada en los elementos para rayos X y similares. En el último caso, la sensibilidad espectral efectiva de las unidades proveedoras de colorante de la imagen puede ser igual o diferente, según las áreas del espectro electromagnético que se deseen registrar.

Los ejemplos siguientes se incluyen para un mejor entendimiento de la invención.

El ejemplo 1 ilustra el aumento en la velocidad, en el contraste y en la densidad del colorante, y el velo reducido, que se obtienen cuando se usan los elementos y los procesos fotográficos de esta invención.

Ejemplo 1

Una serie de emulsiones de gelatina-clorobromuro de plata (15% mol de Cl^- y 85% mol de Br^-) que contienen un acoplador fotográfico fenólico formador de colorante cian, como 2-(2,4-di-terc.-amilfenoxi)butiramido-4,6-dicloro-5-metilfenol, se aplicaron sobre un soporte de papel con un cubrimiento de plata de 5,25 mg. por $0,09 \text{ m}^2$ y un cubrimiento de acoplador de 35 mg. por $0,09 \text{ m}^2$. El acoplador se dispersó en 17,5 mg. de un solvente acoplador, como ftalato de dibutilo, por $0,09 \text{ m}^2$. La cantidad de gelatina

407588



varía según se muestra en la tabla siguiente:

	<u>Gelatina</u>	<u>Proporción de Ag² a Gelatina</u>	<u>Proporción de Acoplador a Gelatina</u>
5	Revestimiento 1 (técnica anterior) 240 mg/0,09m ²	1:46	1:6,5
	Revestimiento 2 (invención) 60 mg/0,09m ²	1:11,5	1:1,6
	Revestimiento 3 (invención) 40 mg/0,09m ²	1:8	1:1,1

Los revestimientos fueron expuestos a través de una es
 10 cala de densidades a una luz roja y luego se revelaron por siete minutos a 30°C. en el revelador siguiente:

	Agua	800 ml.
	Alcohol bencílico	10 ml.
	Na ₂ SO ₃	2 g.
15	NaCl	0,5 g.
	NaBr	0,5 g.
	Sulfato de hidroxilamina	2 g.
	di-p-toluenosulfonato de 4-amino-3-metilo-N-etilo-N-β-metoxietil-anilina	5 g.
20	Na ₂ CO ₃ (anhidro)	30 g.
	[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃	1,6 g.
	Agua para hacer 1 litro	
	pH: 10,1 a 75°C.	

25 Luego, los elementos se blanquearon, fijaron y secaron

21.10.72

407 588



y los revestimientos de acuerdo con la invención se compararon con el revestimiento de la técnica anterior (Revestimiento 1) obteniéndose los resultados siguientes:

5

Tabla 1

	<u>Velo</u>	<u>Velocidad</u>	<u>Contraste</u>	<u>Dmax</u>
Revestimiento 2	-0,23	40,13	41,02	40,2
Revestimiento 3	-0,24	40,15	40,92	40,2

Una comparación visual mostró que las imágenes en el Revestimiento 1 (técnica anterior, alta concentración de gelatina) eran más granulosas y menos nítidas que en los Revestimientos 2 y 3 de la invención, que emplean concentraciones bajas de gelatina. Generalmente, se obtuvieron resultados similares en cada capa de los revestimientos de capas múltiples, como las capas típicas de emulsión de haluro de plata sensibles al rojo, verde y azul que contenían, respectivamente, los acopladores fotográficos cromógenos formadores de cian, magenta y amarillo. Además, generalmente, se obtuvieron resultados similares cuando los acopladores fotográficos utilizados eran los acopladores del tipo Fischer, por ejemplo, los acopladores no-difusibles del tipo Fischer que contienen cadenas de carbono ramificadas, como las descritas en la patente norteamericana de Frochlich et al 2.371.679 expedida el 22 de mayo de 1945.

407588



Además generalmente, se obtuvieron resultados similares cuando se usaron otros coloides en vez de la gelatina.

El aumento inesperado en la estabilidad al calor de los colorantes formados en las emulsiones de bajo vehículo de la invención se ilustra en el ejemplo 2.

