

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

20 ENE. 1979

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

ES

11

21

22

NUMERO	474593	A 1
FECHA DE PRESENTACION	27 OCT. 1978	

(CAS 8-11402/ILF 1162+/K)

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
44884/77	28 Octubre 1977	Inglaterra
13144/77	28 Octubre 1977	Suiza
48011/77	18 Noviembre 1977	Inglaterra
37932/78	25 Septiembre 1978	Inglaterra

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL G 03 C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE IMAGENES FOTOGRAFICAS"

71 SOLICITANTE (S)

CIBA-GEIGY AG.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

BASILEA (Suiza)

72 INVENTOR (ES)

Leslie Frederick Alfred Mason, Robert Stanley Cook, David Kilcast,
Dr. Matthias Schellenberg y Dr. Christoph Chylewski.

73 TITULAR (ES)

CIBA-GEIGY AG.

74 REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos métodos de elaboración de material fotográfico de haluro de plata expuesto a imagen para producir imágenes fotográficas y también a nuevo material fotográfico de haluro de plata.

5.

Desde el principio de la fotografía se han utilizado sales de haluro de plata como el agente fotosensible y en la mayor parte se ha utilizado plata revelada como la imagen, aunque en la fotografía de color imágenes de colorante final han substituido la imagen de plata. Sin embargo, en un gran número de materiales fotográficos la imagen final es todavía una imagen de plata,

10.

por ejemplo en materiales de rayos X, micropelículas y en películas de artes gráficas, así como en películas de cámara de alta velocidad de blanco y negro. Sin embargo, recientemente, el precio de la plata ha aumentado hasta una extensión tal que se han deseado medios en donde el haluro de plata pueda utilizarse todavía como el agente fotosensible pero en donde una imagen de colorante final se forme aún en los materiales fotográficos antes indicados. Con estos medios puede existir una recuperación casi total de la plata utilizada o, por lo menos, una gran reducción en la cantidad de plata utilizada.

15.

20.

En un método de fotografía en color el agente fotosensible es una sal de plata y se utiliza un revelador colorante que revela el haluro de plata y al propio tiempo libera un colorante que vuelve difusas las capas fotosensibles para formar una capa receptora que puede desprenderse de la capa fotosensible. De este modo

25.

se obtiene una imagen de colorante final mientras que queda toda la plata en el material residual y por tanto recuperable. Se ha descubierto un nuevo procedimiento de difusión fotográfico que no implica la difusión de colorantes en el material fotográfico sino que se obtiene una imagen colorante final.

5.

Por consiguiente, de conformidad con el presente invento, en un procedimiento para la producción de imágenes fotográficas se proporcionan las etapas de:

10.

a) exponer a imagen un conjunto fotográfico que comprende, por lo menos durante la etapa de revelado de haluro de plata, para opcionalmente una capa de super-recubrimiento, por lo menos una capa de emulsión de haluro de plata, una plata conteniendo una sustancia de imagen modificable y un soporte, existiendo opcionalmente una o mas capas intermedias entre cada uno de dichos componentes,

15.

b) tratar el conjunto fotográfico expuesto con un baño de elaboración acuoso con el fin de proporcionar en la capa o capas de emulsión de haluro de plata una solución o dispersión de un compuesto modificador de sustancia de imagen/revelador de imagen de haluro de plata, con el fin de revelar la imagen de plata latente en la emulsión o emulsiones de haluro de plata, y

20.

25.

c) en las áreas de imagen no latente dejar que el compuesto modificador de sustancia de imagen/revelador de imagen de haluro de plata se difunda en forma de contra-imagen de la capa o capas de emulsión de haluro de plata a la capa conteniendo la sustancia de imagen modificable y que modifique reductivamente la subs-

tancia de imagen.

- Por "compuesto modificador de sustancia de imagen/revelador de imagen de haluro de plata" (denominado en lo sucesivo como un compuesto dymodev) se entiende un compuesto capaz de revelar una imagen de plata latente y también capaz de modificar una sustancia de imagen de modo que se obtenga una diferenciación de imagen en la capa de sustancia de imagen que corresponde a las áreas de la plata sin revelar y obtener así una imagen fotográfica.
- 5.
10. La elección del compuesto dymodev utilizado en el procedimiento del presente invento depende de la sustancia de imagen presente en la capa de sustancia de imagen. Por ejemplo, cuando la sustancia de imagen es un colorante que puede blanquearse en imagen cuando está presente en una capa entonces el compuesto dymodev es uno que puede blanquear el colorante de imagen cuando el compuesto se difunde en la capa de sustancia de imagen. Otras formas de modificación de sustancia de imagen incluyen volver un colorante que es originalmente substantivo en capa soluble en disolvente o no substantivo en capa y apto para desprenderse de la capa por lavado en una etapa de tratamiento ulterior. Otra forma de modificación de sustancia de imagen consiste en alterar la estructura del colorante de imagen de modo que se altere su absorción espectral. Los colorantes de imagen apropiados de este último tipo son con frecuencia complejos, lo que incluye un metal de valencia variable.
- 15.
- 20.
- 25.

Estos compuestos dymodev trabajan de modo que la sustancia de imagen permanece en áreas de la capa de ima-

- gen en las que no se ha difundido el compuesto dymodev. Sin embargo, en un procedimiento alternativo, por ejemplo, el compuesto dymodev actua para aumentar la substantividad de la sustancia de imagen. Asi pues, en las áreas en donde el compuesto dymodev se ha difundido la sustancia de imagen se vuelve sustancia a un disolvente particular. Asi pues, con el tratamiento con un disolvente de esta índole en estas áreas persiste la sustancia de imagen, mientras que en las otras áreas la sustancia de imagen es eliminada por el disolvente. Asi pues, dependiendo del compuesto dymodev y de la combinación de sustancia de imagen elegida es posible obtener una imagen negativa o positiva.
- 5.
- 10.

- Asimismo se entenderá que el término "sustancia de imagen" incluye colorantes leuco y otras sustancias inicialmente incoloras que pueden formar imágenes visibles. Por ejemplo, un colorante leuco puede estar presente en la capa de sustancia de imagen y un compuesto dymodev puede utilizarse de modo que cuando se difunda en la capa de sustancia de imagen pueda alterar el colorante leuco para producir un colorante visible. Otro objeto de una sustancia inicialmente incolora que puede convertirse en una sustancia coloreada con la acción de un compuesto dymodev es MoO_3 . Cuando esta sustancia recibe la acción de una diacina reducida (que como se indica a continuación puede utilizarse como un compuesto dymodev) el MoO_3 inicialmente incoloro se convierte en una sustancia coloreada. Alternativamente el compuesto dymodev puede alterar el colorante leuco para impedir que cambie para formar un colorante visible. Otra etapa de tratamiento se requeriría luego para
- 15.
- 20.
- 25.

cambiar el colorante leuco en las áreas en donde el compuesto dymodev no se hubiera difundido en un colorante de imagen visible.

5. Sin embargo, las sustancias de imagen preferidas para el empleo en el procedimiento del presente invento son colorantes blanqueables y el compuesto dymodev es un compuesto que puede actuar como un agente revelador de haluro de plata y como un compuesto blanqueador de sustancia de imagen. Estos compuestos se denominarán mas adelante como compuestos de blanqueo-revelador.

10. Por consiguiente, de conformidad con un método preferido del presente invento se proporciona un procedimiento para la producción de una imagen fotográfica que comprende las etapas de:

15. (a) exponer a imagen un conjunto fotográfico que comprende por lo menos durante una etapa de revelado de haluro de plata, para opcionalmente una capa de super-recubrimiento, por lo menos una capa de emulsión de haluro de plata, una capa conteniendo un colorante de imagen blanqueable sustantivo y un soporte, existiendo opcionalmente una o mas capas intermedias entre cada uno de dichos componentes.
20. (b) tratar el conjunto fotográfico expuesto con un baño de tratamiento acuoso con el fin de proporcionar en la capa o capas de emulsión de haluro de plata una solución o dispersión de un compuesto de blanqueo revelador, con lo que se revela la imagen de plata latente en la emulsión o emulsiones de haluro de plata,
25. y

- (c) permitir que en las áreas de imagen no latente el compuesto de blanqueo-revelador se difunda en una forma de contra-imagen desde la capa o capas de emulsión de haluro de plata a la capa conteniendo el colorante de imagen blanqueable y blanquee el colorante de imagen para formar una imagen fotográfica.

5. En el procedimiento primeramente expuesto o en el procedimiento preferido recién indicado el compuesto dymodev o el compuesto de blanqueo-revelador puede adoptar la forma de una solución o dispersión preformada que se aplica al conjunto fotográfico expuesto en la etapa b).

10. Sin embargo, los compuestos dymodev y en particular los compuestos de blanqueo-revelador tienden a ser inestables y por tanto se prefieren formar alternativas de tratar el conjunto fotográfico expuesto para asegurar que entra suficiente compuesto dymodev activo en la capa o capas de emulsión de haluro de plata y especialmente que suficiente compuesto dymodev se difunde en la capa de sustancia de imagen.

15. Así pues, en un método de esta índole el compuesto dymodev (o el blanqueo-revelador) está en forma inactiva y se pone en contacto una solución o dispersión de este compuesto con una sustancia que vuelve activo al compuesto justo antes o mientras que la solución o dispersión se aplica al conjunto fotográfico expuesto.

