



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA TRATAR MATERIALES FOTOGRAFICOS EN EL METODO DE BLANQUEO ARGENTOCROMATICO", a favor de la firma suiza CIBA GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- La simplificación, y a menudo también la abreviación, de los procedimientos para tratar los materiales fotográficos desempeña cada vez un papel más importante en la industria moderna. Así, en los laboratorios de copia se persigue, y cada vez halla mayor difusión en la práctica fotográfica, la producción inmediata de una foto con el menor número posible de pasos de tratamiento después de la exposición. En particular, el tratamiento rápido en máquinas automáticas despierta creciente interés. Así, se
- 5.
- 10.
- procura mediante el aumento de la temperatura de trata -



- nimiento y la adición de agentes aceleradores abreviar la duración de los diversos pasos. En el caso de los materiales de color, para los que normalmente hay que efectuar un número mayor de pasos o etapas de tratamiento, se
5. intenta continuamente abreviar la duración del proceso total fusionando o aunando dos o más de los pasos de tratamiento. Esto ofrece la ventaja al mismo tiempo de que pueden simplificarse y abarataarse las máquinas de tratamiento al disminuir el número de tanques para líquido.
10. Esta tendencia general existe para todos los materiales fotográficos y tiene interés especial para los materiales de color que han de tratarse por el método del blanqueo argentocromático. La alta calidad de las fotos tiene que pagarse por lo general con un proceso de tratamiento complicado y largo. Tales materiales de color están
15. descritos, por ejemplo, en las memorias de patente alemana DT-OS 2.128.801, DT-AS 1.547.759 y DT-AS 1.547.720. El proceso convencional de tratamiento para los materiales de esta índole comprende dos etapas y está descrito, por
20. ejemplo, en las memorias de patente alemana DT-OS 1.472.811 y 1.924.723, o también en tratados como, por ejemplo, E. Mutter, "Farbphotographie und Praxis", pág. 57 (Springer, 1967).
25. El método del blanqueo argentocromático, los diversos pasos del proceso, y en particular el del blanqueo cromático, exigen cuidado especial. Una foto perfecta en el equilibrio del color, la reproducción natural y el contraste satisfactorio tan sólo se obtiene normalmente si se atienden con exactitud determinadas prescripciones



- respecto a la composición del baño; la temperatura de tratamiento y la duración de éste. Igual que en los otros procesos de color, puede comprobarse también una considerable influencia del tiempo de utilización del baño; es decir, después de tratar un gran número de fotos, pueden surgir, entre otros efectos, un empeoramiento creciente de la calidad de imagen (por ejemplo, empeoramiento de los blancos) o alguna otra alteración. Estas alteraciones se traducen por gasto de productos químicos importantes,
5. por oxidación a causa del aire, por arrastre de productos químicos de un baño a otro o también por enriquecimiento en productos de reacción del propio proceso. Por tanto, además de la simplificación y la abreviación del proceso de tratamiento, otra finalidad importante es volver el
10. proceso menos sensible a las influencias externas y lograr con ello no sólo un resultado más seguro y uniforme, por durable por más tiempo, sino también un aprovechamiento mejor de los productos químicos y una reducción del consumo de agua.
- 15.
20. No han faltado intentos hasta ahora para alcanzar los fines antes descritos. Así, por ejemplo, en la patente alemana nº 735.672 se propuso reducir a cuatro el número de los pasos de proceso por fusión de cuatro etapas de tratamiento, a saber, la fijación del haluro de plata no revelado, el blanqueo cromático, el blanqueo argéntico
25. y la fijación de la plata de imagen oxidada, convirtiéndolas en un baño único de tratamiento, con lo cual, naturalmente, huelgan no sólo los tres pasos de tratamiento del proceso convencional ahorrados, sino también los tres



lavados intermedios correspondientes. Para eliminar el haluro de plata no reaccionado y la plata de imagen oxidada se proponían en dicha patente ligandos que forman complejos argénticos hidrosolubles, los cuales se pueden quitar fácilmente de las emulsiones por arrastre en el lavado final. Para este fin se proponían en particular el rodaniuro de amonio y la tiourea.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- Sin embargo, es sabido que el rodaniuro de amonio, en los baños fuertemente ácidos, como los que son indispensables en el blanqueo cromático, no resultan estables y se descomponen con depositación de un precipitado amarillento y desprendimiento de ácido cianhídrico. Se sabe además que la tiourea es tóxica y que en combinación con ácidos fuertes puede tener efectos corrosivos. También se sabe que la tiourea, en el caso de llegar en pequeñas cantidades al baño revelador, empeora el revelado. Con las máquinas de tratamiento automáticas, hoy frecuentemente empleadas, existe siempre cierto riesgo de arrastre de productos químicos. Puede ocurrir, por lo tanto, que el baño de revelado de la plata se vea perjudicado en su actividad por un baño consecutivo que contenga tiourea. Otro inconveniente del empleo de ligandos formadores de complejos hidrosolubles es el enriquecimiento ineludible de complejos argénticos hidrosolubles en el baño combinado de blanqueo y fijación, lo cual puede perjudicar igualmente la acción de blanqueo cuando el uso del baño es prolongado.

Se describe también una reducción del número de pasos del proceso en la memoria de patente alemana DE-OS 2.309.526. Se propone en ella unir la etapa de blanqueo



argéntico con el baño fijador, para formar un baño combinado de blanqueo y fijación. En calidad de ligando de la plata se propone igualmente la tiourea, con lo cual se plantean forzosamente los mismos inconvenientes que en el procedimiento de la patente alemana n^o 735.672, antes citada.