Ejemplo 2

Se preparó una serie de revestimientos de la manera descrita en el ejemplo 1, pero usando las concentraciones de gelatina, plata y acoplador mostradas en la Tabla II. La pérdida de colorante, a una densidad de 1,0, se midió después de almacenar en un horno seco a 77°C. por dos semanas. El por ciento de pérdida de colorante se muestra en la Tabla 2 para cada revestimiento.

Tabla 2

Revestimiento No.	Gelatina (mg/m ²)	Plata (mg/m ²)	Acoplador (mg/m ²)	Estabilidad del colorante (% de pérdida)
1-técnica anterior	2600	185	375	39
2-técnica anterior	1300	185	375	39
3	640	185	375	33
4	440	185	375	28
5-técnica anterior	2600	55	375	39

27 OCT 1972

407588



6-técnica anterior	1300	55	375	35
7	640	55	375	31
8	350	55	320	23
9	235	55	215	22

5 Los resultados en la tabla anterior muestran el aumento que se obtiene en la estabilidad del colorante cian cuando el cubrimiento de vehículo es reducido a cantidades por debajo de cerca de 970 mg./m^2 . Esto es inesperado ya que, generalmente, se considera que la gelatina contribuye a la estabilidad del colorante.

Ejemplo 3

Se prepararon dos revestimientos de capas múltiples usando las concentraciones (en mg. por m^2) mostradas en la Tabla 3. El haluro de plata en las capas fotosensibles es clorobromuro de plata (cerca de 15% mol de cloruro y 85% mol de bromuro) cuyos granos tienen un tamaño promedio de cerca de 0,3 micrón en las capas magenta y cian, y un tamaño promedio de cerca de 1,2 micrones en la capa amarilla. En este ejemplo se utilizó el acoplador formador de colorante cian usado en el ejemplo 1. El acoplador formador de colorante amarillo es α -[4-(4-benciloxifenilsulfonilo)fenoxi]- α -pivalilo-2-cloro-5-[α -(2,4-di-terc-amilfenoxi)butiramido]acetanilida y el acoplador formador de colorante magenta es 1-(2,4,6-triclorofenilo)-3-[2-



407 588

-cloro-5-(α -{4-hidroxi-3-terc-butilfenoxi}tetradecanamido)amino-7-5-pirazolona. Los acopladores cian y magenta se disolvieron en el solvente acoplador ftalato de dibutilo en una proporción por peso de 1: $\frac{1}{2}$ y 1:1/4 (acoplador:solvente), respectivamente y el acoplador amarillo se disolvió en el solvente acoplador fosfato de tricresilo en una proporción por peso de 1: $\frac{1}{2}$ (acoplador:solvente).

Tabla 3

10	Gelatina		Acoplador		Plata		
	Revesti- miento 1	Revesti- miento 2	Revesti- miento 1	Revesti- miento 2	Revesti- miento 1	Revesti- miento 2	
	Sobrerre- vestimiento	1080	860	---	---	---	---
	Cian	1700	650	375	375	55	55
15	Capa inter- media	2500	1700	---	---	---	---
	Magenta	2300	900	540	540	85	85
	Capa inter- media	1080	860	---	---	---	---
	Amarilla	2150	970	800	800	215	215
20	Soporte	---	---	---	---	---	---

Los revestimientos fueron expuestos sensitométricamente a la luz roja, verde y azul, se revelaron con la solución reveladora usada en el ejemplo 1, blanquearon, fijaron, lavaron y secaron. Los valores del velo se

27 OCT 1972

407588

muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

	<u>Técnica Anterior</u>	<u>Invención</u>	<u>Velo</u>	
	<u>Revestimiento 1</u>	<u>Revestimiento 2</u>		
5	Rojo	0,24	0,18	-0,06
	Verde	0,17	0,16	- 0,01
	Azul	0,22	0,19	-0,03