20. En una alternativa a este método el conjunto fotográfico comprende en la capa super-revestida o por debajo de la capa super-revestida pero sobre la capa de haluro de plata mas inferior un compuesto en forma de ca-

pa que es apta para volver activa una solución o dispersión de un compuesto dymodev inactivo. Así pues en este método, en la etapa b) se aplica una solución o dispersión de un compuesto dymodev inactivo (o compuesto de blanqueo-revelador) al conjunto fotográfico expuesto y cuando el compuesto inactivo entra en contacto con el compuesto activante se vuelve activo y por tanto apto para revelar la imagen de plata latente.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- En un método adicional alternativo el compuesto dymodev (o el compuesto de blanqueo-revelador) está presente inicialmente en una capa en el conjunto fotográfico en forma inactiva y en la etapa b) se aplica un disolvente para el compuesto al conjunto fotográfico expuesto y la solución así formada del compuesto inactivo se trata en el conjunto para convertir el compuesto a la forma activa. El compuesto dymodev puede tratarse en el conjunto proporcionando en éste también una sustancia en forma de capa que vuelva activo el compuesto dymodev inactivo. En otro método, al tiempo que se aplica el disolvente en la etapa b) o recién aplicado el disolvente, se somete el conjunto fotográfico a electrólisis. Con ello se convierte el compuesto dymodev a la forma activa en el conjunto.

- 25.
- De modo análogo la electrólisis puede utilizarse para convertir una solución o dispersión del compuesto dymodev (o blanqueo-revelador) inactivo a la forma activa, aplicándose la electrólisis justo antes o mientras se aplica la solución o dispersión al conjunto fotográfico.

El término conjunto fotográfico del tipo definido como se utiliza a continuación significa un conjunto

- fotográfico como el definido en a) de los dos procesos expuestos anteriormente, o sea un conjunto fotográfico que comprende, por lo menos durante el revelado de la emulsión de haluro de plata, una capa de super-revestimiento
5. opcional, por lo menos una capa de emulsión de haluro de plata, una capa conteniendo una sustancia de imagen modificable y una fotonasa, existiendo, opcionalmente, una o mas capas intermedias entre cada uno de dichos componentes.
10. De conformidad con una modificación existe en este material en la capa super-revestida o en otra capa sobre la capa que contiene la sustancia de imagen modificable (opcionalmente sobre la capa de emulsión de haluro de plata) una capa que puede activar el compuesto dymodev
15. no activo.
- Así pues, en el procedimiento del presente invento cuando se trata el conjunto fotográfico expuesto del tipo definido con un baño de tratamiento acuoso para proporcionar en la capa o capas de emulsión de haluro de plata una solución o dispersión del compuesto dymodev en las
20. áreas de imagen latente de la capa o capas de emulsión de haluro de plata el compuesto dymodev revela la imagen de plata latente y se oxida y, por tanto, resulta inactivo como agente revelador de haluro de plata y como agente modificador para una sustancia de imagen modificable.
25. Sin embargo, en las áreas de imagen no latente de la capa o capas de emulsión de haluro de plata el compuesto dymodev en solución o dispersión es capaz de difundirse a través de la emulsión de haluro de plata, quedando inafectado el

- compuesto por el haluro de plata de imagen no latente. Cuando el compuesto dymodev alcanza la capa de sustancia modificable modifica la sustancia que conduce a, o forma, una imagen fotográfica que, de preferencia, es del mismo tipo que la imagen de plata formada en la capa o capas de haluro de plata. Así pues, cuando la imagen formada en la capa o capas de emulsión de haluro de plata es una imagen negativa se forma una imagen de colorante negativa en la capa de colorante blanqueable. Cuando la imagen formada en la capa o capas de emulsión de haluro de plata es una imagen positiva directa la imagen formada en la capa de colorante blanqueable es una imagen positiva directa.

- Sin embargo, tal como se ha indicado anteriormente, es posible producir, con el empleo de combinaciones de dymodev/sustancia de imagen apropiadas una imagen inversa a la imagen de plata revelada.

- Se entenderá que la parte de imagen del conjunto fotográfico tal como acaba de describirse, o sea la porción del conjunto que incluye la capa que comprende la sustancia de imagen modificable y el soporte, puede unirse inicialmente a la porción fotosensible del conjunto, es decir, a la porción del conjunto que incluye la capa o capas de emulsión de haluro de plata o la porción fotosensible del conjunto y la porción de imagen del conjunto puede estar formada por componentes independientes que se reúnen durante la elaboración. Cuando el conjunto fotográfico comprende una porción de imagen separada no conectada inicialmente a la porción fotosensible después que se ha formado la imagen en esta porción pueden separarse los dos

componentes. Sin embargo, en ciertas ocasiones se prefiere que después de la elaboración se mantengan unidas las dos hojas.

5. De preferencia, cuando el conjunto fotográfico se encuentra en dos secciones la capa super-revestida o algunas otras capas es tal que puede actuar como un soporte para la capa o capas de emulsión de haluro de plata y las otras capas de esta sección del conjunto.

10. Se entenderá que el conjunto fotográfico puede, y usualmente así sucede, incluir una serie de capas aparte de la capa de super-revestimiento, la capa o capas de emulsión de haluro de plata, la capa de sustancia de imagen y la intercapa opcional o las capas entre la capa de colorante de imagen y el soporte. Por ejemplo pueden existir

15. capas opacas, capas reflectantes de luz, capas temporizadoras que liberen álcali o ácido u otras sustancias según se requiera y/o capas de mordiente. La capa o capas de mordiente pueden utilizarse, por ejemplo, para aminas liberadas por mordiente cuando se utilizan colorantes azo blanqueables en calidad del colorante de imagen blanqueable.

20.

Ejemplos de conjuntos para utilizarse en el presente invento se representan en las figuras 1 a 23 adjuntas. Sin embargo estos conjuntos son meramente representativos del gran número de conjuntos que pueden utilizarse en el procedimiento del presente invento.

25.

El término "sustancia de imagen" incluye colorantes de imagen proformados del tipo utilizado con frecuencia en material fotográfico tal como, por ejemplo, colorantes azo, colorantes antraquinónicos y colorantes de

trifenilmetano. Este término incluye también otros compuestos coloreados tal como colorantes inorgánicos pigmentos en particular que pueden proporcionar una imagen y que pueden modificarse. Por ejemplo incluye óxidos metálicos tal como dióxido de manganeso y trióxido de molibdeno que pueden modificarse frente a imagen.

5.

Se entenderá que el término colorante de imagen blanqueable cubre un colorante simple o una mezcla de colorantes del mismo o distinto color.

10.

Por colorante de imagen blanqueable se entiende un colorante que puede utilizarse en un proceso de blanqueo de colorante de plata por ejemplo el bien conocido proceso de blanqueo de colorante de plata CIBACHROME (marca registrada).

15.

Con el empleo del presente invento es posible formar una imagen de colorante negativa cuando se utiliza una emulsión de haluro de plata convencional o una imagen de colorante positiva de plata convencional o una imagen de colorante positiva directa cuando se utiliza una emulsión

20.

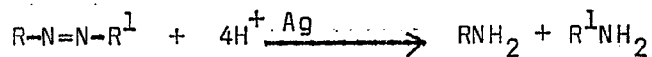
de haluro de plata positiva directa, de preferencia del tipo nebulada. Cuando se utiliza una emulsión de haluro de plata convencional en el procedimiento del presente invento después de la exposición las imágenes de plata latente

25.

estarán en áreas de la emulsión de haluro de plata que se han expuesto a la luz. Sin embargo, cuando se utiliza material de haluro de plata positivo directo en el procedimiento del presente invento las imágenes de plata latente estarán en áreas de la emulsión de haluro de plata que no se han expuesto a la luz.

En el proceso de blanqueo de colorante de plata convencional los colorantes de capa-sustantivos se destruyen reductivamente en presencia de plata fotográficamente revelada. Estos colorantes son, usualmente, colorantes azo y su destrucción puede representarse como sigue:

5.



Para llevar a cabo el procedimiento del invento pueden utilizarse los colorantes azo conocidos habituales, por ejemplo los conocidos por las patentes británicas 923.265, 999.996, 1.042.300 y 1.077.628 y patentes estadounidense 3.178.290, 3.178.291, 3.183.225 y 3.211.556.

10.

Los colorantes blanqueables apropiados se describen además, por ejemplo en el 'Colour Index (tercera edición), publicado por Society of Dyers and Colourists, publicadores Lund Humphreys, Bradford and London. En adición a los colorantes azo es posible, por ejemplo, utilizar colorantes de formazan, azoxi, xanteno, acina, tri-feniletano, antraquinona, nitroso, indigo, nitro-sustituidos y ftalocianínicos, así como otros colorantes conocidos, para llevar a cabo el procedimiento del invento. Es también posible utilizar precursores de estos colorantes, por ejemplo compuestos hidrazo diazonio, que proporcionan colorantes azo, y sales de tetrazolio que producen colorantes de formazan. Del grupo de colorantes azo que son apropiados la facilidad con que pueden romperse los enlaces azo depende de la naturaleza de los substituyentes en los átomos de nitrógeno. La reducción puede ser una reacción estequiométrica en solución ácida con la plata fotográfica como el agente

15.