5.

Otra modalidad de realización del método de blanqueo argentocromático en la que pueden ahorrarse varios pasos de proceso es, por último, la que se describe en la patente alemana n^o 1.547.759. Según este procedimiento, que

10.

es apto particularmente para el tratamiento del material de blanqueo argentocromático en cámaras autorrevoladoras, el material, expuesto y revelado por el procedimiento conocido con una solución activadora, se pone en contacto con una hoja que contiene un ligando de la plata formador de comple-

15.

jos hidrosolubles y un cambiador de iones ácidos, donador de iones de hidrógeno.

El descenso del pH ocasionado por el cambiador de iones desencadena el blanqueo cromático. También aquí es ineludible el empleo de ligandos de la plata formadores de complejos hidrosolubles.

20.

Ahora se ha descubierto que también es posible llegar por otra vía a un proceso abreviado de tratamiento para los materiales de blanqueo argentocromático en el que se renuncia al empleo de ligandos de la plata formadores de complejos solubles y por consiguiente se evitan los inconvenientes indicados antes. En el procedimiento de este invento, la etapa de blanqueo cromático y la etapa de blanqueo argéntico se fusionan en un baño único combinado y la etapa de fijación, en la que todo el haluro de

25.



plata se hace soluble por formación de complejo, se separa de dicho baño. Resulta así factible emplear en la etapa combinada de blanqueo cromático y blanqueo argéntico un ligando de la plata formador de complejos difícilmente solubles en agua, con lo que se excluyen los inconvenientes de los procedimientos conocidos. En el procedimiento de este invento se emplean además en la etapa de blanqueo combinado un catalizador del blanqueo cromático, en concentración elevada, y asimismo un oxidante soluble en agua y un antioxidante.

En consecuencia, este invento atañe a un procedimiento para el tratamiento de los materiales de blanqueo argentocromático con los pasos :

- 1) revelado de la plata,
15. 2) blanqueo cromático y blanqueo argéntico,
- 3) fijación de la plata y
- 4) lavado.

El procedimiento se caracteriza en que, con empleo de los baños de tratamiento correspondientes a las etapas 1) a 4) y en el orden de sucesión de 1) a 4), se aplica para el blanqueo combinado cromático y argéntico un baño de blanqueo 2) que contiene :

- a) un ácido fuerte,
 - b) un yoduro soluble en agua,
 25. c) un oxidante soluble en agua,
 - d) un antioxidante y
 - e) un catalizador del blanqueo cromático, preferentemente en cantidad de 0,5 a 5 g por litro,
- y en que todo el tratamiento, desde la entrada en el pri-



mer baño 1) hasta la salida del último baño 4), se realiza a temperaturas de 20 a 90° C.

- El proceso requiere por lo tanto sólo breve tiempo, lo cual es esencial sobre todo en la producción de fotos instantáneas en instalaciones automáticas. Se le puede realizar con buenos resultados empleando para todo el tratamiento, desde la entrada en el primer baño 1) hasta la salida del último baño, 6 minutos a lo sumo y con un tiempo de permanencia de 2 minutos a lo sumo en cada uno de los baños.
- 5.
- 10.

- Para el revelado argéntico 1) pueden utilizarse baños de la composición ordinaria; por ejemplo, los que contienen como substancia reveladora la hidroquinona y, si se quiere, suplementariamente, 1-fenil-3-pirazolidona. Como luego se explicará más detalladamente, es favorable que el baño de revelado argéntico contenga un catalizador del blanqueo cromático.
- 15.

- Sorprendentemente se ha evidenciado que con un baño de blanqueo combinado de la composición antes indicada pueden lograrse tiempos de blanqueo extraordinariamente breves, al mismo tiempo que se consiguen buenos contrastes de imagen y una reproducción natural. Otra ventaja del procedimiento es la gran estabilidad del baño blanqueador combinado y su escasa sensibilidad a los arrastres de solución reveladora. Por ello es superfluo un lavado intermedio entre la etapa de revelado de la plata y el baño blanqueador combinado y a pesar de este ahorro se obtienen durante largo tiempo, sin regeneración del baño, fotos inalteradamente buenas. El baño blanqueador combinado
- 20.
- 25.



utilizable según este invento se distingue además por corrosividad muy escasa. Es pues posible emplear este baño en las máquinas de revelado en las que piezas de acero inoxidable de alta calidad establecen contacto prolongado con el líquido de blanqueo. No se atacan así las piezas de la máquina ni se merma la actividad del baño por el arrastre de iones de metal pesado.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- Se ha demostrado además que un baño blanqueador combinado de acuerdo con este invento resulta mucho menos crítico, en cuanto al tiempo de actuación y la temperatura de actuación, que un baño de blanqueo cromático que actúe por el procedimiento convencional. Mientras en el procedimiento usual de blanqueo cromático la reproducción de la imagen depende en gran medida de la temperatura y del tiempo de actuación del baño de blanqueo cromático, con un baño blanqueador combinado como el de este invento se obtiene un resultado invariable, aún cuando cambien dentro de amplios límites el tiempo de actuación y la temperatura del baño. Tal procedimiento se presta pues no solamente para el tratamiento mecánico, sino también para que lo use sin más y con buen resultado el aficionado a la fotografía que no dispone de aparatos.

