

27 MAYO 1975

P.- 60.372
L4j/GFCS-L/DW

MEMORIA DESCRIPTIVA **457061**

para solicitar

PATENTE DE INTRODUCCION

Int. Cl.:	G.03C

A nombre de EASTMAN KODAK COMPANY

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

por: "UN METODO DE PRODUCIR UN MATERIAL FOTOGRAFICO"

16.5.75

Este invento se refiere a un método para preparar elementos fotográficos y más particularmente a un método para preparar elementos fotográficos espectralmente sensibilizados que están aplicados como revestimientos sobre superficies hidrófobas.

Es bien conocido que las emulsiones fotográficas de haluro de plata pueden aplicarse como revestimientos sobre soportes que tienen una superficie hidrófoba. Un soporte fotográfico muy útil es el papel revestido de poliolefina, siendo la poliolefina la superficie hidrófoba. Tales soportes ofrecen considerables ventajas sobre los soportes de papel de la técnica anterior porque la poliolefina actúa como una barrera eficaz entre la emulsión y los diversos contaminantes o materiales que pueden estar contenidos en el papel. La poliolefina impide que tales contaminantes ejerzan efectos adversos sobre la emulsión. Además, los soportes de papel que tienen revestimientos de poliolefina en ambos lados están eficazmente impermeabilizados.

Los sustratos fotográficos que tienen una superficie hidrófoba, tal como una superficie de poliolefina, requieren algún tratamiento con el fin de obtener una adherencia suficiente entre la superficie hidrófoba y la emulsión fotográfica de haluro de plata. Una de las técnicas más convenientes para obtener suficiente adherencia es bombardear con electrones la superficie hidrófoba. El bombar-

deo con electrones es también conocido como tratamiento de
descarga en corona. Los procedimientos para bombardear con
electrones superficies hidrófobas están descritos en las
patentes británicas N° 971.058 y 1.060.526 (superficies de
5 poliolefina); patente de EE.UU. N° 3.220.842 [poli(terefta
lato de etileno)]; y la patente de EE.UU. N° 3.117.865 (pa-
pel revestido con complejo de haluro de cromo, tal como es
tearato-cloruro crómico).

10 Las emulsiones de haluro de plata sensibilizadas
espectralmente que contienen formadores de color que han
sido aplicados como revestimientos sobre una superficie
hidrófoba a los pocos segundos del bombardeo con electrones
han producido imágenes de color moteadas.

15 De acuerdo con el presente invento se proporcio-
na un método para producir un material fotográfico que com-
prende bombardear con electrones la superficie de un sopor-
te, siendo dicha superficie hidrófoba, de modo que una emul-
sión de haluro de plata se adherirá a la superficie bombar-
deada y que comprende, en un periodo de hasta 30 minutos
20 desde la terminación del bombardeo, revestir sobre la super-
ficie bombardeada una capa de emulsión de haluro de plata
espectralmente sensibilizada que contiene un copulador for-
mador de color o revestir sobre la superficie bombardeada
una capa de emulsión de haluro de plata sensible al azul
sensibilizada de modo no espectral que contiene un copula-
dor formador de amarillo y sobre la capa de emulsión de
25

haluro de plata sensible al azul una capa de emulsión de haluro de plata que ha sido sensibilizada de modo espectral a una región diferente del espectro y que contiene un copulador formador de color diferente, siendo el colorante empleado para sensibilizar el haluro de plata en la emulsión aplicada como revestimiento sobre el soporte o sobre dicha capa de emulsión de haluro de plata sensible al azul de la clase de los colorantes de metina que contienen al menos un grupo sulfo.

La sensibilización espectral de una emulsión fotográfica de haluro de plata que contiene un formador de color con un colorante de metina sustituido con un grupo sulfo permite el revestimiento de la emulsión directamente sobre, o sobre otra emulsión revestida directamente sobre, una superficie hidrófoba sustancialmente de modo inmediato después de que ha sido bombardeada con electrones sin efectos sensitométricos adversos.

Así, en una realización de este invento los elementos fotográficos sensibles a la luz se preparan por un método que comprende:

- (1) sensibilizar espectralmente una emulsión fotográfica de haluro de plata sensible a la luz con un colorante de metina que tiene al menos un grupo sulfo;
- (2) incorporar un formador de color fotográfico

16.5.75

en dicha emulsión;

(3) bombardear con electrones una superficie hidrófoba para proporcionar buena adherencia para dicha emulsión; y,

5 (4) revestir dicha emulsión sobre dicha superficie hidrófoba sustancialmente de modo inmediato después de dicho tratamiento de bombardeo con electrones.

10 Los colorantes de metina sustituidos por un grupo sulfo pueden emplearse en cualquier concentración adecuada, en la práctica de este invento. Se obtienen buenos resultados por ejemplo, con 50 a 200 mg de colorante por mol de plata. Sin embargo, las concentraciones óptimas varían ampliamente, dependiendo del colorante particular y de la emulsión empleada.

15 En la preparación de los elementos fotográficos anteriores por el procedimiento de este invento, los colorantes sensibilizantes pueden incorporarse en la emulsión de haluro de plata acabada y lavada y, naturalmente, deben estar uniformemente distribuidos en la emulsión. Los métodos de incorporar colorantes y otras adiciones en las emulsiones son relativamente sencillos y bien conocidos para los expertos en la técnica de obtención de emulsión. Por ejemplo, es conveniente añadirlos en soluciones en disolventes apropiados, en cuyo caso el disolvente seleccionado de-

be estar completamente libre de cualquier efecto perjudicial sobre los materiales sensibles a la luz finales. Han dado resultados satisfactorios como disolventes para este fin metanol, isopropanol, piridina y agua solos o mezclados.

5

Los tipos de emulsiones de haluro de plata que pueden sensibilizarse en el procedimiento de este invento incluyen cualesquiera de las preparadas con coloides hidrófilos que se sabe que son satisfactorias para dispersar haluros de plata, por ejemplo, emulsiones que comprenden materiales naturales tales como gelatina, albúmina, agar-agar, goma arábiga y ácido alginico y resinas sintéticas hidrófilas tales como alcohol polivinilico, polivinil-pirrolidona, éteres de celulosa y acetato de celulosa parcialmente hidrolizado. Puede emplearse cualquier haluro de plata adecuado, tal como cloruro de plata, bromuro de plata, bromoyoduro de plata o clorobromuro de plata.

10

15

Los agentes aglutinantes para la capa de emulsión del elemento fotográfico pueden contener también compuestos vinílicos polimerizados y dispersados. Tales compuestos se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. Nº 3.142.568; 3.193.386; 3.062.674 y 3.220.844 e incluyen polímeros insolubles en agua de acrilatos y metacrilatos de alcohol, ácido acrílico y acrilatos o metacrilatos de sulfoalcohol.

20

25

El procedimiento de este invento puede llevarse

16.5.75

a cabo sensibilizando espectralmente emulsiones fotográficas de haluro de plata con un colorante de metina del tipo empleado para sensibilizar espectralmente emulsiones de haluro de plata, conteniendo dicho colorante de metina un grupo sulfo.