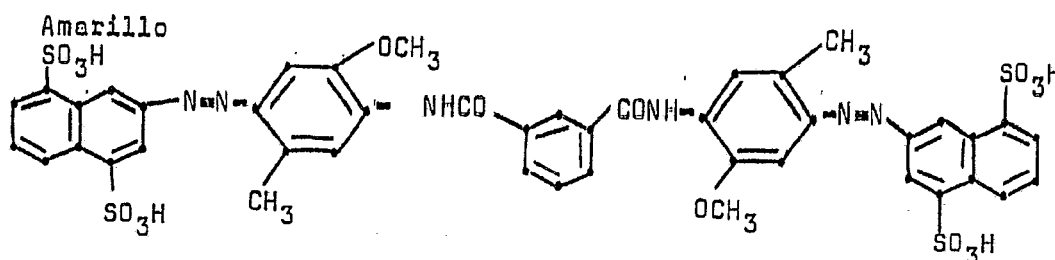
20.

25.

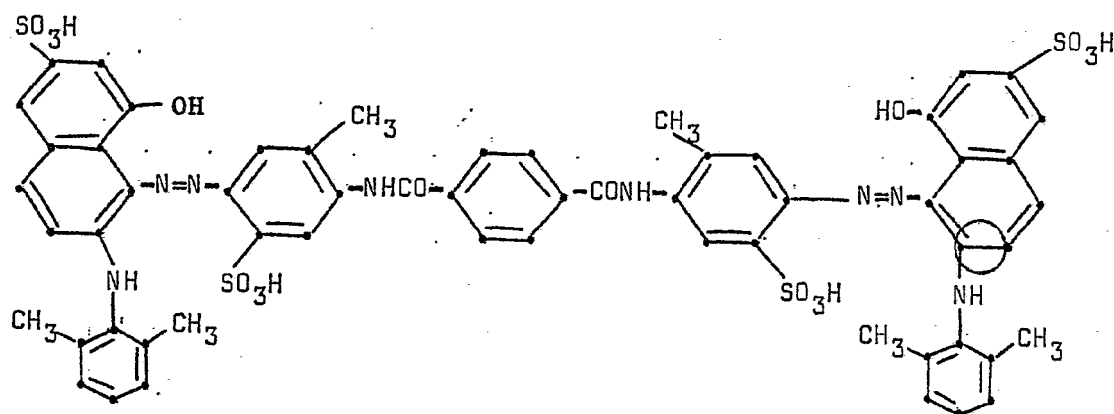
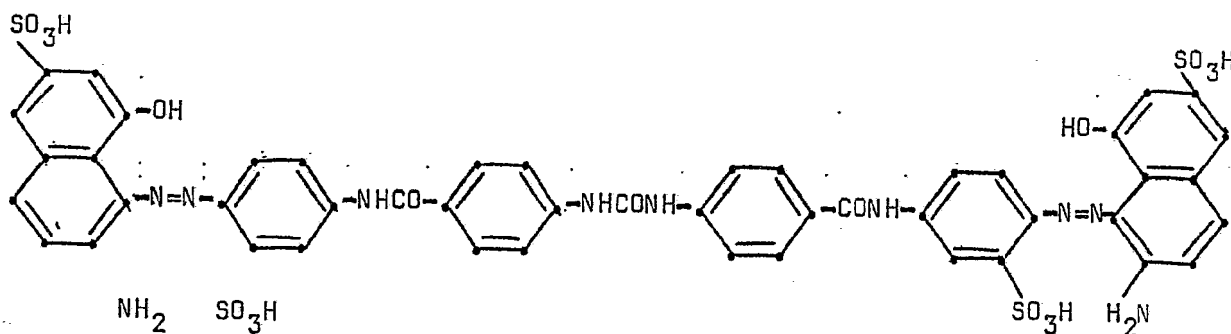
reductor. Usualmente está presente un llamado catalizador de blanqueo de colorante por ejemplo ciertos compuestos diazónicos que forman sistemas redox reversible. Estos compuestos se reducen en la superficie de la plata expuesta y sus productos de reducción se difunden en el colorante y lo blanquean.

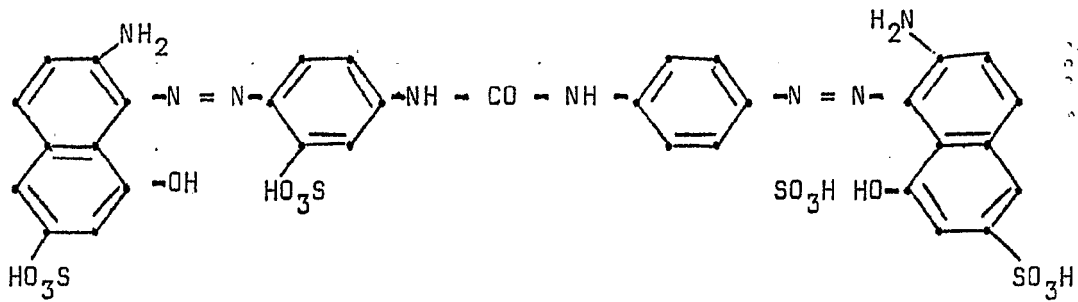
5.

Ejemplos de colorantes de imagen blanqueables apropiados del tipo azo son:

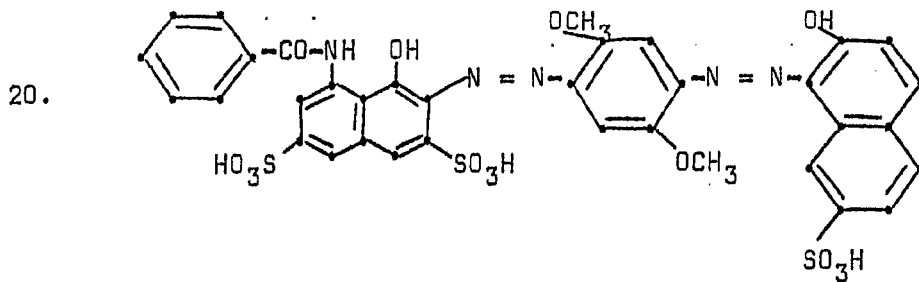
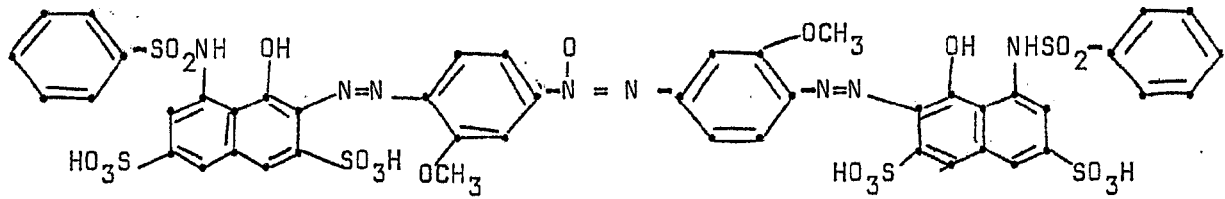
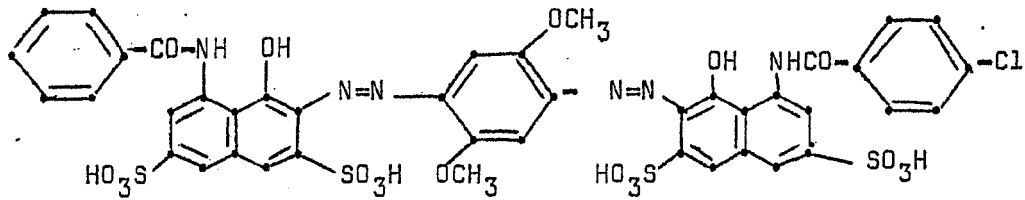


Magenta:





Cian:



Por compuesto de blanqueo-revelador se entien-

25. de un compuesto capaz de revelar una imagen de haluro de plata latente y blanquear un colorante de imagen blanqueable. Se conocen diversas clases de compuestos de blanqueo-revelador. Posiblemente la clase mas conocida es la forma reducida de catalizadores de blanqueo de colorante de plata.

Los catalizadores de blanqueo de colorante de plata se utilizan en el proceso de blanqueo de colorante de plata para blanquear el colorante de acuerdo con las áreas de plata reveladas. Los catalizadores de blanqueo de colorante de plata trabajan en solución ácida. Los catalizadores de blanqueo de colorante mas ampliamente utilizados son los compuestos de diacina, especialmente 1,4-diacinas, por ejemplo piracinas, quinoxalinas y fenacinas en su forma reducida.

5.

10.

15.

Ejemplos de diacinas apropiadas son piracina y sus derivados y compuestos de quinoxalina, especialmente los que están sustituidos en la posición 2, 3, 5, 6 y/o 7 por alquilo inferior, hidroxil-alquilo o alcoxilo (C_1-C_4), especialmente metilo, hidroximetilo o metoxilo, adicionalmente por grupos hidroximetílicos acilados ($-CH_2 - SO_3H$), grupos amínicos o grupos amínicos acilados, carboxilo, ácido sulfónico (SO_3H), benzoilo, acetilo, fenilo, bencilo o piridilo.

20.

25.

Los compuestos 1,4-diacínicos se utilizan, de preferencia, en forma de soluciones acuosas. La solución puede contener también una mezcla de dos o mas diacinas.

Las diacinas pueden estar presentes en el conjunto fotográfico en suspensión o como una solución en un disolvente de elevado punto de ebullición. Además, las diacinas pueden incorporarse en cápsulas en el conjunto fotográfico que puede romperse por un cambio en la presión, temperatura o pH, en la capa sensible a la luz o en una capa adyacente.

En la German Auslegeschriften 2.010.707, 2.144.298 y 2.144.297, en la patente francesa 1.489.460 y en la pa-

tente estadounidense 2.270.118 se describen también catalizadores de blanqueo de colorante utilizables.