Los datos anteriores muestran una reducción significativa en el velo cuando la concentración de vehículo es disminuida en las capas de emulsión fotográfica que tienen cubrimientos bajos de plata. Las imágenes en el Revestimiento 2, de la invención, son menos granulosas que las imágenes del Revestimiento 1 de la técnica anterior, que contiene los cubrimientos convencionales de coloide. Se obtuvieron resultados generalmente similares cuando se utilizaron los acopladores del tipo Fischer, como los descritos en la patente norteamericana de Frohlich et al 2.376.679 expedida el 22 de mayo de 1945. Además, se obtuvieron resultados generalmente similares con diferentes oxidantes, como: $[Co(en)_2-dien]Cl_2.HCl$, $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2](ClO_3)$, $[Co(NH_3)_5H_2O](ClO_4)_3$, $trans-NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$, $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$, $[Co(NH_3)_4CO_3]NO_3$, $[Co(NH_3)_5CO_3]NO_3$, $trans-[Co(en)_2Cl_2]Cl.HCl$, $trans-[Co(en)_2(N_3)(NO_2)]S_2O_6$, $[Co(en)_2NO_3]$, $[Co(en)_2NO_3]$, $[Co(dien)(SCN)_2(OH)]$.

21.10.72

27 OCT. 1972


407588

$[\text{Co}(\text{trien})(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, cis- $[\text{Co}(\text{trien})\text{Cl}_2]\text{Cl}$,
 $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2](\text{ClO}_4)_3$, $[\text{Co}(\text{trien})(\text{N}_3)_2]\text{NO}_3$ y $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_3$.

Ejemplo 4

5 Una muestra de cada uno de los dos revestimientos de capas múltiples preparados y expuestos como se describe en el ejemplo 3 fué procesada en el orden siguiente:

	revelado cromógeno	0,5 min. - 40°C.
10	ampliación	1,5 min. - 40°C.
	blanqueo-fijado	1 min. - 40°C.
	lavado	1,5 min. - 26°C.

Los baños procesadores son los siguientes:

Revelador cromógeno

15	alcohol benólico	15 ml.
	K_2SO_3	4 g.
	KBr	0,4 g.
	sulfato de hidroxilamina	2 g.
	di-p-toluensulfonato de 4-amino-	7,5 g.
20	N-etilo-N-(2-metoxietilo)-m-toluidina	
	K_2CO_3	30 g.
	ácido diaminopropanoltetraacético	5 g.
	agua para hacer 1 litro	
25	pH 10,1	

407588



Amplificador

	alcohol benéfico	15 ml.
	$\text{[Co(NH}_3\text{)}_6\text{]Cl}_3$	10 g.
	KBr	2 g.
5	K_2CO_3	7,5 g.
	K_2SO_3	2,0 g.
	ácido diaminopropanoltetraacético	10,0 g.
	agua para hacer 1 litro	
	pH 10,1	

10

Blanqueador-Fijador

	ácido diaminopropanoltetraacético	3 g.
	ácido acético	20 ml.
	60% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	150 ml.
	Na_2SO_3	15 g.
15	$\text{[Co(NH}_3\text{)}_6\text{]Cl}_3$	3 g.
	agua para hacer 1 litro	
	pH 4,5	

El revestimiento con baja concentración de gelatina (revestimiento 2) muestra mejoramientos sobre el revestimiento con alta concentración de gelatina (revestimiento 1) cuando se procesó de la manera descrita más arriba. Se obtuvieron resultados similares a los obtenidos en el ejemplo 3.

Ejemplo 5

25 Los revestimientos del ejemplo 3 se mantuvie

407588



ron durante 1 año en las condiciones usuales de almacenamiento, a una temperatura de 24°C. y luego se procesaron de la manera descrita en el ejemplo 4. Se observaron las mismas ventajas mencionadas en el ejemplo 3, especialmente con respecto a la imagen cian. En particular, se observará que las densidades mínimas de los colorantes de la imagen en el revestimiento con alta concentración de gelatina eran mucho mayores que en el revestimiento con baja concentración de gelatina, como se muestra en la tabla siguiente:

Tabla 5

	<u>Revestimiento con alta concentración de gelatina</u>	<u>Revestimiento con baja concentración de gelatina</u>
	<u>D_{min}</u>	<u>D_{min}</u>
15 cian	0,22	0,17
magenta	0,26	0,20
amarillo	0,30	0,23

En ciertas formas de esta invención es conveniente aplicar la capa de haluro de plata por separado y tener adyacente a cada lado de la misma una capa con el acoplador cromógeno, formando dichas capas la unidad proveedora de imagen de colorante. Los ejemplos 6 y 7 muestran estructuras de este tipo en donde se observan propiedades fotográficas mejoradas tales como velocidad, granulación y similares.