5

Una clase particularmente útil de colorantes de metina que pueden emplearse en el procedimiento de este invento son los colorantes de cianina sustituidos por un grupo sulfo. Como se emplea en esta memoria y en las reivindicaciones anejas, el término "cianina" incluye colorantes de cianinas sencillos, colorantes de merocianina y homólogos superiores, por ejemplo colorantes de carbocianina, dicarbocianina y tricarbocianina. Como es bien sabido, los colorantes de cianina se caracterizan por el sistema amidinio-ion cromóforo. En los colorantes de cianina, cada átomo de nitrógeno del sistema amidinio-ion está contenido en un anillo heterocíclico. Véase Mees and James, "The Theory of Photographic Process", 3ª Edición, 1966, páginas 201 y 202. Pueden emplearse en la práctica de este invento cualesquiera de los colorantes de cianina que contienen un grupo sulfo. Los colorantes de cianina más útiles son aquellos en los que al menos uno de los átomos de nitrógeno del sistema amidinio-ion en el colorante contienen un grupo sulfonilo, tal como sulfometilo, sulfopropilo o sulfobutilo.

Una clase muy útil de colorantes de cianina sustituidos por

10

15

20

25

16.5.75

tiazol, 6-hidroxibenzotiazol, nafto[1,2]-tiazol, nafto[2,1]-
-diazol, 5-metoxinafto[2,1]tiazol, 5-etoxinafto[2,1]tiazol,
8-metoxinafto[1,2]tiazol, 7-metoxinafto[1,2]tiazol ó 4'-me
toxitianafteno-7',6',4,5-tiazol), los de las series del
5 oxazol (por ejemplo 4-metiloxazol, 5-metiloxazol, 4-fenilo
xazol, 4,5-difeniloxazol, 4-etiloxazol, 4,5-dimetiloxazol,
5-feniloxazol, benzooxazol, 5-clorobenzoxazol, 5-metilben
zoxazol, 5-fenilbenzoxazol, 6-metilbenzoxazol, 5,6-dimetil
benzoxazol, 4,6-dimetilbenzoxazol, 5-metoxibenzoxazol, 5-
10 -etoxibenzoxazol, 5-clorobenzoxazol, 6-metoxibenzoxazol,
5-hidroxibenzoxazol, 6-hidroxibenzoxazol o nafto[1,2]oxazol,
nafto[2,1]oxazol) los de la serie del selenazol (por ejem-
plo, 4-metilselenazol, 4-fenilselenazol, benzoselenazol,
5-clorobenzoselenazol, 5-metoxibenzoselenazol, 5-hidroxiben
15 zoselenazol, tetrahidrobenzoselenazol o nafto[1,2]selenazol,
nafto[2,1]selenazol), los de la serie de la tiazolina (por
ejemplo, tiazolina o 4-metiltiazolina) los de la serie de
la quinoleína tal como 2-quinoleína (por ejemplo quinoleína,
3-metilquinoleína, 5-metilquinoleína, 7-metilquinoleína,
20 8-metilquinoleína, 6-cloroquinoleína, 8-cloroquinoleína,
6-metoxiquinoleína, 6-etoxiquinoleína, 6-hidroxiquinoleína
u 8-hidroxiquinoleína), 4-quinoleína (por ejemplo quinoleí
na, 6-metoxiquinoleína, 7-metilquinoleína u 8-metilquino
leína), 1-isoquinoleína (por ejemplo, isoquinoleína o 3,4-
25 -dihidroisoquinoleína), 3-isoquinoleína (por ejemplo isoqui

noleína) y los de la serie del bencimidazol (por ejemplo
 1,3-dietilbencimidazol, 1,3-dietil-5-clorobencimidazol,
 1,3-dietil-5,6-diclorobencimidazol o 1-etil-3-fenilbenci
 midazol). L_1 , L_2 y L_3 representan cada uno un grupo meti
 na tal como $=CH-$, $=C(CH_3)-$, $=C(-C_2H_5)-$, $=C(-C_3H_7)-$,
 $=C(-CH_2C_6H_5)-$, $=C(-C_6H_5)-$, $=C(-alcoxy)-$, $=C(-ari$
 $loxi)-$, $=C(-S-alcohol)-$, $=C(-Se-alcohol)-$,
 $=C(-O-acilo)-$ or $=C(-amida)-$, R_1 y R_2 representan ca
 da uno un grupo alcohol, que incluyen alcohol sustituido
 (preferiblemente un alcohol inferior que contiene de 1 a
 4 átomos de carbono), por ejemplo metilo, etilo, propilo,
 isopropilo, butilo, hexilo, ciclohexilo, decilo o dodecilo
 y grupos alcohol sustituidos (preferiblemente un alcohol
 inferior sustituido que contiene de 1 a 4 átomos de carbo
 no) tales como un grupo hidroxialcohol, por ejemplo 2-hi
 droxiétilo o 4-hidroxibutilo, un grupo alcóxialcohol, por
 ejemplo 2-metoxiétilo o 4-butoxibutilo, un grupo sulfoalcohol
 lo, por ejemplo 2-sulfoetilo, 2-sulfopropilo, 3-sulfopropi
 lo, 2-sulfobutilo, 3-sulfobutilo, 4-sulfobutilo o 6-sulfohe
 xilo; un grupo aciloxialcohol, por ejemplo β -acetoxiétilo,
 γ -acetoxipropilo o ω -butiriloxibutilo, un grupo alcóxicar
 bonilalcohol, por ejemplo β -metoxicarboniletilo o ω -eto
 xicarbonilbutilo, un grupo aralcohol, por ejemplo bencilo
 o fenetilo, un grupo arilo, por ejemplo fenilo, toliilo naf

tilo, metoxifenilo o clorofenilo; grupos sulfoalcoxialcoholo tales como los descritos en la patente de EE.UU. de Brooker y Keyes número 3.352.857 expedida el 14 de Noviembre de 1.967, por ejemplo 3-(sulfopropoxi)etilo, (4-sulfo
5 butoxi)etilo y (3-sulfobutoxi)propilo, incluyendo al menos uno de Z, Z₁, R₁ y R₂ un grupo sulfo; d y e representan cada uno un número entero de 1 a 2; n representa un número entero de 1 a 3; y X representa un anión ácido, que puede ser un grupo sulfo unido con R₁ o R₂ o un anión ácido tal
10 como cloruro, bromuro yoduro, tiocianato, sulfonato, perclorato, p-toluensulfonato, metilsulfato o etilsulfato. Preferiblemente, al menos uno de R₁ y R₂ representa un grupo sulfoalcoholo, conteniendo el grupo alcoholo ventajosamente de 1 a 4 átomos de carbono. Especialmente útiles son
15 los colorantes de cianina sustituidos por N-sulfoalcoholo que contienen un núcleo de benzoxazol, siendo particularmente útil las oxacarbocianinas sustituidas por N,N'-disulfoalcoholo.