5. Por la patente británica 1.183.176 se sabe que la forma reducida de estos compuestos diacínicos puede actuar como agentes de revelado de haluro de plata.

Otra clase particularmente útil de compuestos de blanqueo-revelador son sales de iones metálicos y complejos de iones metálicos con ligantes apropiados que son capaces de actuar como agentes de revelado de haluro de plata.

10. Son bien conocidos los iones metálicos que son capaces de actuar como agentes de revelado para imágenes de plata latentes (véase, por ejemplo, *Photographic Processing Chemistry* por L.F.A. Mason, Focal Press 2ª Edición 1975, págs. 177-180). Estos iones metálicos son los iones de valencia inferior de los metales de valencia variable. En general actúan a bajo pH para conservar su estado activo de valencia inferior.
- 15.

- La peticionaria ha descubierto que los iones metálicos y los complejos de iones metálicos con ligantes apropiados que son capaces de actuar como agentes de revelado para imágenes de plata latentes en una solución ácido-acuosa son también apropiados para actuar en una solución ácida como agentes de blanqueo para colorantes blanqueables. Sin embargo no son catalizador de blanqueo de colorante de plata debido a que después del blanqueo el colorante blanqueable se oxida a su estado de valencia superior, no pudiendo reducirse a su estado de valencia inferior por medio de plata metálica como sucede con los catalizadores de blanqueo de colorante de plata.
- 20.
- 25.

Los iones metálicos preferidos para utilizarse en calidad de agentes de revelado de haluro de plata en el

proceso del presente invento son los cromógenos o sea Cr^{++} , de vanadio, o sea V^{++} y de titanio, o sea Ti^{+++} .

5. También puede estar presente en la solución de blanqueo-revelador que comprende estos iones metálicos un ligante, por ejemplo ácido dietil-diamina-tetraacético que modifica, beneficiosamente, el potencial redox de los iones metálicos.

10. Los compuestos preferidos de blanqueo-revelador para utilizarse en el presente invento, o sea los catalizadores de blanqueo de colorante reducidos y los iones de valencia inferior de sales metálicas o complejos tal como se han definido anteriormente, actúan ambos en una solución ácida acuosa. Sin embargo, el método del presente invento no se limita al empleo de compuestos dymodev o aún compuestos de blanqueo-revelador que actúan solo como una solución de ácido acuosa.

15.

20. El conjunto fotográfico del tipo definido puede, tal como se ha descrito anteriormente, estar constituido por dos componentes, uno la porción de imagen y el otro la porción fotosensible. Después de la exposición de la capa o capas de emulsión de haluro de plata se introduce el líquido de tratamiento entre éstas o se recubre sobre una de las porciones y las dos porciones se llevan a estrecho contacto.

25. Cuando se utiliza un conjunto de este tipo para llevar a cabo el invento el fluido de tratamiento puede contener un compuesto dymodev preformado o una forma inactiva del compuesto dymodev que no puede actuar como agente de revelado de haluro de plata ni como agente de blanqueo

- de colorante. En el segundo caso cuando el compuesto dymodev utilizado es un compuesto de blanqueo-revelador puede estar presente en la porción fotosensible del conjunto, de preferencia entre la capa super-revestida y la capa o capas de emulsión de haluro de plata una capa metálica tal como se ha descrito anteriormente. Cuando el fluido de elaboración se introduce entre la porción de imagen y la porción fotosensible el compuesto de blanqueo-revelador se difunde en esta capa metálica y se reduce a su estado activo. Luego se difunde en la capa o capas de emulsión de haluro de plata y se revelan las áreas de imagen latente del haluro de plata por medio del compuesto, pero en las áreas de imagen no latente el compuesto se difunde en la porción de imagen blanqueando el colorante para formar la imagen. A continuación la porción de imagen que contiene la imagen de colorante puede apartarse del contacto con la porción fotosensible del conjunto. Cuando se utiliza un compuesto de blanqueo-revelador preformado en un conjunto de dos componentes la capa de super-revestido comprende, de preferencia, un componente y la porción fotosensible y la porción de imagen se revisten ambas sobre la fotobase y constituyen el segundo componente. Después de la exposición del conjunto el fluido de elaboración que contiene el blanqueo-revelador preformado se introduce entre la capa super-revestida y la capa de emulsión. La capa super-revestida puede separarse del segundo componente después de la elaboración.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

Sin embargo, en ocasiones, es preferible que después de la elaboración no se separen las dos porciones sino que se adhieran entre sí. Esto evita la producción de

una porción fotosensible desechable del conjunto.

- La formación del conjunto fotográfico en dos mitades es de particular empleo cuando debe llevarse a cabo el revelado en la cámara. En este caso en el conjunto fotográfico puede estar en contacto la porción fotosensible y la porción de imagen pero no unido. Después de la exposición de la capa o capas de emulsión de haluro de plata el líquido de revelado puede introducirse entre las dos porciones, eventualmente introduciendo una cápsula entre las dos porciones, rompiendo la cápsula y haciendo que el líquido se disemine entre las dos porciones que se mantienen en estrecho contacto.
- 5.
- 10.

- Sin embargo, cuando el conjunto fotográfico es inicialmente de una pieza puede existir una capa de desprendimiento o una posición de desprendimiento. Esta capa o posición se encuentra entre la capa o capas de emulsión de haluro de plata y la capa de colorante de imagen. Cuando existe esta capa de desprendimiento o posición de desprendimiento se requiere en ocasiones una etapa final en el proceso del presente invento para activar el efecto de desprendimiento y para separar la porción del conjunto fotográfico que comprende la imagen de plata revelada de la porción que contiene la imagen de colorante final en la fotobase.
- 15.
- 20.

- Caso de existir una capa de desprendimiento ésta puede disolverse en un lavado final o baño de solución. Un ejemplo de una capa de desprendimiento apropiada es una capa de gelatina ftalada que es hinchable en agua. Sin embargo, usualmente, el efecto de desprendimiento se produce durante la elaboración ya que, por ejemplo, la gelatina ftalada
- 25.

es hinchable en una solución de elaboración ácida.

Alternativamente puede existir una posición de desprendimiento, o sea la interfase entre dos capas es tal que puede producirse el fallo de adhesión entre las dos capas. Este fallo de adhesión puede producirse, por ejemplo, por cambio del pH o de la temperatura. La posición de desprendimiento debe estar entre la capa o capas de emulsión de haluro de plata y la capa de colorante de imagen de modo que la etapa final en la elaboración puede ser la de activar el fallo de adhesión separando así la porción fotosensible de la porción de imagen. Sin embargo es usual que el fallo de adhesión se produzca hacia el final de la elaboración, de modo que, con frecuencia, no se requiere una etapa para activar el desprendimiento.

Cuando el conjunto fotográfico es inicialmente de dos porciones o existe una capa de desprendimiento o posición de desprendimiento en el conjunto fotográfico, tal como se ha definido anteriormente, puede recuperarse toda la plata utilizada como el agente fotosensible como la porción del material que contiene la plata puede separarse de la porción de imagen final.

Sin embargo, existe un considerable ahorro de plata aún cuando la porción de imagen no se separa de la porción que contiene la plata. En este caso la imagen visible final es la imagen de colorante que se ve a través del soporte transparente, existiendo también una imagen de plata en el material fotográfico que es probable que esté separada de la imagen de colorante mediante una capa opaca blanca. En este material la cantidad de haluro de plata pre-

sente en la capa de emulsión de haluro de plata puede ser inferior a la requerida cuando una imagen visible ha de formarse en la capa o capas de emulsión de haluro de plata.

5. La solución de compuesto de blanqueo-revelador de empleo en el procedimiento preferido del presente invento puede prepararse y aplicarse al conjunto fotográfico en una serie de formas distintas.

10. Por ejemplo, cuando el compuesto de blanqueo-revelador utilizado es un compuesto diacínico reducido, este compuesto puede aplicarse al conjunto fotográfico como un compuesto reducido preformado. Los métodos de formar un derivado reducido de compuesto 1,4-diacínico se describen en la patente británica nº 1183176.

15. Alternativamente, y de forma preferida, el compuesto diacínico reducido se produce durante la etapa de elaboración a partir de un compuesto diacínico o a partir de un derivado de N-óxido mediante el empleo de un agente reductor en forma de capa en un medio ácido, siendo dicho agente reductor un metal que en la serie electro-química
20. de los elementos se encuentra sobre la plata y alcanza e incluye el aluminio. Este método de elaboración se describe en la patente británica nº 1330755.

25. Para el presente invento los agentes reductores pueden ser metales que se encuentran en la serie electro-química sobre la plata y hasta e incluyendo el lantano, de preferencia hasta e incluyendo el aluminio, siendo tales metales, por ejemplo, el cobre, hierro, plomo, estaño, níquel, cobalto, indio, galio, cadmio, manganeso, aluminio, lantano y lantaneros. Pueden utilizarse otras alea-

ciones conteniendo estos metales de dichos metales en forma amalgamada.

5. Por ejemplo puede utilizarse una tira de metal revestido depositado por vacío, por ejemplo una tira de base de película de estaño o cobre y se reviste sobre esta tira revestida o sobre el material fotográfico expuesto una solución o pasta que comprende un compuesto de 1,4-diacina en una solución ácida. El compuesto diacínico se reduce por el metal y se difunde en el material fotográfico en donde el
10. compuesto diacínico reducido en presencia de la solución ácida actúa como un agente de revelado para el haluro de plata expuesto.