Ejemplo 6

Tres elementos de película que contenían unidades proveedoras de imagen de colorante magenta se aplicaron sobre un soporte de acetato de celulosa que contenía una capa antihalo de negro de humo. Los

5 elementos se prepararon de la manera siguiente:

Elemento A (control):

1. soporte;
 2. capa conteniendo 258 mg/m² de AgClBr basado en plata, 1430 mg/m² de 1-(6-cloro-2,4-dimetilfenilo)-3- α -(m-pentadecilfenoxi)butiramido-5-pirazolona (Acoplador A) dispersado 1:1 en fosfato de tricresilo y 2365,6 mg/m² de gelatina.
- 10

15 Elemento B

1. soporte;
 2. capa conteniendo 709,7 mg/m² del acoplador A dispersado 1:1 en fosfato de tricresilo y 785 mg/m² de gelatina;
 3. capa conteniendo 258 mg/m² de AgClBr basado en plata y 785 mg/m² de gelatina;
 4. capa conteniendo 709,7 mg/m² del acoplador A dispersado 1:1 en fosfato de tricresilo y 785 mg/m² de gelatina.
- 20

25

407588



Elemento C

1. soporte;
2. capa conteniendo 709,7 mg/m² del acopla-
dor a dispersado 1:1 en fosfato de tricre-
silo y 709,7 mg/m² de gelatina;
3. capa conteniendo 258 mg/m² de AgClBr basa-
do en plata y 107,5 mg/m² de gelatina;
4. capa conteniendo 709,7 mg/m² del acopla-
dor A dispersado 1:1 en fosfato de tri-
cresilo y 709,7 mg/m² de gelatina.

Cada uno de los elementos fué expuesto en un sensitómetro y procesado a 38°C. de la manera siguiente:

Elemento A

15	revelador	2 minutos
	blanqueador-fijador	2 minutos
	lavado	2 minutos
	estabilizador	2 minutos

Elementos B y C

20	revelador-amplificador	2 minutos
	blanqueador-fijador	2 minutos
	lavado	2 minutos
	estabilizador	2 minutos

El revelador tiene la fórmula :

25



	Na_2SO_3	1 g/l.
	hidrocloruro de 4-amino-3- metilo-N,N-dietilanilina	3 g/l.
	Na_2CO_3	20 g/l.
5	NaBr	1 g/l.
	sal de sodio del ácido etilenodiaminatetra- acético	1 g/l.
	agua para hacer 1 litro	
10	pH de 10,75 a 24°C.	

El revelador-amplificador tiene la misma fórmula que el revelador mencionado más arriba con la adición de 1,6 g/l. de $\text{[Co(NH}_3)_6\text{]Cl}_3$. El blanqueador-fijador tiene la fórmula siguiente:

15	ácido diaminopropanoltetraacético	3 g.
	ácido acético	20 ml.
	60% $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	150 ml.
	Na_2SO_3	15 g.
	$\text{[Co(NH}_3)_6\text{]Cl}_3$	3 g.
20	agua para hacer 1 litro	
	pH: 4,5	

Las velocidades de las imágenes reveladas son substancialmente idénticas y el velo está dentro de 0,06 unidad de densidad para todas las muestras.

25 La gamma en todos los casos es aproximadamente 1,0. La

407588



raíz cuadrada de la media de los cuadrados de la granulación se mide a los mismos puntos de densidad mediante los procedimientos descritos por Altman, Applied Optics, "The Measurements of RMS Granularity", páginas 5 35-38, 1963, y se registra para cada muestra como ó (D).

Raíz cuadrada de la media de los cuadrados de la granulosidad - ó(D)

	Elemento A	0,0065
10	Elemento B	0,0044
	Elemento C	0,0045

Hay un mejoramiento substancial en la granulación de los elementos B y C con una velocidad y una nitidez equivalentes.