En calidad de ligando de la plata formador de complejos difícilmente solubles se emplea en el baño blanqueador combinado de este invento el ión de yoduro. El conocido inconveniente de la mayor dificultad de fijación del yoduro de plata se puede compensar ampliamente mediante la composición adecuada del baño fijador, por lo que no se pierde una ventaja importante del proceso de trata -



miento como es la breve duración total de éste.

Como catalizadores se eligen de la serie de los catalizadores del blanqueo conocidos aquellos, preferentemente, que presentan escaso color propio y ejercen fuerte

5. acción de blanqueo. Es además favorable emplear los catalizadores que son fácilmente solubles tanto en el baño alcalino de revelado de la plata como en el baño ácido de blanqueo. Así se hace factible, como está descrito en la

10. patente alemana nº 1.190.788, añadir ya al baño de revelado de la plata una parte del catalizador, lo que abrevia todavía más el tiempo de actuación del baño blanqueador combinado y permite mantener su actividad durante largo tiempo aún sin lavado intermedio ni regeneración. En consecuencia resulta también ventajoso por lo general añadir

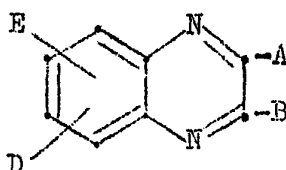
15. el mismo catalizador del blanqueo cromático al baño de revelado de la plata y la del baño blanqueador combinado.

A título de catalizadores son aptos, por ejemplo, los compuestos de piradina y preferentemente los compuestos de quinoxalina, sobre todo los que están sustituidos en posición 2, 3, 5, 6 ó 7 por grupos de metilo, grupos de metoxilo o también grupos de hidroximetilo acilados o no acilados, o bien por grupos amínicos acilados o no acilados. La tabla que sigue presenta una selección de catalizadores del blanqueo apropiados.

25.

TABLA

Compuestos de quinoxalina de la fórmula



(1)



(Ac significa -CO-CH₃)

	A	B	D	E
5.	-CH ₃	-CH-CH ₃ OH	-H	-H
	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	6-OCH ₃	7-NH-CO-CH ₃
	-CH ₂ OAc	-CH ₂ OAc	6-OCH ₃	7-NH-CO-CH ₃
	-CH ₂ Cl	-CH ₂ Cl	6-OH	-H
10.	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	6-OCH ₃	7-NH ₂
	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	5-OCH ₃	6-Cl
	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	5-Cl	6-OCH ₃
	-CH ₂ O Ac	-CH ₂ OAc	5-OCH ₃	6-OCH ₃
	-CH ₂ O Ac	-CH ₂ OAc	5-Cl	6-OCH ₃
15.	-CH ₃	-CH ₃	5,6-O-CH ₂ -O-	
	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	6,7-O-CH ₂ -CH ₂ -O-	
	-CH ₂ -OC ₂ H ₅	-CH ₂ OC ₂ H ₅	6-OCH ₃	-H
	-CH ₂ -OCH ₃	-CH ₂ -OCH ₃	-H	-H
	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	5-OCH ₃	-H
20.	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	6-OCH ₃	-H
	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	6-OCH ₃	7-OCH ₃
	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	-H	-H
	-CH ₂ OAc	-CH ₂ OAc	5-OCH ₃	-H
	-CH ₂ OAc	-CH ₂ OAc	6-OCH ₃	-H
25.	-CH ₂ OAc	-CH ₂ OAc	6-OCH ₃	7-OCH ₃
	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	6-SO ₃ H	-H
	-CH ₃	-CH ₃	5-CH ₃ O	8-CH ₃
	-CH ₂ OAc	-CH ₂ OAc	-H	-H
	-CH ₃	-CH ₃	6,7-O-CH ₂ -CH ₂ -O-	



Tabla (Cont.).

	A	B	D	E
5.	-CH ₂ OH	-CH ₂ OH	6,7-O-CH ₂ -O	
	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
	-CH ₃	-CH ₃	6-Cl	-H
	-CH ₃	-CH ₃	5-OH	-H
	-CH ₃	-CH ₃	5-OH	8-OH
10.	-CH ₂ OAc	-CH ₂ OAc	6,7-O-CH ₂ -CH ₂ -O-	
	-CH ₂ OAc	-CH ₂ OAc	6,7-O-CH ₂ -O-	
	-CH ₃	-CH ₃	6-COOH	-H
	-CH ₃	-CH ₃	5-OCH ₃	8-OCH ₃
	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H
15.	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H
	-CH ₃	-CH ₃	6-OCH ₃	-H
	-CH ₃	-CH ₃	6-OH	-H
	-CH ₃	-CH ₃	6-SO ₃ H	-H

20. También son utilizables en concepto de catalizadores del blanqueo cromático las piracinas, como la propia piracina o las piracinas substituídas con grupos de metilo, etilo y/o ácido carboxílico; por ejemplo, la 2-metil-piracina, la 2-etil-piracina, la 2,3-, 2,5- ó 2,6-dimetil-piracina, el ácido piracino-carboxílico, el ácido piracín-2,3-, -2,5- ó -2,6-dicarboxílico o el ácido 2,3-dimetil-piracín-5,6-dicarboxílico.