15. Alternativamente puede estar presente en el material fotográfico una capa que contenga una fina dispersión o coloidal de un metal que en la serie electroquímica se encuentre sobre la plata y hasta e incluyendo al aluminio. En efecto, es particularmente útil una dispersión coloidal de aluminio.

20. En un método ulterior alternativo los compuestos diacínicos reducidos pueden formarse en el conjunto durante la etapa de revelado por electrólisis.

25. De modo análogo cuando el compuesto de blanqueo-revelador comprende iones simples o complejos metálicos en un estado reducido estos iones pueden prepararse y aplicarse al conjunto fotográfico siguiendo una serie de formas distintas.

Por ejemplo a₁) puede utilizarse una solución ácida preformada de los iones metálicos, b₁) la solución ácida de los iones metálicos puede formarse exteriormente

al conjunto fotográfico pero como una etapa en la secuencia de elaboración, c₁) la solución ácida de los iones metálicos reducidos simples y complejos puede formarse in situ en el conjunto fotográfico durante la secuencia de elaboración.

5. Así pues, en el método a₁) anterior el ión metálico reducido puede preformarse siguiendo métodos conocidos, tal como reducción electrolítica de una forma oxidada apropiada o formación del complejo de ión metálico requerido mediante adición de materiales de partida apropiados en el estado de oxidación requerido.

10. Cuando se utiliza el método b₁) se emplea una tira (lámina) de un segundo metal o tira con una fina dispersión coloidal de un segundo metal revestido sobre éste: el segundo metal tiene un potencial de reducción suficientemente negativo para obtener una reducción de la forma oxidada del ión metálico a la forma reducida del ión metálico. Las tiras metálicas están constituidas, por ejemplo, por aluminio, hierro, zinc o estaño; además de indio o aleaciones que incluyen estos metales. Cuando se utiliza en una fina dispersión coloidal los metales son, por ejemplo, zinc, estaño, hierro, níquel, aluminio o indio; también puede utilizarse galio, lantano o aleaciones que contienen estos metales.

15. Sobre esta tira revestida, que se aplica luego al conjunto fotográfico expuesto, se reviste una solución o pasta que comprende una forma oxidada del ión metálico en solución ácida. La forma oxidada del ión metálico se reduce con el segundo metal y se difunde en el conjunto fotográfico en donde la forma reducida del ión metálico en presencia

20.

25.

- de la solución ácida actúa como un agente de revelado para el haluro de plata latente. En el caso c_1) puede estar presente en el conjunto fotográfico una capa que contenga una fina dispersión o coloidal de un segundo metal que puede
5. reducir formas oxidadas de los iones metálicos para producir la forma activa de los iones. Estos metales son aluminio, cobre, zinc, estaño, hierro, níquel, galio o indio, así como lantano o aleaciones que incluyen estos metales. Asimismo en el método c_1) los iones metálicos reducidos pueden formarse electrolíticamente en el conjunto durante la
10. etapa de revelado de haluro de plata.

Entre éstos los metales preferidos son aquellos que no reaccionan rápidamente con el oxígeno atmosférico y el agua a la temperatura del ambiente.

15. En caso deseado puede utilizarse también durante la elaboración agentes formadores de complejo para los metales.

- Por ejemplo, el ión de fluoruro forma complejos con iones de aluminio III y el ión de cobre I se enlaza como un complejo mediante, por ejemplo, nitrilos, olefinas, iones de cloruro, iones de bromuro y tioéteres. Un gran número de enlaces y también las constantes de estabilidad de los complejos formados con varios iones metálicos se exponen en el libro "Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Special Publication Nº 17, London: The Chemical Society Burlington House, W.1., 1964". Durante la elaboración se forma un ión metálico complejo-enlazado a partir del agente formador de complejo (por ejemplo iones de fluoruro NH_4F o CaF_2 para Al), incorporado en la solución de elaboración o
- 20.
- 25.

en el material, y el metal, que está presente en forma de una capa en el material fotográfico o se pone en contacto con el material fotográfico durante la elaboración, con interposición del baño de elaboración, y de este modo se obtiene un aumento en la reactividad del metal.

5.

El empleo de compuestos escasamente solubles como donadores de agentes formadores de complejo, por ejemplo CaF_2 como un donador de ión de fluoruro, tiene la ventaja de que se dispone de una cantidad adecuada de ligante para formar el complejo sin que, al propio tiempo, esté presente en la solución un exceso elevado indeseable momentáneo.

10.

Los metales pueden distribuirse en forma de pequeñas partículas en una capa conteniendo una sal de plata o en una capa auxiliar adyacente que puede estar presente. Las capas auxiliares pueden enlazarse a la capa de emulsión de sal de plata de forma inseparable o fácilmente separable. Las partículas pueden dispersarse directamente en una capa coloidal o pueden circundarse, adicionalmente, por un revestimiento de una sustancia polimérica. Además, las partículas metálicas pueden estar contenidas en cápsulas que pueden abrirse por rotura mediante un cambio de la presión, temperatura o pH. En adición los metales pueden suministrarse para el empleo a partir de pequeñas partículas de una sustancia polimérica provista con un revestimiento metálico.

20.

25.

Se describirán ahora diversas modalidades de conjuntos fotográficos de empleo en el presente invento haciendo referencia a las figuras 1 a 23 que se acompañan.

Las figuras 1 a 13 muestran conjuntos que comprenden una posición de desprendimiento o capa de despren-

dimiento.

Las figuras 14 a 19 muestran conjuntos integrales.

5. Las figuras 20 a 22 muestran conjuntos que comprenden una porción fotosensible y una porción de imagen que únicamente se ponen en contacto durante la elaboración.

La figura 23 muestra un conjunto en dos secciones apto para la elaboración en la cámara.

10. En las figuras 1 a 13 se ha utilizado el término posición de desprendimiento, sin embargo ésta puede ser una interfase entre las capas en donde puede producirse el fallo o puede indicar una capa de desprendimiento actual.

15. En la figura 1 se representa un material fotográfico según el presente invento que puede utilizarse para material de película de rayos X.

20. Tal como se representa en la figura 1 el material comprende un soporte transparente 1 que tiene revestido una capa de colorante-en-gelatina blanqueable 2. Sobre ésta se encuentra la posición de desprendimiento 3. Sobre la posición de desprendimiento 3 se encuentra una capa de negro de humo 4 y sobre ésta una capa de emulsión de haluro de plata convencional 5, luego una capa de negro de humo 6 y sobre ésta una capa super-revestida 7. Así pues la capa de emulsión de haluro de plata 5 está emparedada entre dos capas de negro de humo 4 y 6 y, por consiguiente, el material fotográfico puede manipularse a la luz del día.

25. El material puede exponerse a los rayos X y después de la exposición puede elaborarse utilizando una solución acida acuosa del compuesto de blanqueo-revelador tal como acaba

de describirse para proporcionar una imagen de plata negativa. La capa de haluro de plata y las dos capas de negro de humo y la capa de super-revestimiento se desprenden luego de la capa de colorante para la recuperación de la plata. La imagen de colorante negativa sobre el soporte puede verse por transmisión.

Por conveniencia la expresión "rayos X" tal como se utiliza en la descripción está destinada a cubrir todos los rayos radioactivos fotográficamente útiles de onda muy corta, como los que emanan de un tubo de rayos X, radio o isotopos radioactivos.

En la figura 2 se representa material fotográfico de conformidad con el presente invento que puede utilizarse como material de rayos X para visión de reflexión. En esta modalidad se reviste sobre un soporte de película transparente 1, siguiendo el orden, una capa de colorante-en-gelatina blanqueable 2, una capa opaca blanca 3, posición de desprendimiento 4, una capa de negro de humo 5, una capa de emulsión de haluro de plata convencional 6, una capa de negro de humo 7 y una capa de super-recubrimiento 8.

En este caso, como en el caso del material de la figura 1, el material fotográfico se trata para obtener una imagen negativa. Sin embargo en este material está presente una capa opaca blanca extra. Esta puede estar constituida por ejemplo por barita u óxido de titanio dispersado en gelatina. En este material la capa opaca blanca actúa como una base reflectiva para la imagen de colorante negativa que se ve por reflexión a través del soporte de película.

La figura 3 muestra una modalidad alternativa del

material de la figura 3. En esta figura las capas tienen los mismos números que en la figura 2, pero la posición de desprendimiento se ha alterado y está entre la capa de negro de humo inferior 5 y la capa de emulsión de haluro de plata 6. Cuando se separa la capa de emulsión de haluro de plata, después de la elaboración de la capa de negro de humo, se une luego a la capa opaca blanca.

Las ventajas principales del material fotográfico, tal como se describe con referencia a las figuras 1 a 3, estriban en que toda la plata de la capa de emulsión de haluro de plata puede recuperarse y el material de película es insensible a la luz diurna y por tanto puede manipularse en el estado no expuesto en condiciones normales de luz del día. Sin embargo, el material fotográfico del presente invento puede utilizarse también en una cámara normal o cámara de proceso cuando se omite la capa de negro de humo superior. Este material en donde no existe en absoluto capa de negro de humo se representa en la adjunta figura 4 en donde se reviste sobre un soporte opaco 1, siguiendo el orden, una capa de colorante-en-gelatina blanqueable 2, posición de desprendimiento 3, una capa de emulsión de haluro de plata 4 y una capa de super-rovestimiento 5. Este material comprende, de preferencia, en la capa 4, una emulsión positiva directa y, por tanto, cuando se elabora ofrece una imagen de colorante positiva directa que se observa por reflexión. En este caso el material no puede manipularse en ninguna etapa en condiciones de luz diurna antes de haberse desprendido la capa de haluro de plata.