15 Se obtuvieron mejoramientos similares en la granulación cuando la unidad proveedora de imagen de colorante amarillo, la unidad proveedora de imagen de colorante cian y la unidad proveedora de imagen de colorante magenta de un elemento fotográfico multicolor 20 fueron aplicadas con las capas de los acopladores respectivos adyacentes a cada lado de cada capa de emulsión de haluro de plata.

Ejemplo 7

25 Dos elementos de película que contenían unidades proveedoras de imagen de colorante magenta fueron

407588

27 OCT. 1972



aplicados sobre un soporte de papel de la manera siguiente:

Elemento A (control)

1. soporte;
- 5 2. capa conteniendo 1709,7 mg/m² de gelatina, 376,3 mg/m² de 2-[α-(2,4-di-terc-amilfenoxi)butiramido]-4,6-dicloro-5-metilfenol dispersado 1:1 en fosfato de tricresilo y 56,4 mg/m² de AgClBr basado en plata.

Elemento B (control)

1. soporte;
- 15 2. capa conteniendo 860,2 mg/m² de gelatina y 193,5 mg/m² de 2-[α-(2,4-di-terc-amilfenoxi)butiramido]-4,6-dicloro-5-metilfenol dispersado 1:1 en fosfato de tricresilo;
3. capa conteniendo 56,4 mg/m² de AgClBr basado en plata y 21,5 mg/m² de gelatina;
- 20 4. capa conteniendo 860,2 mg/m² de gelatina y 193,5 mg/m² de 2-[α-(2,4-di-terc-amilfenoxi)butiramido]-4,6-dicloro-5-metilfenol dispersado 1:1 en fosfato de tricresilo.

25 Los elementos fueron expuestos a la luz roja

21.10.72

407588



27 OCT 1972

en un sensitómetro y se revelaron a una gamma y un ve
lo idénticos mediante el proceso del ejemplo 1. El ele
mento B fué 0,3 log de la exposición más rápido que
el elemento A.

5 Ejemplo 8

Se prepararon revestimientos de capas múlti
ples de la manera descrita en el ejemplo 3 en donde
las emulsiones de haluro de plata sensibles al azul,
verde y rojo contenían respectivamente 172, 107,5 y
10 64,5 mg. de plata/m² de revestimiento. Las concentra-
ciones de los acopladores se variaron según la matriz,
de la manera siguiente:

	<u>Concentración del acoplador (mg/m²)</u>	<u>Equivalencia del acoplador Equivalentes de plata</u>
15 cian	225; 379,6	1,52 - 2,54
magenta	268,8; 322,6; 591,4	1,28 - 3,0
amarillo	591,4; 645,2; 806,5; 967,7; 1172; 1290,3	0,82 - 1,76

Las muestras expuestas a una imagen se pro-
20 cesaron mediante los procedimientos de los ejemplos 3
y 4. Se obtuvo una buena reproducción de los colores
con todas las muestras, obteniéndose los mejores resul-
tados cuando la proporción de acoplador a plata real
fué de 1:1,4 o mayor, usando especialmente esta propor-
25 ción en las capas cian y magenta.

407588

407588



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

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 14 de Octubre de 1971, bajo el Número 189.330 y el 31 de Agosto de 1972, bajo el Número 285.399, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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

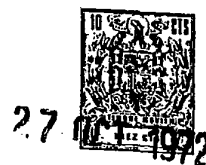
1.- Un método para formar una imagen fotográfica en color que comprende exponer a modo de imagen un material fotográfico sensible a la luz el cual com

21.10.72

- 53 -



407588



prende un soporte que lleva una unidad formadora de imagen en color, que contiene una capa de emulsión fotográfica sensible a la luz, que contiene granos de haluro de plata en una cantidad de hasta 320 mg de plata por metro cuadrado, un coloide hidrófilo, y, en la capa de emulsión o en la capa adyacente a la misma, un copulador de color fotográfico en una cantidad de al menos dos veces el peso de la plata en la capa de emulsión, en donde la unidad formadora de imagen en color contiene el coloide hidrófilo en una cantidad de 215 a 1.080, preferiblemente 970 mg. por metro cuadrado, la proporción en peso de plata a coloide hidrófilo es de 1:2 a 1:20 y la proporción de copulador de color a coloide hidrófilo es de 1:0,5 a 1:2, y tratar el material expuesto con una solución que contiene un agente de revelado de color a base de una amina primaria aromática y un complejo de cobalto que tiene un índice de coordinación de 6.

