413235 P- 64.001
L4e/241592/KEL/TAG

Int. Cl.: G03C

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por VEINTE años

a nombre de EASTMAN KODAK COMPANY

entidad norteamericana

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

por: "UN PROCESO FOTOGRAFICO DE REPRODUCCION CROMOGENA MEJORADO"

(Clase Internacional G03c)

413235

Esta invención se relaciona, en términos generales con los procesos fotográficos y en particular con las soluciones blanqueadoras que incluyen el ión bromato.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La aplicación de patente norteamericana Serie No. 228.386 registrada el 22 de febrero de 1972, titulada "Composiciones Fotográficas Blanqueadoras" describe nuevas composiciones blanqueadoras que contienen, como agente blanqueador, un complejo de hierro trivalente de un ácido aminopolicarboxílico e ión haluro como solvente de plata el cual acelera el proceso de conversión de la plata oxidada en haluro de plata, facilitando, por ende, la recuperación de la plata usando técnicas electrolíticas haciendo que la plata se halle disponible para formar complejos con un agente fijador en un baño fijador subsecuente el cual no contiene hierro. El hierro que se encuentra presente en un baño combinado blanqueador-fijador obstaculiza, aparentemente, la recuperación de la plata de las soluciones fijadoras gastadas cuando se usan técnicas electrolíticas.

Los baños blanqueadores del tipo mencionado son extremadamente útiles que producen rendimientos excepcionalmente altos de plata recuperada, sin embargo, poseen una desventaja significativa la cual puede ser de importancia en el proceso mecánico de los productos reversibles que tienen acopladores incorporados. La mencionada desventaja estriba en que estos agentes blanqueadores tienden a formar colorantes cian leucos en es-

tos materiales. Los colorantes leucos pueden ser convertidos en colorantes fotográficos por medio de la oxidación de los mismos, sin embargo, este procedimiento requiere un tratamiento de blanqueo extensivo de un tipo que no puede ser fácilmente logrado bajo las limitaciones rigurosas de tiempo en los procesos mecánicos usados hasta ahora.

BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

Se ha descubierto que la incorporación de ión bromato como bromato de metal-álcali o amonio a los blanqueadores que contienen complejos férricos de ácidos aminopolicarboxílicos elimina el problema de la formación de colorante leuco por medio de producir la oxidación de dicho colorante convirtiéndolo en colorante fotográfico dentro del tiempo generalmente requerido para el blanqueo.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Como descrito más arriba, las composiciones blanqueadoras que contienen de desde cerca de 10 a cerca de 400 gramos/litro de un complejo férrico de un ácido aminopolicarboxílico y bromuro o ioduro de amonio o metal-alcali y mezclas de los mismos proporcionan blanqueadores útiles para las emulsiones cromógenas reversibles que tienen acopladores incorporados. El límite inferior de la concentración del complejo dependerá en gran parte de la concentración de plata en el elemento fotográfico. De

manera general, tales composiciones blanqueadoras incluyen desde cerca de 50 a cerca de 350 gramos por litro de un bromuro de metal-álcali o amonio o desde cerca de 1 hasta cerca de 350 gramos por litro de ioduro de metal-álcali o amonio. Resultará obvio pués, que las mezclas de bromuro y ioduro pueden también ser utilizadas para lograr resultados útiles en la aplicación de estas soluciones en materiales fotográficos reversibles que tienen acopladores incorporados. De acuerdo con esta invención el problema de la formación incipiente de colorante leuco, que puede ocurrir cuando se usan estos blanqueadores en los procesos mecánicos o en donde sólo periodos cortos de blanqueado, en donde se dispone de un tiempo del orden de menos de cerca de tres minutos dicha formación incipiente puede ser eliminada incluyendo en el blanqueador desde cerca de 5 a cerca de 50 gramos por litro de bromato de metal-álcali o amonio. De acuerdo con una modalidad preferida de la invención, la composición blanqueadora incluye entre cerca de 8 y 30 gramos por litro de bromato de sodio. El pH de la solución blanqueadora deberá mantenerse entre cerca de 2 y 8, preferiblemente entre cerca de 4 y 6,5 y de manera ideal a un nivel 5 $\pm$ 5.