Ciertos colorantes de este invento son especialmente
20 mente útiles puesto que están exentos de pérdidas de sensibilidad cuando se aplican como revestimiento sobre una superficie de poliolefina después de que ha sido bombardeada con electrones. Dichas especies de colorantes preferidos incluyen colorantes de oxacarbocianina sustituidos por
25 N,N'-disulfoalcoholo (es decir, los colorantes contienen

16.5.75

dos núcleos de benzoxazol unidos, a sus respectivos átomos de carbono en la posición 2, por un enlace de trimetina, y el heteroátomo de nitrógeno de cada núcleo de benzoxazol tiene un grupo sulfoalcohilo unido a él) y colorantes de bencimidazol-oxacarbocianina no simétricos en donde al menos uno de los átomos de nitrógeno en uno de los anillos heterocíclicos del colorante de cianina (es decir, el átomo de nitrógeno de bien el anillo de benzoxazol ó bien el anillo de bencimidazol o ambos átomos de nitrógeno) contiene un grupo sulfoalcohilo. Colorantes específicos preferidos que dan resultado en los revestimientos en emulsión que están exentos de pérdidas de sensibilidad son los colorantes del Ejemplo 1, 2, 3 y 6.

Un gran número de colorantes de cianina sustituidos por grupos sulfo típicamente útiles están descritos en la patente de EE.UU. Nº 2.503.776 y los colorantes de bencimidazol-carbocianina sustituidos por sulfoalcohilo descritos en la patente de EE.UU. Nº 2.912.329. Colorantes de cianina sustituidos por grupos sulfo nucleares útiles y representativos están descritos en la patente de EE.UU. Nº 3.148.187. Los compuestos siguientes son colorantes específicos típicos que pueden emplearse en la práctica de este invento:

- (1) Sal sódica del hidróxido de 5-cloro-9-etil-5'-fenil-3'-(3-sulfobutil)-3-(3-sulfopropil)oxacarbocianina

anhidro.

- 5
- (2) Sal monosódica del hidróxido de 9-etil-5,5'-difenil-3,3'-di(3-sulfobutil)oxacarbocianina anhidro.
- (3) Sal monosódica del hidróxido de 5,5'-dicloro-9-etil-3,3'-di(3-sulfopropil)oxacarbocianina anhidro.
- (4) Hidróxido de 5,5',6,6'-tetracloro-1,1'-dietil-3,3'-di(3-sulfobutil)bencimidazolocarbobocianina anhidro.
- (5) Hidróxido de 5,5',6,6'-tetracloro-1,1',3-trietil-3'-(3-sulfobutil)bencimidazolocarbobocianina anhidro.
- 10
- (6) Hidróxido de 5,6-dicloro-1,3'-dietil-3-(3-sulfopropil)bencimidazolocarbobocianina anhidro.
- (7) Sal monosódica del hidróxido de 5,5'-dicloro-3,3'-di(3-sulfopropil)tiadibocianina anhidro.
- (8) Sal monosódica del hidróxido de 9-metil-5,5'-difenil-3,3'-di(3-sulfobutil)selenacarbocianina anhidro.
- 15
- (9) Sal sódica del hidróxido de 5-cloro-9-etil-5'-fenil-3'-(3-sulfobutil)-3-(3-sulfopropil)tiacarbocianina anhidro.
- (10) Sal monosódica del hidróxido de 5,5'-dicloro-3,3'-di(3-sulfopropil)oxacianina anhidro.
- 20
- (11) Hidróxido de 1'-etil-3- β -sulfoetil-tia-2'-cianina anhidro.
- (12) Hidróxido de 3-etil-4'-metil-3'-(3-sulfobutil)oxatiazolocarbobocianina anhidro.
- 25
- (13) Hidróxido de 3,3'-dietil-9-metil-4,5,4',5'-dibenzotiazolocarbobocianina anhidro.

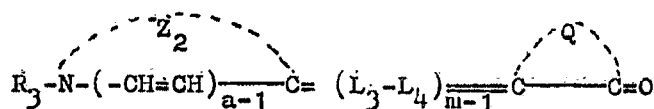
16.5.75

carbocianina anhidro disulfonado.

(14) Hidróxido de 3,3',9-trietil-5,5'-di(p-sulfofenil)oxa carbocianina anhidro.

5 Los colorantes de metina sustituidos por grupos sulfo que contienen el sistema cromóforo amídico (véase Mees and James, supra, página 201) pueden también emplearse en la práctica de este invento. Los colorantes de metina que tienen el sistema cromóforo amídico se denominan aquí, y en la técnica, colorantes de merocianina. Pueden 10 emplearse en la práctica de este invento cualquier colorante de merocianina que contenga un grupo sulfo.

Una clase preferida de colorantes de merocianina que se emplean en el método de este invento se muestra en 15 la fórmula II siguiente:



20 en donde Z_2 tienen un significado seleccionado de los dados anteriormente para Z_1 y Z_2 ; R_3 representa un grupo alcohol o arilo seleccionado de los descritos anteriormente para R_1 y R_2 ; L_3 y L_4 representan cada uno un grupo metina como se ha descrito antes para L_1-L_3 ; "a" representa un número entero de 1 a 2; m representa un número entero de 1 a 3; y 25

16.5.75

Q representa los átomos no metálicos requeridos para completar un núcleo heterocíclico de 5 a 6 miembros del tipo empleado en los colorantes de merocianina, que contienen típicamente un heteroátomo seleccionado de nitrógeno, azufre y oxígeno, tal como un núcleo de 2-pirazolin-5-ona, por ejemplo 1-fenil-3-(2-sulfopropil)-2-pirazolin-5-ona y 1-(4-sulfofenil)-2-pirazolin-5-ona, un núcleo de isoxazolona (por ejemplo, 3-(4-sulfofenil)-5(4H)-isoxazolona y 3-(4-sulfobutil)-5-(4H-isoxazolona); un núcleo de oxindol (por ejemplo, 1-x-sulfoalcohilo)-2,3-dihidro-2-oxindoles), un núcleo de 2,4,6-tricetohexahidropirimidina (por ejemplo ácido barbitúrico o ácido 2-tiobarbitúrico que tiene un grupo sulfoalcohilo; por ejemplo 1-(2-sulfoetilo); 1-(3-sulfopropilo) y 1-(4-sulfoheptilo); o un grupo 1,3-di(sulfoalcohilo) por ejemplo 1,3-di(2-sulfoetilo); 1,3-di(3-sulfopropilo); 1,3-di(4-sulfociclohexilo) y \sphericalangle (4-sulfobutoxi)etilo \sphericalangle , o 1,3-di(sulfoarilo); por ejemplo 1,3-di(4-sulfofenilo); o 1-sulfoarilo, por ejemplo 1-(4-sulfofenilo); un núcleo de rodanina sustituido por un grupo sulfo(es decir, la serie de la 2-tio-2,4-tiazolidindiona) tal como 3-sulfoalcoholrodaninas, por ejemplo 3-(2-sulfoetil)-rodanina, 3-(3-sulfopropil)rodanina, 3-(4-sulfobutil)rodanina), o 3-sulfoarilrodaninas por ejemplo, 3-(4-sulfofenil)rodanina; un núcleo de 2-tio-2,4-oxazolidindiona (es decir, las de la serie de la 2-tio-2,4(3H,5H)oxazolidindiona; por ejemplo, 3-(2-sulfoetil)-2-tio-2,4-oxazolidindiona, 3-(4-sulfobutil)-2-tio-2,4-oxazolidindiona; un núcleo