Tienen buena aptitud para catalizadores del blanqueo cromático las quinoxalinas solubles en agua con los



substituyentes siguientes :

- a) un grupo de hidroximetilo en cada una de las posiciones 2 y 3 y los substituyentes siguientes en el anillo bencénico:
 - 5. 6-metoxilo o 6,7-dimetoxilo o bien
6-metoxi-7-acetilamino o bien
(6,7-b)-dioxolo o -dioxano o bien
 - b) en cada una de las posiciones 2 y 3 un grupo de hidroximetilo acilado y en el anillo bencénico los substituyentes siguientes :
 - 10. 6,7-dimetoxilo o bien
6-metoxi-7-acetilamino o bien
5-metoxi-6-cloro o bien
6-metoxi-5-cloro o bien
 - 15. (6,7-b)-dioxolo o -dioxano o bien
 - c) en cada una de las posiciones 2 y 3 un grupo de metilo y en el anillo bencénico ningún substituyente o los siguientes :
 - 20. mono- o di-metoxilo o metilo o bien
6-cloro o bien
5-hidroxilo o 5,8-dihidroxilo o bien
6-hidroxilo o bien
(5,6-b)-dioxolo o bien
(6,7-b)-dioxano o bien
 - 25. d) en cada una de las posiciones 2 y 3 un grupo de fenilo y en la posición 6 un grupo de ácido sulfónico.

De estas quinoxalinas se prefieren las que llevan los substituyentes siguientes :

- a) en cada una de las posiciones 2 y 3 un grupo de hidro-



ximetilo y en el anillo bencénico los substituyentes siguientes :

6-metoxilo o 6,7-dimetoxilo o bien

(6,7-b)-dioxolo o -dioxano o bien

- 5. b) en cada una de las posiciones 2 y 3 un grupo de hidroximetilo acilado y en cada una de las posiciones 6 y 7 del anillo bencénico un grupo de metoxilo o bien
- c) en cada una de las posiciones 2 y 3 un grupo de metilo
- 10. y en el anillo bencénico ningún substituyente o los siguientes :

metilo o bien

6-hidroxilo o 5,8-dihidroxilo.

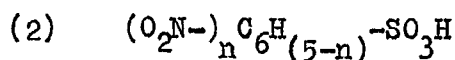
- 15. Se describen además catalizadores utilizables para el blanqueo cromático en las memorias de patente alemana 2.010.707, 2.144,298 y 2.144,297, en la patente francesa 1.489.460 y en la patente norteamericana 2.270.118.

En calidad de ácido fuerte el baño de blanqueo

- 20. 2) contiene preferentemente ácido sulfúrico o ácido sulfamínico.

En calidad de oxidante entra en cuenta, por ejemplo, el óxido de trimetilamina. Se emplean con ventaja los compuestos de nitro solubles en agua, preferentemente ácidos mono- o di-nitrosulfónico aromáticos como el ácido

- 25. 4-amino-3-nitrobencen-1-sulfónico, el ácido 1-metil-4-nitrobencen-2-sulfónico o en particular los ácidos nitrobencensulfónicos de la fórmula



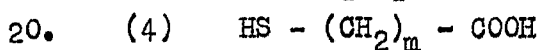
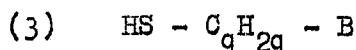


en la que

n es igual a 1 ó 2.

- Los oxidantes tienen de conveniencia, el pH de la solución de tratamiento, un semipotencial polarográfico de
5. -150 a -250 milivoltios respecto a un electrodo de referencia de cloruro de plata. El uso de oxidantes con el propósito de influir mediante ellos en el equilibrio del color y el contraste de las fotos preparadas por el procedimiento del blanqueo cromático ha sido ya descrito en la patente
10. alemana 735,672, en las patentes británicas 539,190 y 539.509 y en la solicitud de patente japonesa 22673/69. En todos estos casos se trata sin embargo de procesos en los que se actúa sin yoduro. Por último, falta en estos procedimientos descritos antes el importante componente que es el anti-
15. oxidante, sin el cual no pueden obtenerse baños estables.

En concepto de antioxidante se emplean con ventaja compuestos orgánicos de mercapto. Se ha revelado especialmente ventajoso el empleo de los compuestos de las fórmulas



donde

q significa un número entero por valor de 2 a 12;

B significa un grupo de ácido sulfónico o carboxílico;

25. y

m significa uno de los números 3 y 4.

Compuestos de mercapto utilizables como antioxidante están descritos en la memoria alemana DE-OS 2.258.076 y en la solicitud de patente suiza 7124/73. Los compuestos



de mercapto, y en particular los de la fórmula anterior (3) o sea el ácido omega-mercaptobutírico y el ácido omega-mercaptocaprónico, aseguran, no sólo buena protección contra la oxidación, sino también en muchos casos una marcada acción anticorrosiva. En general, al elegir el oxidante c) y el oxidante d) debe atenderse a que el último no sea muy oxidado por el primero.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- El índice de pH del baño de blanqueo 2) debe ser inferior a 2, lo cual se consigue sin más por la presencia del ácido sulfúrico o sulfamínico indicado antes. La temperatura del baño de blanqueo, lo mismo que la de los otros baños de tratamiento, es de 20 a 90° C. Por lo general resulta ventajoso no superar los 60° C; por ejemplo, actuando a temperatura de 30 a 40° C. Sin embargo, constituya otra ventaja más del procedimiento que éste dé buenas fotos, equilibradas normalmente en el color, actuando a temperatura más alta, por ejemplo de 50° C o aún más. El aumento de la temperatura permite abreviar todavía más el tratamiento y aún en estas condiciones los baños se mantienen estables por bastante tiempo. Las proporciones cuantitativas de las sustancias a), b), c) y d) existentes en el baño de blanqueo pueden variarse dentro de límites bastante amplios y se eligen convenientemente de manera análoga a la empleada en los métodos conocidos. Es ventajoso que los baños de blanqueo contengan la cantidad relativamente alta, ya indicada, de 0,5 a 5 g de catalizador del blanqueo cromático por litro de líquido del baño. Cabe señalar además como convenientes las gamas cuantitativas siguientes para los diversos aditivos: 5 a 20 g del yoduro b), 0,1 a 30 g



del oxidante c) y 0,5 a 5 g del anti oxidante d) por litro del baño de blanqueo 2).