Las sales de hierro trivalente de los siguientes ácidos aminopolicarboxílicos son representativas de aquellas que resultan útiles en las soluciones blanqueadoras que contienen ioduro o bromuro,

ácido nitrilotriacético,
ácido etilendiaminotetracético,
ácido etiliminodipropiónico,
ácido dietilenotriaminopentacético,
ácido orto-diamino ciclohexanotetracético,
ácido etileno glicol-bis(aminoetil étertetracético)
ácido diaminopropanol tetracético,
ácido N-(2-hidroxietil)etilendiaminotriacético
y similares

la Patente británica 1.200.188 puede usarse como punto de referencia en relación con otros ácidos aminopolicarboxílicos útiles en el proceso de la invención. Las sales férricas de ácidos aminopolicarboxílicos utilizadas en la práctica de esta invención pueden ser sales en las cuales todos los cationes son ión férrico o sales en donde uno o más de los grupos carboxílicos han formado una sal con un catión diferente al hierro, por ejemplo, con un ión amonio o metal-álcali, tal como una sal amónica férrica del ácido etilendiaminotetracético o una sal sódica férrica del ácido etilendiaminotetracético. El blanqueador puede contener también una sal que no forma quelatos de un ácido aminopolicarboxílico, por ejemplo,la sal tetrasódica del ácido etilendiaminotetracético, además de la sal férrica.

Como es bien conocido, los complejos férricos de estos ácidos son generalmente suministrados en forma de sales de metal-álcali o amonio por ejemplo, sal sódica férrica

del ácido etilendiaminotetracético o sal amónica férrica del acido etilendiaminotetracético etc. Dentro de estos materiales como agentes blanqueadores se prefiere específicamente el amonio férrico del ácido etilendiaminotetracético, el cual ha sido catalogado como particularmente útil en estas formulaciones.

Mientras que las soluciones blanqueadoras de plata mencionadas más arriba comprenden los agentes de sal de hierro blanqueadores de plata, sales ioduro o bromuro y bromato, las formulaciones blanqueadoras de la invención pueden incluir también otros aditivos que no alteran materialmente el blanqueo fundamental de la plata ni las actividades de conversión del colorante leuco de las formulaciones. Por ejemplo, compuestos no complejos tal como ácido aminopolicarboxílico, sulfitos, bisulfitos, ácidos (especialmente HBr) o sustancias amortiguadoras (especialmente el acetato de sodio) (para controlar el pH) etc. pueden encontrarse presentes. La concentración de las sales férricas del ácido aminopolicarboxílico debe ser tal que el blanqueado se efectue rápidamente. La cantidad de sal férrica que se considera útil es de alrededor de 10 - 400 gramos por litro. La proporción de blanqueado decrece inesperadamente, más allá de un nivel de cerca de 400 gramos por litro y la recuperación de plata procedente del tratamiento fijador subsecuente disminuye substancialmente. A concentraciones de sal férrica por debajo de cerca de 10 gramos las proporciones de blanqueo son extremadamente lentas.

La sal bromuro o ioduro pueden proveerse como sal de metal-álcali o amonio y se utiliza en concentraciones de desde cerca de 50- 350 gramos de sal bromuro y de cerca de 1 - 350 gramos de sal ioduro por litro.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, se usan desde cerca de 50 a cerca de 300 gramos por litro de bromuro o ioduro. Otra modalidad que se ha encontrado de utilidad también, utiliza un blanqueador que incluye desde cerca de 50 a cerca de 300 gramos por litro de bromuro y desde cerca de 1 a cerca de 20 gramos por litro de ioduro.

El bromato puede ser suministrado en cualquier forma de sal que se conveniente, por ejemplo, como sal de metal-álcali o amonio, sin embargo, por razones de solubilidad, se ha encontrado que el bromato de sodio es una fuente particularmente conveniente y compatible de este componente.