de 2,4-tiazolidindiona por ejemplo 3-(4-sulfofenil)-2,4-tiazolidindiona; un núcleo de tiazolidinona por ejemplo 3-(2-sulfoetil)-4-tiazolidinona, 3-(4-sulfofenil)-4-tiazolidinona; uno de la serie de la 2,4-imidazolidindiona (hidantoina), por ejemplo, 3-(2-sulfoetil)-2,4-imidazolidindiona, 3-(4-sulfofenil)-2,4-imidazolidindiona; un núcleo de 2-tio-2,4-imidazolidindiona (es decir, 2-tiohidantoina) por ejemplo, 3-(2-sulfopropil)-2-tio-2,4-imidazolidindiona, 3-(4-sulfobutil)-2-tio-2,4-imidazolidindiona, un núcleo de 2-imidazolin-5-ona (por ejemplo 2-(3-sulfopropil)-2-imidazolin-5-ona), o cualquier otro núcleo de cetometileno del tipo empleado en los colorantes de merocianina, conteniendo al menos uno de Q, Z₂ y R₃ un grupo sulfo. Especialmente útiles son los núcleos en los que Q representa un núcleo heterocíclico sustituido por un grupo sulfo que contiene 5 átomos en el anillo heterocíclico, siendo 3 de dichos átomos de carbono, siendo 1 de dichos átomos un átomo de nitrógeno y estando seleccionado 1 de dichos átomos del grupo que consiste en un átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno y un átomo de azufre. Los colorantes de merocianina preferidos son aquellos en los que Q incluye un átomo de nitrógeno heterocíclico que tiene unido un grupo sulfoalcohilo (preferiblemente grupos alcohilo de 1 a 4 átomos de carbono) o un grupo sulfoarilo, tal como un grupo p-sulfofenilo.

25 Colorantes de merocianina específicos útiles de
16.5.75

este invento incluyen los siguientes:

- (a) 5-(3-etil-2(3)-benzotiazoliden)-3-β-sulfoetilrodanina
- (b) 5-(1-butyl-4(1)-quinoliliden-3-β-sulfoetilrodanina
- (c) 5- $\sqrt{3}$ -metil-2(3)-tiazoliniliden)isopropiliden $\sqrt{7}$ -3-β-sulfoetilrodanina.
- (d) 5- $\sqrt{3}$ -etil-2(3)-benzoxazoliden)etiliden $\sqrt{7}$ -3-β-sulfoetilrodanina.
- (e) 5- $\sqrt{3}$ -etil-2(3)-benzoxazoliliden)etiliden $\sqrt{7}$ -3-β-sulfoetil-2-tio-2,4(3,5)-oxazoldiona
- (f) 5- $\sqrt{3}$ -etil-2(3)-benzotiazoliliden)isopropiliden $\sqrt{7}$ -3-β-sulfoetil-2-tio-2,4(3,5)-oxazoldiona
- (g) 5- $\sqrt{3}$ -etil-2(3)-benzoxazoliliden)etiliden $\sqrt{7}$ -3-sulfometil-2-tio-2,4(3,5)-oxazoldiona
- (h) 1-sulfometil-5- $\sqrt{3}$ -etil-2(3)-benzoxazoliliden)etiliden $\sqrt{7}$ -3-fenil-2-tiohidantoina
- (i) 5- $\sqrt{3}$ -etil-2(3)-benzotiazoliliden)-2-buteniliden $\sqrt{7}$ -3-sulfoetilrodanina
- (j) 4- $\sqrt{3}$ -etil-2-(3H)-benzoxazoliliden)etiliden $\sqrt{7}$ -3-metil-1-(p-sulfofenil)-2-pirazolin-5-ona, monosulfonada.
- (k) 4- $\sqrt{4}$ -(3-etil-2-(3H)-benzoxazoliliden)-2-buteniliden $\sqrt{7}$ -3-metil-1-(p-sulfofenil)-2-pirazolin-5-ona monosulfonada
- (l) sal sódica del ácido 5- $\sqrt{5}$,6-dicloro-1-etil-3-(4-sulfobutil)-2-benzimidazoliniliden $\sqrt{7}$ -etiliden $\sqrt{7}$ -1,3-dietil-2-tiobarbitúrico

- (m) 4-[(3-etil-2-(3H)-benzoxazoliliden)etiliden]-3-metil-1-p-sulfofenil-2-pirazolin-5-ona monosulfonada
- (n) 4-[(3-etil-2-(3H)-benzoxazoliliden)-2-buteniliden]-3-metil-1-p-sulfofenil-2-pirazolin-5-ona monosulfonada.

5

De acuerdo con este invento, las emulsiones fotográficas de haluro de plata que contiene formadores de color se aplican como revestimiento sobre superficies hidrófobas. Como se emplea en la presente memoria, la expresión "formadores de color" incluye cualquiera de aquéllos compuestos que reaccionan o "se copulan" con el producto de oxidación de los agentes de revelado de aminas aromáticas primarias (por ejemplo, una parafenilendiamina) sobre el revelado de color fotográfico para formar un colorante, y

10

no son difusibles en emulsiones fotográficas de haluro de plata. Los formadores de color típicos útiles incluyen compuestos fenólicos, compuestos de 5-pirazolona y compuestos de cetometileno de cadena abierta, tales como los descritos y referidos en las patentes de EE.UU. 2.322.027 y

15

2.801.171. Los copuladores útiles típicos que producen imágenes de color cian que pueden emplearse en este invento están descritos en la patente de EE.UU. 3.046.129 en las columnas 15 y 16. Los copulantes típicos que producen imágenes de color magenta que pueden emplearse en este invento están descritos en la patente de EE.UU. 3.046.129, Col.

20

25

16.5.75

11. Copulantes típicos de los que pueden emplearse en este invento para producir imágenes de color amarillo están descritos en la patente de EE.UU. 3.046.129, Columnas. 17 y 18. Tales formadores de color pueden dispersarse en cualquier disolvente copulante adecuado tal como uno de los descritos en muchas de las patentes de EE.UU. siguientes: 2.304.939; 2.322.027; 2.801.170; 2.801.171 y 2.949.360.

Las emulsiones fotográficas de haluro de plata utilizadas en el procedimiento del invento se sensibilizan preferiblemente de modo espectral primero con un colorante del tipo descrito en esta memoria y luego se añade a la emulsión un formador de color fotográfico. Sin embargo, el orden de la adición del sensibilizador espectral y el formador de color a la emulsión no es esencial en la práctica de este invento.