5. El baño fijador de la plata puede estar compuesto de la manera conocida y usual. Sirve de agente fijador, por ejemplo, el tiosulfato sódico o, con ventaja, el tiosulfato amónico, si se quiere con aditivos como el bisulfito sódico y/o el metabisulfito sódico.

10. Es posible la repetición de los diversos tratamientos (cada uno en un tanque diferente, con un baño de la misma composición que el anterior) en el margen de la limitación de tiempo indicada, con lo cual se puede lograr en muchos casos mejor aprovechamiento de los baños. Cuando el número de los tanques disponibles y el programa de tiempos lo permitan, pueden intercalarse también baños de agua
15. entre baños de acción diversa. Pero es ventajoso la mayoría de las veces llevar el material directamente del baño 1) de revelado de la plata al baño combinado 2), sobre todo cuando el baño de revelado de la plata contiene ya catalizador del blanqueo cromático. Todos los baños pueden contener aditivos como endurecedores, humectantes, aclaradores
20. ópticos y agentes antiactínicos.

25. El procedimiento de este invento puede usarse, por ejemplo, en la producción de positivas en color en copiadoras o reproductoras automáticas o en el tratamiento rápido de otros materiales de blanqueo argentocromático, como, por ejemplo, para registros científicos y fines industriales, tales como la fotografía en color de imagen apantallada.

Como material de blanqueo argentocromático puede



usarse un material transparente, de reflejo metálico o, preferentemente, blanco opaco cuyo soporte no absorba ningún líquido de los baños.

5. El soporte puede estar constituido, por ejemplo, por triacetato de celulosa o poliéster, eventualmente pigmentado. Si está hecho de fieltro de papel, debe estar laqueado por ambos lados o recubierto de polietileno. En una a lo menos de las caras de este soporte se hallan las capas sensibles a la luz, preferentemente en la disposición conocida, o sea en lo más bajo una capa de emulsión de haluro de plata sensibilizada para el rojo, la cual contiene un colorante azoico verdiazul, encima una capa de emulsión de haluro de plata sensibilizada para el verde, la cual contiene un colorante azoico purpúreo, y encima de todo una capa de emulsión de haluro de plata sensible al azul, la cual contiene un colorante azoico amarillo. El material puede contener también subcapas, capas intermediarias, capas de filtro y capas protectoras, pero el espesor total de las capas no debe exceder normalmente de 20 micras.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Las ventajas del procedimiento aquí expuesto respecto al estado conocido de la técnica se han mencionado ya. Resumiendo puede afirmarse que este procedimiento se manifiesta ventajoso particularmente porque no necesita tiourea, porque las fluctuaciones que puedan producirse durante el tratamiento muestran repercusiones relativamente pequeñas, porque proporciona muy buena calidad de imagen con gradación llana sin pérdidas de sensibilidad, porque puede efectuarse con productos químicos de fácil

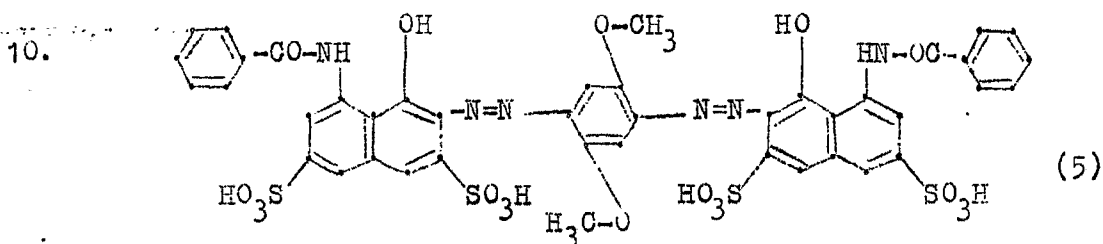


asequibilidad y, finalmente, porque requiere sólo breve tiempo.

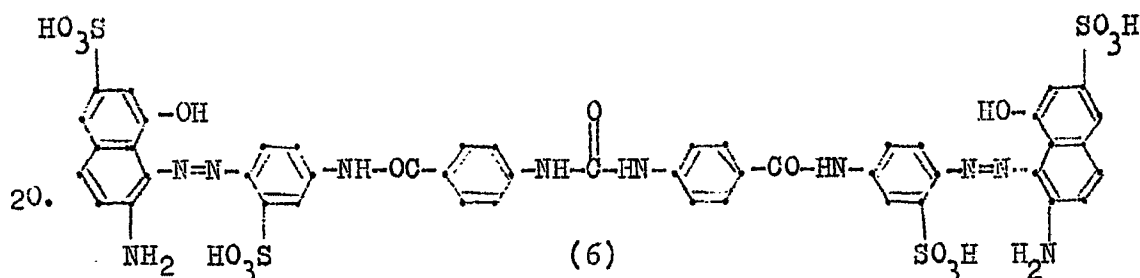
EJEMPLO 1

Se prepara sobre un soporte de acetato de celulosa pigmentado un material fotográfico con tres capas cro-