Como se demuestra más abajo, el pH de la solución blanqueadora puede ser de importancia crítica en cuanto se refiere a la estabilidad de la solución. De ahí que, aunque se pueden obtener soluciones blanqueadoras útiles cuando el pH se mantiene entre cerca de 2,0 y 8,0, generalmente se prefiere que el pH del blanqueador se mantenga en cerca de 4 a 6,5. Se logran óptimos resultados a un pH de $5 \pm .5$. A este último mencionado pH la estabilidad del bromato es considerablemente aumentada, incrementando por lo tanto el periodo de efectividad útil

del blanqueador. A niveles de pH por debajo de cerca de 2, se producen, generalmente cantidades nocivas de gases. A niveles de pH por sobre cerca de 8 no ocurre blanqueado substancialmente.

Los procesos cromógenos con los cuales son utilizadas las soluciones de sal férrica blanqueadoras incluyen los bien conocidos procesos reversibles por substracción de colores en donde las películas crómógenas de capas múltiples y los papeles fotográficos que tienen compuestos acopladores en las capas de emulsión son revelados inicialmente utilizando un revelador para revelado de película en blanco y negro para formar imágenes de plata negativas en las capas. La película es entonces generalmente revelada con un revelador cromógeno del tipo p-fenilenodiamina que contiene un "agente formador de núcleo" tal como un compuesto de amina-borano para dar origen a imágenes positivas de plata y colorante en las capas. Por supuesto, también puede usarse la técnica de luz relámpago (flash) para obtener exposición reversible. De ahí en adelante, la solución blanqueadora de la invención se emplea para formar una sal de plata soluble en solución fijadora. La película puede o no lavarse, y puede entonces ser fijada con solución fijadora de tiosulfato. Como se ha mencionado arriba, la plata puede ser fácilmente recuperada de la solución fijadora por medios electrolíticos. Las soluciones blanqueadoras que contienen los complejos de hierro pueden también usarse para procesar las películas cro

mógenas y obtener negativos en colores. En este caso, las películas expuestas son reveladas solamente en el revelador cromógeno seguido por la solución blanqueadora de la invención y con solución fijadora de tiosulfato para remover toda la plata de la película.

Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar la invención.

EJEMPLO No. 1

Se provee una película cromógena de capas múltiples de acoplador incorporado la cual comprende capas de emulsiones gelatinosas de haluro de plata sobre un soporte, sensibles al rojo, verde y azul, teniendo un filtro amarillo aplicado entre las capas de emulsión sensible al azul y al verde. Las capas de emulsión contienen metileno reactivo y compuestos acopladores fenólicos capaces de reaccionar con agentes reveladores del tipo p-fenilendiamina para formar colorantes de colores complementarios a la sensibilidad de las capas respectivas. La película es expuesta y procesada en forma de hoja o de rollo en un sistema transportador de rodillo tal como se muestra en la Patente Canadiense de Holley et al 862.082 del 26 de 1971 a una temperatura de 85ºC utilizando los siguientes pasos:

31 MAR 1973

Pre-endurecedor--3 minutos

ácido p-Toluenosulfínico (sal Na)	0,5 g.
ácido sulfúrico (18N	5,41 ml.
2,5-dimetoxitetrahidrofurano	4,30 ml.
sulfato de sodio, anhidro	147,0 g.
bromuro de sodio, anhidro	2,0 g.
acetato de sodio, anhidro	20,0 g.
formaldehido (37,5%)	27,0 ml.
p-toluenosulfonato de N-metilbenzotiazolio	0,04 g.
agua para hacer	1 litro

Neutralizador-- 1 minuto

sulfato de hidroxilamina	18,0 g.
bromuro de sodio, anhidro	17,0 g.
ácido acético glacial	10,0 ml.
hidróxido de sodio	6,8 g.
sulfato de sodio, anhidro	50,0 g.
agua para hacer	1 litro

Primer revelador-- 7 minutos

tetrafosfato de sodio	2,0 g.
sulfato de n-metil-p-aminofenol	5,0 g.
sulfito de sodio, anhidro	39,0 g.
hidroquinona	6,0 g.