Todavía otra modalidad del material del presente

- invento se representa en la figura 5 que se acompaña. En este material se reviste sobre un soporte transparente 1, por el orden expuesto, una capa de colorante-en-gelatina blanqueable 2, posición de desprendimiento 3, capa de negro de humo 4, capa de emulsión de haluro de plata 5 y capa de super-revestimiento 6. En este caso el material produce una imagen colorante final que puede apreciarse por transmisión. En el caso de este material la exposición debe producirse en una cámara u otro medio berrado de exposición hermético a la luz. Sin embargo, cuando el material se elabora con un método en donde se dispone una hoja de metal activador que es opaca a la luz en contacto con el material fotográfico sobre la cara super-revestida el proceso puede llevarse a cabo bajo condiciones de luz diurna.
- 5.
- 10.
15. Otra modalidad del invento se representa en la figura 6 en donde se reviste sobre un soporte transparente 1, por el orden expuesto, una capa de colorante-en-gelatina blanqueable 2, capa opaca blanca 3, capa de negro de humo 4, posición de desprendimiento 5, capa de haluro de plata 6 y capa de super-revestimiento 7. En este caso también la exposición debe efectuarse en una máquina de fotografiar o en una cámara de exposición hermética a la luz. La capa de emulsión de haluro de plata 6 puede ser una emulsión positiva directa y en este caso después de la elaboración se produce una imagen positiva directa que se observa por reflexión. Alternativamente, cuando se utiliza una emulsión de haluro de plata convencional, se produce una imagen negativa que se aprecia por reflexión, aunque, evidentemente, será mas usual, en este caso, utilizar material
- 20.
- 25.

que produzca una imagen positiva directa ya que la imagen se observa por reflexión, a menos que la exposición sea a los rayos X en donde es usual observar imágenes negativas.

- Los conjuntos representados en las figuras 1 a 6 pueden elaborarse mediante la aplicación de una solución ácida que comprende un compuesto de blanqueo-revelador. Este compuesto de blanqueo-revelador puede ser una amina reducida preformada, por ejemplo, el derivado dihidro de metil-acetil-quinoxalina que permanece como el compuesto activo durante cierto tiempo especialmente si se mantiene bajo atmósfera de nitrógeno. Sin embargo, los compuestos de blanqueo-revelador que comprenden una solución acida acuosa de iones metálicos en su estado de valencia inferior son especialmente apropiados, por ejemplo iones titanosos estabilizados con ácido etilen-diamin-tetraacético. Estas soluciones permanecen activas durante algún tiempo. Alternativamente, tal como se ha indicado con referencia a la figura 5 la solución de blanqueo-revelador inactiva puede utilizarse junto con una lámina de metal activador, por ejemplo aluminio o zinc, reduciendo el metal el blanqueo-revelador inactivo a la forma activa cuando entra en contacto con el conjunto fotográfico.

- Estos métodos de elaboración se representan en las figuras 7 y 8, En la figura 7 el conjunto fotográfico comprende un soporte de reflexión blanco 1 sobre el que se reviste una capa de colorante-en-gelatina blanqueable 2. Entre la capa 2 y la capa 4 se encuentra una posición de desprendimiento 3 que es una capa opaca negra y sobre la capa 4 está revestida una capa de emulsión de

haluro de plata 5 sobre la que se reviste una capa delgada de super-revestimiento 6.

5. La solución de blanqueo-revelador inactiva se aplica a la capa de super-revestimiento 6 y el conjunto se pone en contacto luego con una capa de pasta de zinc 7 que se reviste sobre un soporte de papel opaco negro 8.

El material de la figura 7 puede elaborarse a la luz después que el papel negro se ha puesto en contacto con éste.

10. En la capa de imagen 2 se obtiene una imagen de colorante y se separan por desprendimiento las capas 4 - 8.

15. En la figura 8 el material de la figura 5 se representa con una lámina de aluminio 7 superpuesta. Después de la exposición la solución ácida de blanqueo-revelador inactiva se dispone sobre la capa de super-revestimiento 6 y la lámina metálica se comprime con ésta.

20. Las figuras 9-13 muestran conjuntos similares a los de las figuras 1-6 por cuanto que cada uno comprende una capa de desprendimiento, pero en el caso de los conjuntos 9-13 cada uno comprende también una capa activante metálica.

El conjunto de la figura 9 es similar al conjunto de la figura 4, pero en la capa de super-revestimiento 5 está presente una dispersión de polvo de zinc.

25. El conjunto de la figura 10 es algo similar al de la figura 4 a excepción de que sobre la capa metálica 5 está revestida otra capa de emulsión de haluro de plata 6 y sobre ésta una capa de super-revestimiento delgada 7. La presencia de la segunda capa de emulsión de haluro de

plata tiene por misión favorecer la imagen de colorante formada en la capa 2.

5. El conjunto de la figura 11 es similar al conjunto mostrado en la figura 1 a excepción de que en la capa de negro de humo 6 de la figura 1 está presente una fina dispersión de partículas de metal alumínico.

10. En el conjunto representado en la figura 12 existe un soporte transparente 1 sobre el que se reviste una capa de colorante-en-gelatina blanqueable 2, una capa de reflexión blanca 3, una capa de emulsión de haluro de plata 5, una capa de cobre en partículas 6 y una capa de emulsión de haluro de plata 7. Después de exposición se aplica una solución de blanqueo-revelador inactiva a la capa de emulsión 7 y se difunde en la capa metálica 6 en donde se activa. El compuesto de blanqueo-revelador activo revela la imagen latente en ambas capas de emulsión de haluro de plata y en las áreas de imagen no latente se difunde en la capa de colorante blanqueable 2 en donde blanquea el colorante para formar una imagen colorante.

15. Luego se activa la capa de desprendimiento 4 y la imagen colorante puede apreciarse a través de la base contra la capa de reflexión blanca 3. El efecto de las dos capas de emulsión de haluro de plata es el de reforzar la imagen de colorante formada en la capa 2.

20.

25. El conjunto representado en la figura 13 es similar al conjunto representado en la figura 4, a excepción de que la capa de super-revestimiento 5 de la figura 4 comprende una fina dispersión de hojuelas de metal de zinc.

La elaboración de los conjuntos representados

5. en las figuras 9-13 se lleva a cabo aplicando a la capa superior una solución ácida de un compuesto de blanqueo-revelador inactivo. Cuando el compuesto de blanqueo-revelador inactivo alcanza la capa metálica se vuelve activo y puede revelar la imagen de plata latente en la capa o capas de emulsión de haluro de plata y después de difundirse en la capa de colorante blanqueable produce el blanqueo del colorante para formar una imagen.

10. Los conjuntos fotográficos empleables en el presente invento que son integrales, o sea que permanecen formando una pieza después de la elaboración se representan en las figuras 14-19.

15. En la figura 14 se reviste, en el orden expuesto, sobre un soporte 1, una capa de colorante-en-gelatina blanqueable 2, una capa de reflexión blanca 3, una capa opacificante de negro de humo 4, una capa de emulsión de haluro de plata 5 y una capa de super-revestimiento 6. La exposición debe llevarse a cabo en una cámara o máquina de exposición hermética a la luz. La capa de emulsión 5 puede elegirse para producir una imagen positiva directa o una imagen negativa.

20. En la figura 5 se reviste sobre un soporte 1, en el orden expuesto, una capa de reflexión blanca 3, una capa opacificante de negro de humo 4, una capa de emulsión de haluro de plata 5, una capa opacificante de negro de humo 6 y una capa de super-revestimiento 7. La exposición de este material debe efectuarse a los rayos X. La emulsión de haluro de plata de esta capa debe ser, normalmente, una emulsión convencional, con lo que se obtiene una imagen

negativa que se observa por reflexión como las películas de rayos X que, habitualmente se elaboran para obtener imágenes negativas.

5. En una modalidad alternativa representada en la figura 16 la capa 6 en lugar de ser una capa opacificante de negro de humo es una capa opacificante de polvo de zinc + negro de humo. Este material puede elaborarse después de la exposición para dar una imagen colorante por aplicación de una solución ácida de un compuesto de blanqueo-revelador sin reducir del tipo en donde la forma reducida actúa como un agente de relevado de haluro de plata.
- 10.

15. El conjunto de la figura 17 es similar al de la figura 16 a excepción de que la capa de negro de humo zinc se dispone entre la capa de emulsión de haluro de plata y la capa de reflexión blanca y no existe capa de negro de humo superior.

20. Los conjuntos de las figuras 15 y 16 pueden exponerse solo a los rayos X, pero pueden elaborarse a la luz del día, mientras que el conjunto de la figura 17 es sensible a la luz y deben tomarse las precauciones usuales durante la exposición y también durante la elaboración a menos que se disponga una máscara opaca a la luz sobre el conjunto durante la elaboración.

25. En el conjunto representado en la figura 18 un soporte transparente 1 presenta un revestimiento de una capa de colorante blanqueable 2, una capa de reflexión blanca 3, una capa de emulsión de haluro de plata 4 y una capa de super-revestimiento 5 que comprende finas placas metálicas de zinc.