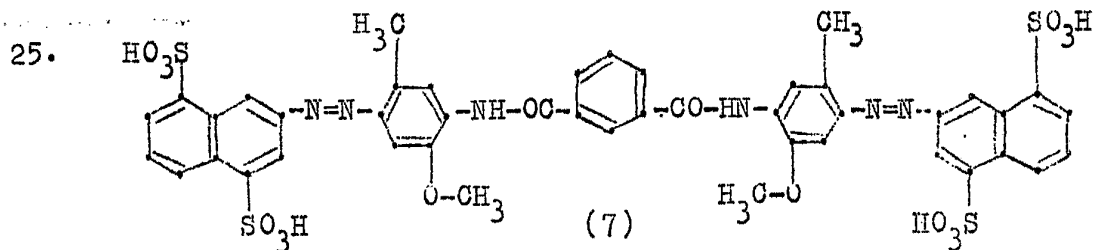
- 5. sa pigmentado un material fotográfico con tres capas cromáticas para el procedimiento del blanqueo argentocromático, material que contiene en la capa más baja, sensible al rojo, el colorante de imagen verdiazul de la fórmula



- 15. en la capa situada encima, sensible al verde, el colorante de imagen purpúreo de la fórmula



y en la capa más alta, sensible al azul, el colorante de imagen amarillo de la fórmula





Los colorantes de imagen se incorporan a las emulsiones en una densidad de remisión de $D = 2,0$. Las capas cromáticas, con un total de $0,8 \text{ g de Ag por m}^2$, están separadas por capas de gelatina cuyo espesor total es de 15 micras.

5.

Se expone este material en una cámara de reproducción y a continuación se le trata en un aparato de los llamados "procesadores de rodillos". Este aparato se compone de cuatro tanques de 2 litros de cabida cada uno. La velocidad del sistema de accionamiento está regulada de modo que el tiempo de sumersión en cada tanque sea de 60 segundos. El material expuesto pasa por los cuatro tanques con baños a 35° C constituidos por las soluciones de tratamiento siguientes :

10.

15. Primer tanque - Baño de revelado de la plata

Composición

	Polifosfato sódico	1 g/litro
	Sulfito sódico anhidro	40 g/litro
	Hidroquinona	10 g/litro
20.	Metaborato sódico	20 g/litro
	Hidróxido sódico	3 g/litro
	1-fenil-3-pirazolidona	1 g/litro
	Bromuro potásico	1,5 g/litro
	Benzotriazol	0,2 g/litro

25.

Catalizador :

	2,3,6-trimetilquinoxalina	0,4 g/litro
	(añadida como solución al 1% en metilcellosolve)	



Segundo tanque - Baño de blanqueo

Composición

	Acido sulfúrico al 98 %	20 cc/litro
	Acido 4-mercaptobutírico	1 cc/litro
5.	Yoduro potásico	10 g
	Sodio m-nitrobencensulfónico	7 g
	Catalizador :	
	2,3,6-trimetilquinoxalina	2 g

Tercer tanque - Baño de fijación

10. Composición

	Tiosulfato amónico	220 g
	Metabisulfito sódico	10 g
	Sulfito sódico	40 g

Cuarto tanque - Baño de lavado

15. Tiempo total de tratamiento 5 minutos
(incluido el tiempo de transporte de un tanque a otro y con el mismo tiempo de permanencia, de 1 minuto aproximadamente, en los diversos tanques).
- 20.

Después del secado, se obtienen reproducciones fieles al natural, en color y tonalidad, a los originales fotografiados.

25. Con una carga del tanque pueden revelarse en el curso de 14 días de 40 a 60 fotos de formato 18 cm por 24 cm que tienen una calidad prácticamente inalterada.

Aún con el uso continuo del baño de blanqueo combinado de la composición expuesta antes, no se advirtió ataque visible de las partes del aparato hechas de acero



inoxidable de alta calidad.

En ciertos tipos de máquinas de tratamiento en las que el material, en forma de hojas, se conduce por los baños haciéndolo pasar entre rodillos transportadores pueden producirse, a temperaturas altas de tratamiento, perjuicios mecánicos del material que se manifiestan por deterioro localizado de las capas, especialmente a lo largo de los bordes. Este inconveniente puede combatirse con eficacia añadiendo a los baños ciertos humectantes. En las soluciones de tratamiento del ejemplo anterior se emplean con ventaja los humectantes siguientes :

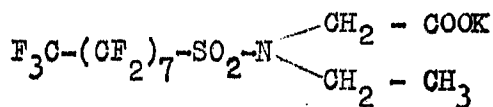
5.

10.

1. En el baño 1) de revelado de la plata:

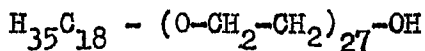
0,2 g/litro del compuesto perfluorado de la fórmula

15.



2. En el baño de blanqueo 2):

0,12 g/litro del compuesto de la fórmula



3. En el baño fijador 3):

20.

0,08 g/litro del mismo compuesto que en el baño de blanqueo.

Es posible obtener resultados semejantes a los del ejemplo anterior si se varia la composición del baño de revelado 1) y del baño de blanqueo 2) de acuerdo con la tabla que sigue, pero siguiendo en lo demás las mismas indicaciones anteriores :

25.