El presente invento se realiza aplicando como revestimiento emulsiones fotográficas de haluro de plata sensibilizadas de modo espectral que contienen formador de color sobre una superficie hidrófoba que ha sido sometida a descarga en corona en un período de hasta 30 minutos desde la terminación del bombardeo. El término "hidrófobo" se emplea en esta memoria como inclusive de sustancias que no absorben o adsorben agua. Las superficies hidrófobas típicas que se bombardean ventajosamente con electrones incluyen cualesquiera materiales hidrófobos que pueden bombar

dearse con electrones para mejorar su adhesión, tal como películas hidrófobas continuas (que pueden o no pueden ser por sí mismas soportes). Los soportes específicos que tienen superficies hidrófobas que pueden utilizarse en la práctica de este invento incluyen películas de poli(tereftalato de etileno) bombardeadas con electrones, tales como las bombardeadas con electrones para tener un ángulo de contacto con agua menor de 45° , por el procedimiento descrito en la patente de EE.UU. 3.220.842, comprendiendo las superficies bombardeadas por electrones un complejo de haluro de cromo, tal como cloruro de estearato crómico, por ejemplo las que están bombardeadas con electrones por el procedimiento descrito en la patente de EE.UU. 3.117.865 y, revestimientos de gelatina endurecida bombardeados con electrones, tal como papeles revestidos de gelatina endurecida, por ejemplo por el procedimiento descrito en la patente de EE.UU. 3.411.910 y la patente belga correspondiente 671.661 del 15 de Noviembre, 1.965. Otras superficies hidrófobas que pueden ser bombardeadas con electrones para empleo en el presente invento, empleando procedimientos y aparatos similares a los descritos en la bibliografía citada en esta memoria, incluyen poli- α -olefinas, preferiblemente derivadas de olefinas que tienen de 2 a 10 átomos de carbono; poli-amidas; poliacetales, policarbonatos; y ésteres y éteres de celulosa tales como triacetato de celulosa, acetatobuti

rato de celulosa y etilcelulosa.

Las superficies hidrófobas preferidas utilizadas en la práctica de este invento son poliolefinas, siendo especialmente útiles polietileno y polipropileno. El soporte puede estar compuesto exclusivamente de poliolefina. Esto es, las películas de poliolefina autoportantes pueden estar bombardeadas con electrones y revestidas sustancialmente de modo inmediato después del bombardeo con electrones con emulsiones fotográficas de haluro de plata sensibilizadas de modo espectral que contienen formadores de color, de acuerdo con este invento. El invento puede llevarse a la práctica cuando la superficie de la poliolefina es un soporte permanente para la emulsión fotográfica, estando el soporte de poliolefina adherido de modo separable a un soporte provisional adecuado para formar una película de separación del tipo descrito en la patente de EE.UU. 3.359.107. También pueden emplearse otros soportes revestidos con poliolefina, tales como soportes de papel revestidos con polietileno o polipropileno.

La superficie de poliolefina puede ser bombardeada con electrones por cualquier método conveniente, tal como los de las patentes británicas 971.058 y 1.060.526. Como se indicó en aquellas patentes, puede emplearse cualquier aparato adecuado de descarga en corona o de bombardeo con electrones, tal como el aparato descrito en las paten-

tes de EE.UU. 2.864.755 y 2.864.756. Cuando la superficie es polietileno, es deseable someter la superficie de poliolefina a suficiente descarga en corona o bombardeo con electrones para obtener un ángulo de contacto con el agua menor de aproximadamente 75°. Es deseable un ángulo de contacto con el agua menor de aproximadamente 54° cuando la poliolefina utilizada es polipropileno. El método para obtener y determinar el ángulo de contacto de la superficie tratada por descarga en corona se describe en la patente británica 971.058 y en la especificación T458M--59 de TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry).

Cuando se emplea un soporte de papel y se revisite sobre él una película hidrófoba, es ventajoso incorporar un agente antiestático encima del papel, como se ha descrito en la patente de EE.UU. 3.253.922 .

Este invento puede efectuarse aplicando como revestimiento emulsiones sensibilizadas de modo espectral que contiene formadores de color sobre una superficie hidrófoba sustancialmente de modo inmediato después que la superficie hidrófoba ha sido sometida a tratamiento de descarga en corona, es decir en 30 minutos, incluso en unos pocos segundos (desde menos de un segundo hasta 30 segundos) después del tratamiento de descarga en corona. En el modo preferido de llevar a cabo este invento, una banda que tiene una superficie hidrófoba se hace pasar continuamente a una pri-

5 mera estación donde la superficie hidrófoba es bombardeada con electrones y luego a una segunda estación donde una emulsión sensibilizada de modo espectral que contiene formador de color se aplica como revestimiento sobre la superficie hidrófoba bombardeada por electrones. Utilizando tales técnicas, el intervalo entre el bombardeo con electrones y la aplicación en forma de revestimiento de la emulsión es generalmente de menos de pocos segundos, y puede ser una fracción de segundo, dependiendo de la velocidad seleccionada para la operación.

10 Este invento puede utilizarse satisfactoriamente cuando se aplica como revestimiento una emulsión sensibilizada de modo espectral que contiene un formador de color en forma de una única capa sobre un soporte del tipo descrito en esta memoria o cuando se aplican a dicho soporte una pluralidad de revestimientos de emulsión. Cuando se aplican al soporte una pluralidad de revestimientos, pueden emplearse técnicas de revestimiento múltiple adecuadas del tipo hasta ahora utilizado en los procedimientos fotográficos. Cuando se aplican revestimientos de emulsión múltiples sobre una superficie hidrófoba tratada por descarga en corona, los problemas más graves de moteado aparecen en las dos capas de emulsión más próximas a la superficie hidrófoba cuando cualquiera de ellas contiene un sensibilizador espectral. El problema del moteado generalmente no ha si-

do demasiado grave con emulsiones sensibilizadas de modo espectral aplicadas como revestimiento más lejos del soporte que las dos capas de emulsión.

5 El presente invento es especialmente muy adecuado para la preparación de elementos fotográficos multicolores que tienen capas sensibles a la luz del tipo general descrito en la patente belga 641.414 y la memoria descriptiva de la patente británica 1.110.015 correspondiente. Así, un soporte que tiene una superficie hidrófoba, tal como un
10 soporte de papel revestido con polietileno o polipropileno, pueden tener sobre él como revestimiento, en el siguiente orden, una capa de emulsión fotográfica de haluro de plata sensible al azul que contiene un copulante amarillo, una
15 capa intermedia opcional que comprende un coloide hidrófilo tal como gelatina; una capa de emulsión fotográfica de haluro de plata sensible al verde que contiene un copulante magenta; una capa de coloide hidrófilo opcional tal como gelatina; y una capa de emulsión fotográfica de haluro de plata sensible al rojo que contiene un copulante cian. Cuando
20 tales emulsiones fotográficas de haluro de plata se aplican como revestimiento sobre una superficie hidrófoba bombardeada con electrones, el moteado es más acusado en la imagen de color magenta producido por la capa de emulsión de haluro de plata sensible al verde. Cuando la capa sensible al azul contiene un sensibilizador espectral distin-

tos del tipo descrito en la presente memoria, el moteado es más acusado en la imagen de color amarillo. En la disposición que acaba de describirse, la imagen de colorante cian formada por la capa sensible al rojo no parece ser susceptible gravemente al moteado. Cuando se desea un elemento multicolor similar pero la capa de emulsión sensible al rojo se aplica como revestimiento adyacente a la superficie de la poliolefina, con las capas de emulsión sensibles al azul y al verde sobre ella, aparecen los moteados más acusados en las imágenes de color cian y magenta producidas por las emulsiones sensibles al verde y al rojo sensibilizadas de modo espectral.