La aplicación de una solución ácida de un blanqueo-revelador inactivo hace que el blanqueo-revelador se difunda en la capa metálica en donde se activa y luego en la emulsión de haluro de plata en donde el compuesto de blanqueo-revelador revela la imágen de plata latente. En las áreas de imágenes no latentes se difunde a la capa de colorante blanqueable en donde blanquea contra plata frente a imágen el colorante para formar una imágen de colorante.

El conjunto de la figura 19 es similar al de la figura 18, a excepción de que sobre la capa 5 está revestida otra capa de emulsión de haluro de plata 6. El efecto de la segunda capa de emulsión de haluro de plata es el de reforzar la imágen de colorante final en la capa 2.

En ninguno de los conjuntos representados en las figuras 14-19 existe una posición o capa de desprendimiento. Esto significa que toda la plata presente inicialmente está todavía presente en el material de imágen final. Sin embargo es posible hacer uso de un revestimiento de peso muy bajo de plata, que cuando se expone el material y se elabora dá una imágen de densidad muy baja, en efecto, excesivamente baja para ser de utilidad como una imágen final. Sin embargo, la imágen final en los conjuntos de las figuras 14-19 es una imágen de colorante de densidad muy aceptable como una imágen final. Así pues la cantidad de plata utilizada puede ser reducida ya que la plata se utiliza meramente como el agente sensible a la radiación y no como la sustancia productora de imágen, y aunque está presente en el conjunto es invisible por encontrarse en la otra cara de la capa reflectora blanca para la imágen de co-

lorante.

5. En la figura 20 se representa un conjunto fotográfico para utilizarse en el presente invento que comprende dos componentes independientes. El componente de imagen está constituido por un soporte transparente 1 sobre el que se reviste una capa de colorante-en-gelatina blanqueable 2. El componente fotosensible comprende una capa de super-revestimiento 6 que es transparente, pero es suficientemente densa y rígida para actuar como una fotobase. Sobre la 10. capa 6 se reviste un polvo metálico (por ejemplo aluminio, zinc o cobre) y una capa de ligante de gelatina 5. Sobre la capa 5 se reviste una capa de emulsión de haluro de plata rápida de cámara 4.

15. Entre la capa 4 y la capa 2 se representa una cápsula 3 que contiene una solución ácida de un compuesto de blanqueo-revelador en su estado de valencia superior, pero que en su estado de valencia inferior es capaz de actuar como un agente revelador de haluro de plata y como un agente blanqueador de colorante.

20. El conjunto de la figura 20 es de empleo en una cámara del tipo de auto-revelado de por sí conocido. En la operación el conjunto, de preferencia con la cápsula 3 ya en posición entre los dos componentes del conjunto, se expone a imagen a través de la capa de super-revestimiento 25. 6. Después de la exposición el conjunto se conduce a través de un par de rodillos impulsores que rompen la cápsula 3 y hacen que el fluido de revelado contenido en ésta se disemine uniformemente entre los dos componentes y, asimismo, ponen en estrecho contacto los dos componentes. Luego el com-

puesto de blanqueo-revelador sin reducir en la solución ácida se difunde en ambos componentes, pero no puede revelar la imagen latente en el haluro de plata ni blanquear el colorante hasta que algo del compuesto ha alcanzado la capa 5. En ésta se reduce a la forma activa. Luego el compuesto reducido se difunde a través del conjunto.

5.

En la capa 4 revela las áreas de imagen latente y se desactiva. En las áreas de imagen no latente continúa difundiéndose a través de la capa delgada de solución entre las capas 4 y 2 y en la capa 2 en donde actúa para blanquear el colorante blanqueable con respecto a imagen para formar una imagen de colorante.

10.

En este caso debido a que se utiliza una emulsión de velocidad para cámara la emulsión es, de preferencia, una emulsión negativa. Así pues, se formará una imagen de colorante negativa.

15.

El conjunto de la figura 21 es similar al de la figura 20 a excepción de que en la capa de emulsión de haluro de plata 4 están presentes también finas partículas de polvo de zinc y no la capa metálica 5.

20.

En la figura 22 se representa otro conjunto fotográfico de empleo en el presente invento que comprende dos componentes independientes. El componente inferior comprende un soporte transparente, una capa neutralizante 2, una capa de colorante (s) blanqueable(s) gelatina 3. El componente superior comprende revestido sobre una base de papel 4 una capa de polvo de zinc + ligante 5, una capa de emulsión de haluro de plata 6 y una capa de super-revestimiento 7. El componente inferior puede formar par-

25.

te de una larga cinta de material.

5. En la operación, después que el componente superior se ha expuesto a imagen en una cámara a través de la capa de super-revestimiento 7 el componente superior se yuxtapone al componente inferior, enfrentándose la capa 7 a la capa 3. Luego se esparce una forma inactiva del compuesto de blanqueo-revelador como una dispersión o como una solución sobre la capa 7 o la capa 3 y se mantienen en estrecho contacto los dos componentes.

10. Luego se difunde el compuesto de blanqueo-revelador inactivo en la capa 5 en donde se convierte en la forma activa. Luego se difunde en la capa 6 en donde en las áreas de imagen latente revela la imagen de plata latente, mientras que en las áreas de imagen no latente se difunde en contra-imagen a través de la capa protectora 7 hacia la capa de colorante 3 en donde blanquea el colorante, dando por
15. tanto una imagen de colorante. Luego puede separarse el componente superior y recuperarse de éste la plata. La imagen puede observarse a través de la base transparente. En la
20. práctica cuando el componente inferior es parte de una cinta estará presente una serie de imágenes de colorante a lo largo de la cinta, en caso de que el proceso se haya repetido utilizando una serie de componentes superiores expuesto.

25. En la figura 23 se representa un conjunto fotográfico de empleo en el presente invento que comprende dos componentes independientes. El primer componente está constituido solo por un super-revestimiento 5 independiente. El otro componente comprende un soporte transparente 1 sobre el que está revestido, por el orden expuesto, una capa

de colorante de imagen blanqueable 2, una capa de reflexión blanca 3 y una capa de haluro de plata 4. Entre la capa de super-revestimiento 5 y la capa de haluro de plata 4 se encuentra una cápsula 6 que contiene un compuesto de blanqueo-revelador preformado.

5.

El conjunto de la figura 23 es de empleo de una cámara de auto-revelado del tipo de por sí conocido. En la operación el conjunto con la capa de super-revestimiento 5 en estrecho contacto con la capa de emulsión de haluro de plata 4 se expone a imagen en una cámara. De preferencia la cápsula 6 está presente en el conjunto con su salida entre dos bordes de las capas de super-revestimiento y de haluro de plata, pero está dispuesta de modo que no se perjudique el estrecho contacto óptico entre estas dos capas.

10.

15.

Después de la exposición el conjunto se conduce a través de un par de rodillos impulsores que rompen la cápsula 6 y hacen que el fluido de revelado contenido en ésta se disemine uniformemente entre la capa de super-revestimiento 5 y la capa de haluro de plata 4. Luego el compuesto de blanqueo-revelador preformado se difunde en la capa de haluro de plata y revela la imagen latente en las áreas de imagen latente. En las áreas de imagen no latente se difunde en contra-imagen a través de la capa de reflexión blanca 3 y en la capa de colorante(s) + gelatina 2, en donde blanquea la capa blanqueable para formar una imagen de colorante. La imagen puede verse luego por reflexión a través del soporte 1.

20.

25.

Un ejemplo de una capa de reflexión blanca apropiada para utilizarse en el material de las figuras 2, 3, 6,

8, 12, 14-19 y 23 es como sigue:

- | | | |
|----|---|--------|
| | Dióxido de titanio (tamaño medio de partícula
1,5 micras) | 15 g |
| | Gelatina (solución acuosa al 4%) | 50 cc |
| 5. | Dodecil-sulfato sódico (solución acuosa al 28%) | 0,3 cc |
| | Condensado de óxido de aril-alquil-poli-etileno
(solución al 6% en etanol/agua al 50/50) | 3,0 cc |

lo cual se dispersa en un homogeneizador o mezclador ultrasónico y se reviste para obtener una capa conteniendo 27

10. g.m.⁻² TiO₂.

Un ejemplo de una capa de negro de humo apropiada para utilizarse en el material de las figuras 1-3, 5-8, 11 y 14-17 es como sigue:

- | | | |
|-----|--|--------|
| | Gelatina | 3 g |
| 15. | Agua | 40 cc |
| | Dispersión de negro de humo | 5 cc |
| | Agente humectante (solución acuosa
al 5%) | 2,5 cc |

lo cual se mezcla suavemente durante dos minutos y se reviste para obtener una capa conteniendo 2, 7 g.m.⁻² C.

20.

En el material fotográfico del presente invento pueden incluirse otras capas por ejemplo una capa neutralizante, una capa de tiempo, una capa mordiente que puede utilizarse para atrapar aminas liberadas durante el blanqueo de los colorantes azo cuando se utilizan estos colorantes como el colorante de imagen, o una capa para controlar el hinchamiento de las capas de gelatina. Cualquiera de las capas antes citadas, de estar presentes, se disponen, de preferencia, entre la capa de super-revestimiento

25.

y la capa de emulsión de haluro de plata o entre la capa de colorante y el soporte con el fin de no prolongar ni tampoco interferir con la trayectoria de difusión del compuesto de revelado de blanqueo hacia la capa de colorante blanqueable.

5.

El ligante preferido para todas las capas es la gelatina. Sin embargo, pueden estar presentes los extendedores llamados gelatinosos, por ejemplo los derivados de latices coloidales sintéticos, especialmente latices acrílicos.

10.