T A B L A

	Revelador 1) Composición como la ya indicada, salvo el catalizador :	Baño de blanqueo 2) Composición como la ya indica- da, salvo la adición de oxidan- te	
		Catalizador :	Oxidante :
5.	1 0,6 g/litro de 2,3-di- -(hidroxi-metil-(6,7-b)- -dioxoloquinoxalina	1,2 g/litro co- mo en el reve- lador	3 g/litro de sodio m-nitroben- censulfónico
10.	2 1 cc/litro de 2,5-di- metilpiracina	3 cc/litro co- mo en el reve- lador	0,5 g/litro de sodio-m- nitrobence- n-sulfónico
	3 sin catalizador	2,5 g/litro de 2,3-dimetil- quinoxalina	0,4 g/litro de sodio 2,4-dinitro- bencensulfó- nico
15.	4 0,8 g/litro de ácido 2,3-dimetilquinox- alin-6-carboxílico	0,5 g/litro co- mo en el reve- lador	8 g/litro de sodio m- nitroben- censulfónico
20.	5 10 cc de solución al 1 % de 2,3-dimetil-6- metoxiquinoxalina en cellosolve	2 g/litro de 2,3-dimetil-6- metoxiquinoxali- na	5 g/litro de sodio m-ni- trobence- n-sulfónico

EJEMPLO 2

El material fotográfico contiene los mismos coloran-
tes de capa que en el Ejemplo 1, pero está estructurado con
capas dobles, de la manera siguiente (véase la DT-OS 2.036,918
25. y la 2.132,836):

incoloro, sensible al azul

colorante amarillo (7), sensible al azul



5.	filtro amarillo
	incoloro, sensible al verde
	colorante púrpura (6), sensible al verde
	capa intermedia (gelatina)
	colorante verdiazul (5), sensible al rojo
10.	incoloro, sensible al rojo
	soporte, opaco

15. Los colorantes de imagen se cuelean en una densidad de remisión de $D = 2,0$. El contenido total de plata del material de tricromía, de 22 micras de espesor, es de 2,0 g de Ag por m^2 .

Se expone en una ampliadora una diapositiva de color sobre este material y a continuación se le trata de la manera siguiente (temperatura del baño: $24^{\circ} C$):

20. 1. Baño de revelado de la plata: 2 minutos
Composición como en el Ejemplo 1.

2. Baño de blanqueo : 4 minutos
Composición :

25.	Acido sulfamínico	100 g/litro
	Acido ascórbico	2 g/litro
	Yoduro amónico	7 g/litro
	Sodio m-nitrobencensulfónico	10 g/litro
	Catalizador :	
	2,3,6-trimetilquinoxalina	3 g/litro



3. Baño de fijación: 4 minutos
Composición como en el Ejemplo 1.

4. Lavado: 6 minutos
Tiempo total de tratamiento: 16 minutos.

5. Después del secado se obtiene una copia directa, fiel en el color y la tonalidad, de la dispositiva de color.

Es posible lograr resultados semejantes si en el baño de blanqueo se emplea yoduro sódico en lugar del yoduro amónico. También pueden utilizarse con buen resultado como oxidante, en lugar del ácido ascórbico, otros compuestos del tipo de las reductoras, como los que se describen en la DT-OS 1.924.723.

EJEMPLO 3

15. Sobre un soporte de poliéster transparente se prepara un material fotográfico para el método del blanqueo argentocromático, con tres capas de color extremadamente tenues. Este material contiene en la capa más baja, sensible al rojo, en la situada encima, sensible al verde, y en la más alta, sensible al azul, los colorantes correspondientes cuya composición se ha indicado en el Ejemplo 1.

20. Los colorantes de imagen se incorporan a las emulsiones en una densidad de transmisión de $D = 2,2$. Las capas cromáticas, que tienen en total 1,4 g de Ag por m^2 , están separadas por capas de gelatina. El espesor total del material de tricromía es de 7 micras.

25. Se expone este material en una cámara de microfilm, con luz de flash, reproduciendo un original directo en color, con reducción de 20 veces, para obtener un formato de imagen de 35 x 48 mm.



El material expuesto se trata por un proceso llamado "de rociadura". La instalación está constituida por tres boquillas con ángulo de rociadura de 30°, que rocian las soluciones de tratamiento con presión de 2,3 bares sobre el material elaborado. La distancia de las boquillas al material fotográfico es de 9 cm. Los conductos del tratamiento están calentados a temperatura de 60° C. Se utilizan las soluciones de tratamiento y los tiempos de rociadura siguientes :

10.	1.	<u>Baño de revelado de la plata</u>	<u>Tiempo: 20 seg.</u>
		<u>Composición:</u>	
		Poli-fosfato sódico	1 g/litro
		Sulfito sódico anhidro	50 g/litro
		Hidroquinona	5 g/litro
		Metaborato sódico	15 g/litro
15.		1-fenil-3-pirazolidona	0,2 g/litro
		Bromuro potásico	3 g/litro
		Benzotriazol	0,4 g/litro
	2.	<u>Baño de blanqueo</u>	<u>Tiempo: 45 seg.</u>
		<u>Composición :</u>	
20.		Acido sulfúrico	20 cc/litro
		Tioglicerina	1 cc/litro
		Yoduro sódico	20 g/litro
		Sodio m-nitrobensulfónico	2,5 g/litro
		Catalizador :	
25.		2,3-dimetil-6-metoxi-quinoxalina	2 g/litro
	3.	<u>Baño de fijación</u>	<u>Tiempo: 45 seg.</u>
		Composición como en el Ejemplo 1.	
	4.	<u>Lavado</u>	<u>Tiempo: 60 seg.</u>

Tiempo de tratamiento en total: 170 segundos.



Después del secado se obtiene una diapositiva en color que reproduce, fuertemente reducido en colores y tonalidad, pero fiel al natural, el original fotografiado.

REIVINDICACIONES

5. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza núm. 14531/73 del 12 de octubre de 1973.