31 MAR 1973

	carbonato de sodio, monohidratado	24,0 g.
	bromuro de potasio	1,5 g.
	tiocianato de sódio	1,32 g.
	solución al 1% de ioduro de potasio	9,0 cc.
	agua para hacer	1 litro

Primer baño detenedor-- 2 minutos

hidróxido de sodio	1,75 g.
ácido acético glacial	30,0 ml.
agua para hacer	1 litro

Lavado-- 4 minutos

Revelador cromógeno--15 minutos

alcohol bencílico	3,1 c.c.
tetrafosfato de sodio	5,0 g.
sulfito de sodio, anhidro	7,6 g.
fosfato trisódico - 12 H_2O	36,0 g.
bromuro de potasio	0,8 g.
solución al 1% de ioduro de potasio	28,0 c.c.
hidróxido de sodio	2,0 g.
sesquisulfato de 4-amino-N-etil-N-(β-metanosulfonamidoetilo) monohidratado	10,5 g.
etilenodiamina	3,0 g.
ácido citracínico	1,35 g.

t-butilamina-borano	0,07 g.
agua para hacer	1 litro

Segundo baño detenedor-- 2 minutos

hidróxido de sodio	1,75 g.
ácido acético glacial	30,0 ml.
agua para hacer	1 litro

Lavado--3 minutos

Blanqueado--5 minutos

ferricianuro de potasio	165,0 g.
bromuro de sodio	43,0 g.
agua para hacer	1 litro
pH 8,70 $\pm$ .15 (ajustado con NaOH o H_2SO_4)	

Fijado-- 6 minutos

tiosulfato de sodio, anhidro	94,5 g.
bisulfito de sodio, anhidro	17,6 g.
fosfato disódico, anhidro	15,0 g.
sal disódica del ácido etilendiaminatetracético, dihidratado	0,5 g.
agua para hacer	1 litro
ajústese a un pH de 5,9	

Lavado-- 6 minutos

Baño estabilizador-- 1 minuto

alcohol de polioxietileno alcoxi-sustituido (U.S. Patent 3.369.896)	0,15 ml.
formaldehido (37,5%)	6,0 ml.
agua para hacer	1 litro

Los resultados de las mediciones de densidad del rojo llevadas a cabo en la película procesada se muestran en la Figura y son descritos más abajo.

EJEMPLO No. 2

Un material cromógeno reversible idéntico fue expuesto y tratado como se describe en el Ejemplo No. 1 excepto por la composición blanqueadora cuya formulación era la siguiente:

sal amónico férrica del ácido etilen-diaminotetracético (58%)	300 ml.
bromuro de amonio	300 g.
agua para hacer	1 litro
pH de 5,8 - 6,0 (ajústese con ácido acético)	

Los resultados de las mediciones de densidad del rojo para mostrar la formación de colorgnte leuco se muestran en la Figura y se describen más abajo.

EJEMPLO No. 3

Se repitió el método del Ejemplo No. 2 con la excepción de que se añadió al blanqueador 5 gramos/litro de $KBrO_3$ ajustándose el pH a $5 \pm .5$.

Los resultados de las mediciones de densidad del rojo para mostrar la formación de colorante leuco son mostradas en la Figura y son descritos más abajo.

EJEMPLO No. 4

Se repitió el método del Ejemplo No. 2 con excepción de que se añadió al blanqueador 10 gramos/litro de $KBrO_3$ y el pH fue ajustado a $5 \pm .5$.

Los resultados de las mediciones del rojo para mostrar la falta total de formación de colorante leuco se muestran en la Figura y son descritos más abajo.

La Figura muestra la densidad del rojo de emulsiones reversibles idénticas, que tienen acopladores incorporados, procesadas en idénticas soluciones de procesamiento excepto que la composición blanqueadora fue modificada como se describe en los Ejemplos 1-4.

Los resultados mostrados en la Figura fueron obtenidos utilizando técnicas y equipos densitométricos convencionales.