El término "moteado" según se emplea en esta memoria como palabra de la técnica que describe un defecto que ocurre cuando una capa de emulsión de haluro de plata sensible a la luz que contiene un formador de color se somete a una exposición global uniforme proporcionando el color revelado una imagen de color, y la imagen de color, que debería tener una densidad de colorante uniforme en toda su superficie, presenta en cambio marcas de "dedo" o "relámpago" que son zonas que tienen distintivamente mayor densidad de colorante que las zonas restantes de la imagen de color. Las zonas que tienen la mayor densidad de colorantes presentan mayor densidad de la que se esperaría o predeciría a partir de la sensibilidad fotográfica del sistema

5

particular. El moteado está frecuentemente acompañado por una menor sensibilidad que la que se predeciría en las zonas fuera de las marcas de "dedo" o "relámpago". Frecuentemente, la pérdida de sensibilidad es de aproximadamente 0,1 Log E sobre la que se predeciría de los resultados obtenidos con un elemento exento de moteado correspondiente al elemento de ensayo.

Los ejemplos siguientes se incluyen para una mejor comprensión adicional del invento.

10

Ejemplo 1

15

20

25

16.5.75

Una emulsión fotográfica de clorobromuro de plata se sensibiliza de modo espectral con 149 mg por mol de plata del colorante sal sódica del hidróxido de 5-cloro-9-etil-5'-fenil-3'-(3-sulfobutil)-3-(3-sulfopropil)oxacarbocianina anhidro. Se añade un copulante para formar una imagen magenta, siendo el copulante un copulante de pirazolona del tipo descrito en la patente de EE.UU. 2.600.788 (por ejemplo 3-(3'-[2'', 4''-di-terc-amilfenoxi)-acetamido]benzamido -1-(2',4',6'-triclorofenil)-5-pirazolona), disuelto en un disolvente adecuado para el copulante, tal como ftalato de dibutilo. Un soporte de papel revestido con polietileno se bombardea con electrones con una descarga en corona por el procedimiento descrito en la patente británica 971.058, pasando a la superficie de polietileno por la es-

tación de descarga en corona a la velocidad de aproximadamente 152 metros por minuto. El polietileno tiene un ángulo de contacto con el agua menor de 76°. En una estación situada a aproximadamente 4,57 metros más allá del aparato de descarga en corona, se aplica como revestimiento sobre el soporte la emulsión en gelatina de clorobromuro de plata sensibiliza de modo espectral que contiene copulante magenta, a una concentración de aproximadamente 1022,58 mg de plata por metro cuadrado, aproximadamente 1776,06 mg de gelatina por metro cuadrado y aproximadamente 699,66 mg de copulante por metro cuadrado. El soporte pasa por el aplicador del revestimiento a la misma velocidad que pasa por el aparato de descarga en corona y por tanto es revestido aproximadamente 1,8 segundos después de abandonar el aparato de descarga. La muestra revestida se enfría, seca y trata exactamente como se ha descrito en la columna 5, línea 40 hasta la columna 6 línea 44 de la patente de EE.UU. 2.956.879. El revestimiento se expone luego a radiación verde, es decir radiación de aproximadamente 500-600 nm. La imagen de color está exenta de moteado. Se obtienen resultados similares cuando el soporte revestido con polietileno se sustituye por papel revestido con polipropileno, siendo el polipropileno bombardeado con electrones para proporcionar un ángulo de contacto menor de aproximadamente 54° como se ha descrito en la patente británica 1.060.526;

5
10
15
20
25
16.5.75

o por un papel revestido de gelatina endurecida bombardeado con electrones como se ha descrito en la patente belga 671.661; o papel revestido de cloruro de estearato crómico bombardeado por electrones como se ha descrito en la patente de EE.UU. 3.117.865; o poli(tereftalato de etileno) bombardeado por electrones como se ha descrito en la patente de EE.UU. 3.220.842.

Ejemplo 2

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que la emulsión se sensibiliza de modo espectral con 162 mg por mol de plata del colorante sal monosódica del hidróxido de 9-etil-5,5'-difeníl-3,3'-di(3-sulfobutil)-oxa carbocianina anhidro. La muestra obtenida se ensaya exactamente como se ha descrito en el Ejemplo 1. La imagen de color magenta está exenta de moteado.

Ejemplo 3

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que la emulsión se sensibiliza de modo espectral con 157 mg por mol de plata del colorante sal monosódica del hidróxido de 5,5'-dicloro-9-etil-3,3'-di(3-sulfopropil)-oxa carbocianina anhidra. La muestra obtenida se ensaya exactamente como se ha descrito en el Ejemplo 1. La imagen de color magenta está exenta de moteado.

16.5.75

Ejemplo 4

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que la emulsión se sensibiliza de modo espectral con 156 mg por mol de plata del colorante hidróxido de 5,5',6,6'-tetracloro-1,1'-dietil-3,3'-di(3-sulfobutil)bencimidazolcarbocianina anhidro. La muestra obtenida se ensaya exactamente como se ha descrito en el Ejemplo 1. La imagen de color magenta está exenta de moteado.

5

Ejemplo 5

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que la emulsión se sensibiliza de modo espectral con 137 mg por mol de plata del colorante hidróxido de 5,5',6,6'-tetracloro-1,1',3-trietil-3'-(3-sulfobutil)-bencimidazolcarbocianina anhidro. La muestra obtenida se ensaya exactamente como se ha descrito en el Ejemplo 1. La imagen de color magenta está exenta de moteado.

10

15

Ejemplo 6

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que la emulsión se sensibiliza de modo espectral con 114 mg por mol de plata del colorante hidróxido de 5,6-dicloro-4,3'-dietil-3-(sulfopropil)-bencimidazoloxacarbocianina anhidro. La muestra obtenida se ensaya exactamente como se ha descrito en el Ejemplo 1. La imagen de color magenta

25

16.5.75

está exenta de moteado.

Ejemplo 7

5 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que la emulsión se sensibiliza de modo espectral con 149 mg por mol de plata del colorante 5-(3'-etil-2'-benzotiazoliniliden)-3- β -sulfoetilrodanina. La muestra obtenida se ensaya exactamente como se ha descrito en el Ejemplo 1. La imagen de color magenta está exenta de moteado.