10. 1.- Procedimiento para tratar materiales fotográficos en el método de blanqueo argentocromático, que comprende los pasos :

- 1) revelado de la plata,
- 2) blanqueo cromático y blanqueo argéntico,
- 3) fijación de la plata y
15. 4) lavado,

caracterizado en que, con empleo de los baños de tratamiento correspondientes a las etapas 1) a 4) y en el orden de sucesión de 1) a 4), se aplica para el blanqueo combinado cromático y argéntico un baño de blanqueo 1) que contiene:

20. a) un ácido fuerte,
- b) un yoduro soluble en agua,
- c) un oxidante soluble en agua,
- d) un antioxidante y
- e) un catalizador del blanqueo cromático, preferentemente en cantidad de 0,5 a 5 g por litro,
25. y en que todo el tratamiento, desde el ingreso en el primer baño 1) hasta la salida del último baño 4), se realiza a temperaturas de 20 a 90° C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,



caracterizado en que también el baño 1) de revelado de plata contiene un catalizador del blanqueo cromático.

5. 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que en los baños 1) y 2) se emplea el mismo catalizador.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que el baño de blanqueo 2) contiene ácido sulfúrico o ácido sulfamínico.

10. 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que el material en tratamiento llega del baño 1) de revelado de la plata directamente al baño 2) de blanqueo.

15. 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por emplearse, en concepto de catalizador del baño cromático, un compuesto de piracina o quinoxalina soluble en agua tanto en medio alcalino como en medio ácido y con un máximo de absorción inferior a 450 milimicras; en concepto de oxidante, un compuesto orgánico de nitro soluble en agua; y en concepto de antioxidante, un compuesto de mercapto soluble en agua.

20. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por emplearse en concepto de catalizador del blanqueo cromático soluble en agua, una quinoxalina con los substituyentes siguientes :

25. a) en cada una de las posiciones 2 y 3 un grupo de hidroximetilo y en el anillo bencénico los substituyentes :

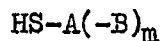
6-metoxilo o 6,7-dimetoxilo o bien

6-metoxi-7-acetilamino o bien



- (6,7-b)-dioxolo o -dioxano o bien
- b) en cada una de las posiciones 2 y 3 un grupo de hidroximetilo acilado y en el anillo bencénico los sustituyentes siguientes :
5. 6,7-dimetoxilo o bien
6-metoxi-7-acetilamino o bien
5-metoxi-6-cloro o bien
6-metoxi-5-cloro o bien
(6,7-b)-dioxolo o -dioxano o bien
10. c) en cada una de las posiciones 2 y 3 un grupo de metilo y en el anillo bencénico ningún sustituyente o los siguientes :
- mono- o di-metoxilo o metilo o bien
6-cloro o bien
15. 5-hidroxilo o 5,8-dihidroxilo o bien
6-hidroxilo o bien
(5,6-b)-dioxolo o bien
(6,7-b)-dioxano o bien
- d) en cada una de las posiciones 2 y 3 un grupo de fenilo y en la posición 6 un grupo de ácido sulfónico,
- 20.

utilizando como oxidante ácidos mono- o poli-nitrobenzen-sulfónicos y como antioxidante compuestos de la fórmula



25. donde

A significa un miembro puente alifático, cicloalifático, aralifático, aromático o heterocíclico;

B significa un radical hidrosolubilizante;



y

m significa un número entero por valor de 4 a lo sumo.

5. 8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por emplearse en concepto de compuesto de quinoxalina soluble en agua una quinoxalina con los substituyentes siguientes :

10. a) en cada una de las posiciones 2 y 3 un grupo de hidroximetilo y en el anillo bencénico los substituyentes siguientes :

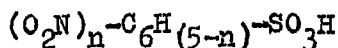
6-metoxilo o 6,7-dimetoxilo o bien
(6,7-b)-dioxolo o -dioxano o bien

15. b) en cada una de las posiciones 2 y 3 un grupo de hidroximetilo acilado y en cada una de las posiciones 6 y 7 del anillo bencénico un grupo de metoxilo o bien

c) en cada una de las posiciones 2 y 3 un grupo de metilo y en el anillo bencénico ningún substituyente o los siguientes :

20. metilo o bien
6-hidroxilo o 5,8-dihidroxilo,

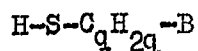
utilizando como oxidante compuestos de la fórmula



donde

25. n es igual a 1, 2 ó 3,

y como antioxidante compuestos de la fórmula



donde

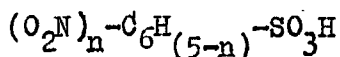
q significa un número entero por valor de



2 a 12 y

B significa un grupo de ácido sulfónico o de ácido carboxílico.

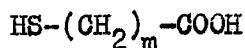
5. 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por emplearse como oxidante un compuesto de la fórmula



donde

n es igual a 1 ó 2,

10. y como antioxidante un compuesto de la fórmula



donde

m es igual a 3 ó 4.

15. 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por emplearse como oxidante ácido orto- o meta-nitrobencensulfónico.

20. 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado en que todo el tratamiento, desde el ingreso en el primer baño 1) hasta la salida del último baño, dura 6 minutos a lo sumo y el tiempo de permanencia en los diversos baños es de 2 minutos a lo sumo.

12.- Procedimiento para tratar materiales fotográficos en el método de blanqueo argentocromático.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 30 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 11 de Octubre de 1974.

p.a. JAMES HEEN

p. p.

Firmado: JCSE L MCRA

MLA.