Como puede observarse fácilmente en estas curvas, la curva 1 y la curva 4 representan el blanqueador ferri

cianuro standard, y el blanqueador mejorado de ácido aminopolicarboxílico, ión bromuro e ión bromato de la presente invención, respectivamente, están superpuestos indicando así la ausencia de colorante cian leuco en la imagen terminada.

La curva 2 mostrando la densidad del rojo de la misma emulsión, procesada de la misma manera como se describe en los Ejemplos 1 y 4 excepto que se utilizó un blanqueador conteniendo un ácido aminopolicarboxílico y bromuro de amonio con un pH de 6,0, sirve para demostrar la pérdida substancial de densidad del rojo en la región D-max indicando con ésto la presencia de cantidades más bien sustanciales de colorante cian leuco.

La curva 3 muestra una densidad del rojo de una emulsión reversible idéntica procesada de la misma manera como se describe en el Ejemplo 2 con excepción de que una pequeña cantidad de bromato de potasio fue añadida al blanqueador lo cual demuestra una pérdida insignificante de densidad del rojo cuando se compara con las curvas 1 y 4, pero muestra un mejoramiento substancial en la densidad del rojo cuando se compara con el Ejemplo 2, indicando así que se ha efectuado una reducción en la cantidad de colorante cian leuco debido a la presencia del ión bromato en la solución blanqueadora.

Los procesos del ejemplo anterior pueden ser llevados a cabo de modo de producir imágenes negativas cromógenas en las emulsiones omitiendo el primer paso de revelado así

como el borano del revelador cromógeno. Los otros complejos férricos de los ácidos aminopolicarboxílicos pueden ser utilizados en las soluciones blanqueadoras de manera similar, siendo también preferible que la solución blanqueadora sea ácida si se utiliza el complejo de amonio férrico de los ácidos aminopolicarboxílicos.

La invención ha sido descrita en detalle con referencia particular a una modalidad preferida de la misma pero deberá sobrentenderse que pueden hacérsele variaciones y modificaciones dentro de la intención y campo de la invención como se ha descrito más arriba.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 6 de Abril de 1972, bajo el nº 241.592, 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un proceso fotográfico de reproducción cromógena mejorado en donde una pluralidad de capas de emulsión de haluro de plata en superposición sensibilizadas de modo diferente, son reveladas con un revelador de tipo p-fenilenodiamina para rendir imágenes de plata y de colorante en las capas, de plata es blanqueada para formar un complejo de plata soluble en una solución fijadora siendo las capas de emulsión fijadas con una solución fijadora, comprendiendo la mejora el blanqueado de la plata con una solución que comprende desde cerca de 10 a cerca de 400 gramos por litro de un complejo de hierro trivalente de un ácido aminopolicarboxílico un miembro seleccionado del grupo que consiste de ioduros y bromuros de metal-álcali y amonio y mezclas de dichas sales y desde cerca de 5 a cerca de 50 gramos por litro de un miembro seleccionado del grupo que consiste de bromatos de metal-alkali y amonio, teniendo dicha solución un pH entre cerca de 2 y B.

2ª.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 1ª en donde la concentración de dicha sal varía de desde cerca de 1 a 350 gramos por litro cuando dicha sal es ioduro y de desde

6-7-75

cerca de 50 a cerca de 350 gramos por litro cuando dicha sal es bromuro.

3ª.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 2ª en donde el complejo de hierro trivalente es seleccionado del grupo que consiste de complejos de metal-alcali y amonio férrico de un ácido aminopolicarboxílico.

4ª.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 2ª en donde las capas de emulsión en un proceso cromógeno reversible son inicialmente reveladas con un revelador para película en blanco y negro y entonces con un revelador cromógeno antes del blanqueado de la plata con el complejo de hierro trivalente.

5ª.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 2ª en donde el complejo férrico es seleccionado del grupo que consiste de sal sódica o amónica férrica del ácido etilendiaminotetracético.