2.- Método según la reivindicación 1, en el que la unidad formadora de imagen en color es una capa única que contiene la capa de emulsión fotográfica que contiene el copulador fotográfico de color.

3.- Método según la reivindicación 1, en el que la unidad formadora de imagen en color comprende la capa de emulsión fotográfica y dos capas que con-



4376

407588

27 OCT. 1972



tienen el copulador fotográfico de color contiguas una cada lado de la capa de emulsión fotográfica.

4.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual el copulador de color esta presente en una cantidad de 3 a 15 veces el peso de plata en la capa de emulsión.

5.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual el coloide hidrófilo en la unidad formadora de imagen está presente en un grado de recubrimiento de 215 a 800 mg por metro cuadrado, el haluro de plata a un grado de recubrimiento de 55 a 270 mg de plata por metro cuadrado y el copulador en un grado de recubrimiento de 215 a 1.080 mg por metro cuadrado.

6.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual el copulador de color está presente en una cantidad de al menos 40% en exceso estequiométrico basado en la plata revelable de la capa de haluro de plata.

7.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual el material comprende un soporte que lleva unidades formadoras de imagen de color superpuestas que contienen capas de emulsión de haluro de plata sensibles respectivamente a la luz azul, verde y roja y que contienen respectivamente copulado

21.10.72

407588



res de color amarillo, magenta y cian, siendo las unidades formadoras de imagen en color sensibles al rojo y al verde, tal como se han especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

5 8.- Método según cualquiera de la reivindicación 7, en donde cada una de las unidades formadoras de imagen es como se ha especificado en la reivindicación 1.

10 9.- Método según las reivindicaciones 7 u 8, en el que están presentes copuladores de color asociados con las capas de emulsión sensibles al rojo y al verde en una cantidad de al menos 40% en exceso estequiométrico basado en la plata revelable de la capa de emulsión asociada.

15 10.- Método según las reivindicaciones 8 o 9, en el que en el material el grado de recubrimiento del haluro de plata en cada capa de emulsión es de 22 a 160 mg. de plata por metro cuadrado, el grado de recubrimiento del coloide hidrófilo en cada capa de emulsión es de 215 a 800 mg por metro cuadrado y en el que las capas de emulsión sensibles al azul y al verde están situadas entre el soporte y la capa de emulsión sensible al rojo.

25 11.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que las unidades formadoras de

21.10.72



407588



407588

imagen en color están situadas en el orden de sensibilidad al azul, al verde y al rojo, estando la unidad sensible al azul la más próxima al soporte.

5 12.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que la cantidad total de coloide hidrófilo en las capas de emulsión sensibles a la luz es menor de 2.700 mg. por metro cuadrado.

10 13.- Un método según las reivindicaciones 11 ó 12, en donde el material contiene entre las unidades formadoras de imagen en color sensibles al azul y al verde una capa intermedia de coloide hidrófilo con un grado de recubrimiento de 540-1.080 mg. por metro cuadrado, entre las unidades sensibles al verde y al rojo una capa de absorción ultravioleta que contiene 1.500-2.150 mg. de coloide hidrófilo por metro cuadrado y una capa de recubrimiento superior de coloide hidrófilo con un grado de recubrimiento de 540-1.080 mg por metro cuadrado, siendo la cantidad total de coloide hidrófilo en el material fotográfico menor de 8.100 mg por metro cuadrado.

14.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el coloide hidrófilo es gelatina.

25 15.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la capa o capas de emul-

21.10.72



407588



si3n fotogr3fica sensibles a la luz contienen granos de haluro de plata en una cantidad de hasta 320 mg de plata revelable por metro cuadrado.

5 16.- M3todo seg3n la reivindicaci3n 1, en el que el complejo de cobalto es una sal hexamin-cobalto.

17.- "UN METODO PARA FORMAR UNA IMAGEN FOTOGRAFICA EN COLOR".

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

Esta Memoria consta de cincuenta y ocho hojas escritas a m3quina por una sola cara.

Madrid, 27 OCT. 1972

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poderes

MAL/21.10.72