10

Ejemplos 8-14

15 Se repiten los procedimientos de los Ejemplos 1-7 excepto que la dispersión del copulante de pirazolona se sustituye por aproximadamente 538,20 mg de un copulante que forma color cian por metro cuadrado; por ejemplo el copulante número 1 de la patente de EE.UU. 2.801.171 (Columna 2) en un disolvente convencional para copulante tal como fosfato de tri-o-cresilo. La emulsión se aplica como revestimiento a aproximadamente 699,66 mg de plata por metro cuadrado, 538,20 mg de copulante cian por metro cuadrado y 1184,04 mg de gelatina por metro cuadrado. Los resultados obtenidos en los Ejemplos 8-14 son esencialmente los mismos que los de los Ejemplos 1-7; es decir, las imágenes de color cian están exentas de moteado. Se obtienen resultados similares cuando el soporte revestido con polietileno

25

16.5.75

se sustituye por papel revestido con polipropileno, siendo el polipropileno bombardeado con electrones para proporcionar un ángulo de contacto menor de aproximadamente 54° como se describió en la patente británica 1.060.526; o por un papel revestido de gelatina endurecida bombardeado con electrones como se describió en la patente belga 671.661; o por un papel revestido de cloruro de estearato crómico bombardeado con electrones como se describió en la patente de EE.UU. 3.117.865; o, poli(tereftalato de etileno) bombardeado con electrones como se describió en la patente de EE.UU. 3.220.842.

Ejemplos 15-21

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1-7 excepto que la dispersión del copulante de pirazolona se sustituye por un copulante que forma imagen de color amarillo, por ejemplo el copulante número 1 de la patente de EE.UU. 2.875.057, dispersado en ftalato de dibutilo y la emulsión se aplica como revestimiento a aproximadamente 753,48 mg de plata por metro cuadrado, 1237,86 mg de gelatina por metro cuadrado y 538,20 mg de copulante por metro cuadrado. Las imágenes de color amarillo obtenidas están exentas de moteado. Se obtienen resultados similares cuando el soporte revestido con polietileno se sustituye por papel revestido con polipropileno, siendo el polipropileno bombardeado con electrones como se describió en la patente de EE.UU. 3.220.842.

do con electrones para proporcionar un ángulo de contacto menor de aproximadamente 54° como se describió en la patente británica 1.060.526; o por un papel revestido de gelatina endurecida bombardeado con electrones como se describió en la patente belga 671.661; o papel revestido con cloruro de estearato crómico bombardeado con electrones como se describió en la patente de EE.UU. 3.117.865; o, poli(tereftalato de etileno) bombardeado con electrones como se describió en la patente de EE.UU. 3.220.842.

El Ejemplo 22 ilustra la práctica de este invento con capas superpuestas de haluro de plata sensible al azul, verde y rojo que contienen respectivamente, formador de color amarillo, magenta y cian.

Ejemplo 22

Un soporte de papel revestido con polietileno se bombardea con electrones para proporcionar un ángulo de contacto menor de 75° en la superficie del polietileno. Sustancialmente de modo inmediato después del bombardeo con electrones, es decir en pocos segundos después del bombardeo con electrones, las capas de emulsión de haluro de plata sensibles al azul, verde y rojo que contienen respectivamente formadores de color amarillo, magenta cian se aplican como revestimiento simultáneamente, desde una tolva de revestimiento múltiple, sobre la superficie de poliolefina

bombardeada con electrones, estando la capa sensible al azul que contiene el formador de color amarillo más próxima a la superficie de polietileno bombardeada con electrones, con la capa sensible al verde que contiene copulante magenta sobre la capa sensible al azul y estando la capa sensible al rojo que contiene formador de color cian recubriendo la capa sensible al verde y siendo la más alejada de la superficie de polietileno. La capa sensible al azul no contiene un colorante de sensibilización espectral. El copulante que forma imagen amarilla es el copulante número 1 de la Patente de EE.UU. 2.875.057, 1959, dispersado en ftalato de dibutilo y aplicado como revestimiento a una concentración de 1237,86 mg de gelatina por metro cuadrado 753,48 mg de plata por metro cuadrado y 538,20 mg de copulante por metro cuadrado. La capa de emulsión de haluro de plata sensible al verde se sensibiliza de modo espectral con 149 mg por mol de plata con el colorante sal sódica del hidróxido de 5-cloro-9-etil-5'-fenil-3'-(3-sulfobutil)-3'-(3-sulfopropil)oxacarbocianina. En la capa de emulsión sensible al verde se ha dispersado el copulante de pirazol número 7 de la patente de EE.UU. 2.801.171 (Columna 2) disuelto en un disolvente del copulante, tal como fosfato de tri-*o*-cresilo. La capa sensible al verde se aplica como revestimiento a una concentración de 1776,06 mg de gelatina por metro cuadrado 1022,55 mg de plata por metro cuadrado

25
16.5.75

y 699,66 mg de copulante por metro cuadrado. La capa sensible al rojo está sensibilizada de modo espectral con un sensibilizador convencional, tal como hidróxido de 3,3'-di(β -sulfoetil)-tiadicarbocianina anhidro a una concentración de aproximadamente 130 mg de colorante sensibilizado por mol de plata. La capa sensible al rojo contiene una dispersión de copulante número 1 de la patente de EE.UU. 2.801.171 (Columna 2) en un disolvente de copulante, tal como fosfato de tri-o-cresilo. La capa de emulsión sensible al rojo se aplica como revestimiento a una concentración de 1184,04 mg de gelatina por metro cuadrado de 699,66 mg de plata por metro cuadrado 538,20 mg de copulante cian por metro cuadrado. El elemento se somete a una exposición sensitométrica de color y se trata como se describió en la patente de EE.UU. 2.956.879, Columna 5, línea 40, hasta Columna 6, línea 44. Las imágenes de color amarillo, magenta y cian obtenidas están exentas de moteado. No se observa pérdida de sensibilidad cuando se compara la sensibilidad de cada una de las capas de emulsión con un elemento que tiene las mismas capas de emulsión pero aplicadas como revestimiento sobre un papel revestido de barita que no está bombardeado con electrones. Se obtienen resultados similares cuando el soporte revestido con polietileno se sustituye por papel revestido con polipropileno, siendo el polipropileno bombardeado con electrones para proporcionar un ángulo de contac-

16.5.75

to menor de aproximadamente 54^º como se describió en la
patente británica 1.060.526; o por un papel revestido con
gelatina endurecida bombardeado con electrones como se des-
cribió en la patente belga 671.661; o papel revestido con
5 cloruro de estearato crómico bombardeado con electrones co-
mo se describió en la patente de EE.UU. 3.117.865; o poli(te
refthalato de etileno) bombardeado con electrones como se
describió en la patente de EE.UU. 3.220.842.

10

Ejemplo 23

Se repite el Ejemplo 22 excepto que la capa de
emulsión de haluro de plata sensible al azul se sensibiliza
de modo espectral con aproximadamente 140 mg por mol de
plata del colorante 5-(3-etil-2-benzotiazoliniliden)-3- β -
15 -sulfoetilrodanina. Las imágenes de color obtenidas, que
incluyen la imagen de color amarilla, están exentas de moteado.
Sin embargo, cuando este Ejemplo se repite pero em-
pleando el colorante 3-carboximetil-5-(3-etil-2(3H)-benzo
tiazoliliden)-rodanina como único colorante que sensibiliza
20 za de modo espectral en la capa de emulsión sensible al
azul, la imagen de color amarillo obtenida presenta motea-
dos objetables.