6ª.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 5ª en donde dicho complejo de hierro trivalente es sal amónica férrica del ácido etilendiaminotetracético siendo dicho bromato, bromato de sodio encontrándose el pH de dicha composición dentro de la escala de desde cerca

6-7-75

cerca de 4 a cerca de 6,5.

7ª.- El proceso de acuerdo con la reivindicación 6ª en donde dicho bromuro es bromuro de amonio, dicho ioduro es ioduro de potasio y el pH de dicha solución es de cerca de 5 ± 0.5.

8ª.- Un proceso fotográfico de reproducción cromógena mejorado.

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

Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 9 JUL. 1975

P.A.

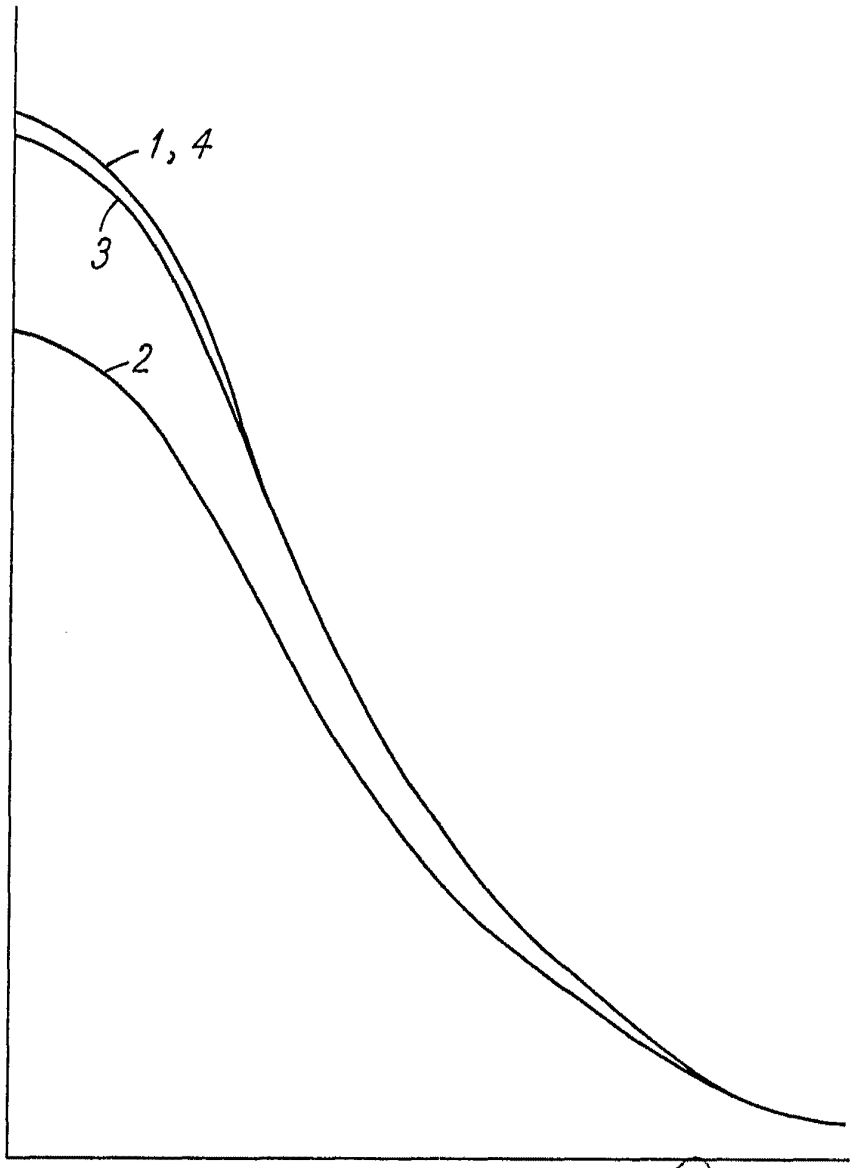
Alberto de [illegible]

Por Poder.

6-7-75
VGD.

EASTMAN KODAK COMPANY I/I

413235 31 Mar. 1978



Alberto de Nizzoli
Per Procura