25

16.5.75

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un método de producir un material fotográfico que comprende bombardear con electrones la superficie de un soporte, siendo dicha superficie hidrófoba, de modo que una emulsión de haluro de plata se adherirá a la superficie bombardeada y que comprende, en un período de hasta
15 30 minutos desde la terminación del bombardeo, aplicar como revestimiento sobre la superficie bombardeada una capa de emulsión de haluro de plata sensibilizada de modo espectral que contiene un copulante formador de color o aplicar
20 como revestimiento sobre la superficie bombardeada una capa de emulsión de haluro de plata sensible al azul no sensibilizada de modo espectral que contiene un copulante formador de amarillo y sobre la capa de emulsión de haluro de plata sensible al azul una capa de emulsión de haluro de plata que ha sido sensibilizada de modo espectral a una
25 región diferente del espectro y que contiene un copulante

formador de color diferente, siendo el colorante empleado para sensibilizar el haluro de plata en la emulsión aplicada como revestimiento sobre el soporte o sobre dicha capa de emulsión de haluro de plata sensible al azul, de la clase de los colorantes de metina que contienen al menos un grupo sulfo.

2^a.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1^a, siendo dicho período de hasta 30 segundos.

3^a.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1^a, o 2^a, siendo dicho colorante un colorante de cianina sustituido por un grupo sulfo como se ha definido en la presente memoria.

4^a.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1^a o 2^a, en el que al menos uno de los átomos de nitrógeno del sistema de ion amidinio en el colorante de cianina tiene un grupo sulfoalcohilo unido a él.

5^a.- Un método de acuerdo con la reivindicación 4^a, en el que dicho colorante contiene un núcleo de benzoxazol.

6^a.- Un método de acuerdo con la reivindicación 4^a, en el que dicho colorante es una oxacarbocianina sustituida por N,N-disulfoalcohilo.

7^a.- Un método de acuerdo con la reivindicación 4^a, en el que dicho colorante es un colorante de benzimidazol-oxacarbocianina no simétrico en donde al menos

uno de los átomos de nitrógeno en uno de los anillos heterocíclicos del colorante de cianina contiene un grupo sulfoalcoholo.

5 8ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4ª a 7ª, en el que dicho grupo sulfoalcoholo contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

10 9ª.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que dicho colorante está representado por la fórmula I como se ha definido en la presente memoria.

10ª.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el que dicho colorante está representado por la fórmula II como se ha definido en la presente memoria.

15 11ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 10ª, en el que Q en dicha fórmula II representa un anillo heterocíclico que contiene un átomo de nitrógeno que tiene unido a él un grupo sulfoalcoholo o un grupo sulfoarilo.

20 12ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 11ª, en el que dicho grupo sulfoalcoholo contiene de 1 a 4 átomos de carbono o dicho grupo sulfoarilo es p-sulfenilo.

25 13ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 12ª, en el que dicho soporte es

un papel revestido con una poli- α -olefina.

14^a.- Un método de acuerdo con la reivindicación 13^a, en el que dicha poli- α -olefina es polietileno o polipropileno.

5 15^a.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 12^a, en el que dicho soporte es papel revestido con gelatina endurecida o papel revestido con cloruro de estearato crómico o es un soporte de poli(tereftalato de etileno), poliamida, poliacetal, policarbonato, éster de celulosa o éter de celulosa.

10 16^a.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la emulsión de haluro de plata contiene dispersado en ella un polímero insoluble en agua de un acrilato o metacrilato de alcohol, ácido acrílico o acrilato de sulfoalcohol o metacrilato de sulfoalcohol.

15 17^a.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 16^a, en el que la emulsión de haluro de plata sensibilizada de modo espectral que se aplica como revestimiento sobre la capa de emulsión de haluro de plata sensible al azul se sensibiliza al verde por un colorante de dicha clase y contiene un copulante que forma color magenta.

20 18^a.- Un método de acuerdo con la reivindicación 17^a, en el que la capa de emulsión de haluro de plata

16.5.75

sensibilizada al rojo por un colorante de dicha clase y que contiene un copulante que forma color cian se aplica como revestimiento sobre la capa de emulsión de haluro de plata sensible al verde.

5

19ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 16ª, en el que dicha capa de emulsión de plata sensibilizada de modo espectral que está aplicada como revestimiento sobre la superficie bombardeada se sensibiliza al azul por un colorante de dicha clase y contiene un copulante que forma color amarillo, sobre ella se aplica como revestimiento una capa de emulsión de haluro de plata sensibilizada al verde por un colorante de dicha clase y que contiene un copulante que forma color magenta, y se aplica como revestimiento sobre la capa de emulsión de haluro de plata sensible al verde una capa de emulsión de haluro de plata sensible al rojo por un colorante de dicha clase y que contiene un copulante que forma color cian.

10

15

20

20ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 16ª, en el que dicha capa de emulsión de haluro de plata sensibilizada de modo espectral que se aplica como revestimiento sobre la superficie bombardeada se sensibiliza al rojo por un colorante de dicha clase y contiene un copulante que forma color cian, sobre ella se aplica como revestimiento una capa de emulsión de haluro de plata sensibilizada al verde por un colorante de dicha

25

16.5.75

clase y que contiene un copulante que forma color magenta y se aplica como revestimiento sobre la capa de emulsión sensible al verde una capa de emulsión de haluro de plata sensible al azul que contiene un copulante que forma color amarillo.

5

21^a.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 17^a a 20^a en el que intercapas coloidales hidrófilas se aplican como revestimiento entre las capas de emulsión.

10

22^a.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 17^a a 21^a, en el que todas las capas se aplican como revestimiento simultáneamente.

15

23^a.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1^a o 2^a, en el que dicho colorante se identifica con el número (1), (2), (3) o (6) en la serie designada (1) a (14) en la presente memoria o se identifica el colorante como (a) en la serie designada (a) a (n) en la presente memoria.

20

24^a.- Un método para preparar un elemento fotográfico sensible a la luz que comprende: (1) sensibilizar de modo espectral una emulsión fotográfica de bromuro de plata con el colorante sal sódica del hidróxido de 5-cloro-9-etil-5'-fenil-3'-(3-sulfobutil)-3-(3-sulfopropil)oxa carbocianina anhidro; (2) dispersar en dicha emulsión de haluro de plata una solución de un formador de color foto-

25

16.5.75

5 gráfico de pirazolona disuelto en un disolvente; (3) bom-
bardear con electrones la superficie de polietileno de un
soporte de papel revestido con polietileno, siendo dicho
bombardeo por electrones de suficiente intensidad para pro-
porcionar un ángulo de contacto con agua en la superficie
de polietileno menor de 76° ; (4) aplicar como revestimiento
dicha emulsión de haluro de plata sensibilizada de modo es-
pectral que contiene copulante de pirazolona sobre dicha
superficie de polietileno bombardeada con electrones en
10 aproximadamente un minuto desde el momento de dicho bombar-
deo con electrones.

25^a.- UN METODO DE PRODUCIR UN MATERIAL FOTO
GRAFICO.

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

Esta Memoria consta de cuarenta y dos hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 MAYO 1975
P.A.
20
Fernando de Alburquerque
Per. 1.2.75

25
16.5.75
J.E.P.