Otros ligantes naturales o sintéticos puede utilizarse solos o en combinación con la gelatina, por ejemplo albúmina, caseína, alcohol polivinílico y polivinil-pirrolidona.

15.

El contenido de haluro y la relación del haluro de plata presente en la capa de emulsión de haluro de plata depende de como debe utilizarse el material, pero en el procedimiento del presente invento son utilizables todos los haluros de plata de bromuro, clorobromuro, yodobromuro y clorobromoyoduro puros usuales. En la capa de emulsión de

20.

haluro de plata puede estar presente también cualquiera de los aditivos usuales en las capas de emulsión de haluro de plata tal como sensitivadores de azufre y oro, estabilizadores de emulsión, agentes humectantes y antivelado.

25.

El soporte utilizado puede ser cualquiera de los soportes usuales utilizados para los materiales fotográficos, por ejemplo cuando el soporte es transparente puede estar constituido por tricetato de celulosa, acetatobutirato de celulosa, poliestireno orientado y sub-depositado, policarbonato o poliéster, tal como polietilen-tereftalato. Cuando el soporte es opaco éste puede ser de cualquiera de

los materiales de base de película antes citados, pigmentados, por ejemplo, con sulfato de bario o dióxido de titanio para hacer que su superficie revestida sea reflectora, o puede ser un soporte de papel con un revestimiento de barita o una base de papel revestida con polietileno. Alternativamente puede ser un soporte de poliéster con poros.

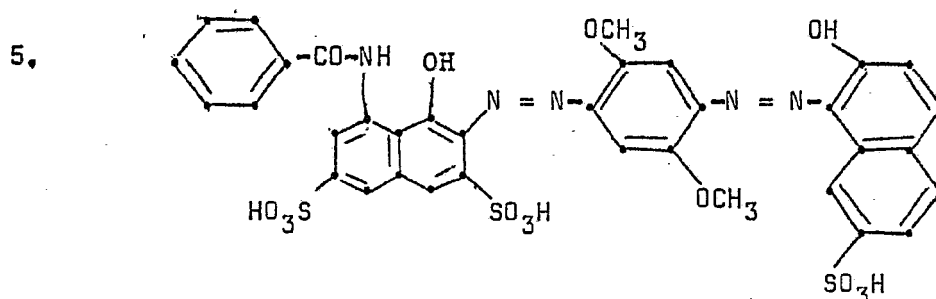
5. Tal como se ha indicado anteriormente la elaboración se lleva a cabo, de preferencia, en un medio acuoso y éste se convierte, de preferencia, en ácido con un ácido apropiado o una mezcla tampón, ventajosamente a un vapor pH entre 0 y 4, La velocidad de elaboración y revelado y la gradación pueden variar dentro de amplios límites, como función del valor pH. Los ácidos apropiados preferidos son: los ácidos mono-, di- y tri-carboxílicos alifáticos, aromáticos o heterocíclicos, que pueden contener también sustituyentes tal como átomos de cloro, bromo y yodo o grupos de hidroxilo, nitrógeno, amino o acilamino, y también ácidos sulfónicos alifáticos o aromáticos o ácido fosfórico y ácidos minerales tal como HF, HCl, HBr, HClO₄, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, H₂CO₃; así como HSO₃⁻, SO₃²⁻, ácido sulfámico. Los tampones apropiados son: $\text{[Al(H}_2\text{O)}_6\text{]}^{3+}$, HBF₄, Na₂S₂O₇ o Na₂S₂O₅. En el medio de elaboración de ácido acuoso está presente, de preferencia, un agente de antivelado, por ejemplo iones de yoduro o de bromuro o 1-fenil-5-mercapto-tetrazol.

10. Los ejemplos que siguen servirán para ilustrar para ilustrar el presente invento.

15. EJEMPLO 1.

20. Se preparó material fotográfico tal como se representa en la figura 4 revistiendo secuencialmente sobre un

soporte de triacetato de celulosa pigmentado en blanco y de 0,1 mm de espesor las capas siguientes. 1. Una capa de gelatina conteniendo 0,2 g.m.⁻² del colorante



10. en gelatina 4,0 g.m.⁻².
2. Una capa de desprendimiento constituida por gelatina ftalada con una carga de revestimiento de gelatina de 1,0 g.m.⁻².
3. Una capa de emulsión de haluro de plata-gelatina fotosensible conteniendo 1,2 g.m.⁻² de plata en forma de clorobromuro de plata (70 mol% de AgCl y 30 mol% de AgBr).
15. 4. Una capa de super-revestimiento conteniendo gelatina 1,0 g.m.⁻².

20. Después de la exposición a la luz tras una cuña gris, se elaboró el material en la oscuridad poniendo en contacto la cara emulsionada con un soporte aluminizado sobre el que se había aplicado una composición de revelado de la formulación siguiente:

25.	Piracina	0,2 g
	Acido sulfúrico (5N)	8,0 cc
	Fluoruro cálcico	0,1 g
	Hidroxietil-celulosa	1,0 g
	(Tipo Natrosol 250 HH)	
	Agua hasta	100 cc

Después de cinco minutos el soporte aluminizado se separó. Durante este periodo la solución de revelado ha ablandado la capa de gelatina ftalada y cuando se separó el soporte aluminizado se separaron con éste la capa de haluro de plata y la capa de super-revestimiento para revelar una imagen ciano de la cuña presente sobre el soporte. La densidad de esta imagen fue aceptablemente oscura como una imagen final.

5.

EJEMPLO-2.

10.

Se preparó un material tal como se ha expuesto en la figura 15, revistiendo secuencialmente sobre un soporte de triacetato de celulosa transparente y sin color con 0,1 mm de espesor las capas siguientes:

15.

1. Una capa de gelatina conteniendo el mismo colorante que el utilizado en el ejemplo 1.
2. Una capa de reflexión blanca.
3. Una capa opacificante negra.
4. Una capa de emulsión tal como se ha utilizado en el ejemplo 1.

20.

5. Una capa opacificante de polvo de cinc mas negro de humo.
6. Una capa de super-revestimiento conteniendo gelatina 1,0 g.m.⁻².

25.

Después de exposición a los rayos X por detrás de una cuña de plomo, el material se elaboró sumergiéndolo en una solución de la composición siguiente:

2-acetil-3-metilquinoxalina	0,3 g
Acido sulfúrico 5N	8,0 cc
1-fenil-5-mercaptotetrazol	0,1 g
Agua	hasta 100 cc

Al cabo de tres minutos se obtuvo una imagen clara, no negativa de la cuña que pudo observarse a través del soporte.

5. La capa de polvo de zinc/opacificante utilizada en este ejemplo se preparó como sigue:

Se preparó una dispersión de polvo de zinc siguiendo la formulación siguiente:

	Solución de gelatina al 4%	100 cc
	Alquil-naftalen-sulfonato sódico (solución acuosa al 10%)	1 cc
10.	Polvo de zinc	10 g

Se adicionó, en la forma anteriormente descrita, 20 cc de la dispersión anterior a la dispersión de negro de humo.

15. EJEMPLO 3.

Se preparó material fotográfico, tal como se ha representado en la figura 4, revistiendo secuencialmente sobre un soporte de triacetato de celulosa pigmentado blanco y de 0,1 mm de espesor las capas 1-4 descritas en el ejemplo 1.

20. Después de exposición a la luz, por detrás de una cuña gris, el material se elaboró en la oscuridad sumergiéndolo durante 1 minuto en una solución de elaboración con la formulación siguiente:

25.	Cloruro crómico	50 g
	HCl concentrado	100 cc
	Agua hasta	1 litro

El ión de metal activo (iones cromosos) se obtuvo sacudiendo esta solución con 100 g de zinc amalgama-

do..

5. Durante el período de elaboración la capa de gelatina ftalada se ablandó y con la extracción se separó la capa de haluro de plata para revelar una imagen ciano de la cuña sobre el soporte. La densidad de esta imagen fue aceptablemente oscura como una imagen final.

10. En una modificación a la solución de elaboración utilizada se incluyó en la solución de elaboración 0,05 g de 1-fenil-5-mercaptotetrazol: en este caso se obtuvo una mejora sustancial en la relación de la densidad máxima a mínima.

EJEMPLO 4.

15. Se preparó un material tal como se ha expuesto en la figura 15 revistiendo secuencialmente sobre un soporte de triacetato de celulosa transparente incoloreado y de 0,1 mm de espesor las capas siguientes.
1. Una capa de gelatina conteniendo el mismo colorante del ejemplo 3.
 2. Una capa de reflexión blanca.
 20. 3. Una capa opacificante negra.
 4. Una capa de emulsión como la del ejemplo 3 (haluro de plata convencional).
 5. Una capa opacificante de polvo de zinc mas negro de humo.
 25. 6. Una capa de super-revestimiento conteniendo gelatina 1,0 g.m.⁻².

Después de exposición a los rayos X detrás de una cuña de plomo, se elaboró el material sumergiéndolo en una solución de la composición siguiente:

Cloruro crómico	50 g
Acido clorhídrico concentrado	100 cc
Agua hasta	1 litro

5. Después de tres minutos se obtuvo una imagen cianopnegativo de la cuña que pudo observarse a través del soporte.

La capa opacificante utilizada en el ejemplo se preparó como sigue:

10. Se preparó una dispersión de polvo de zinc según la formulación siguiente:

Solución de gelatina al 4%	100 cc
Alquil-naftalen-sulfonato sódico (Solución acuosa al 10%)	1 cc
Polvo de zinc	10 g.

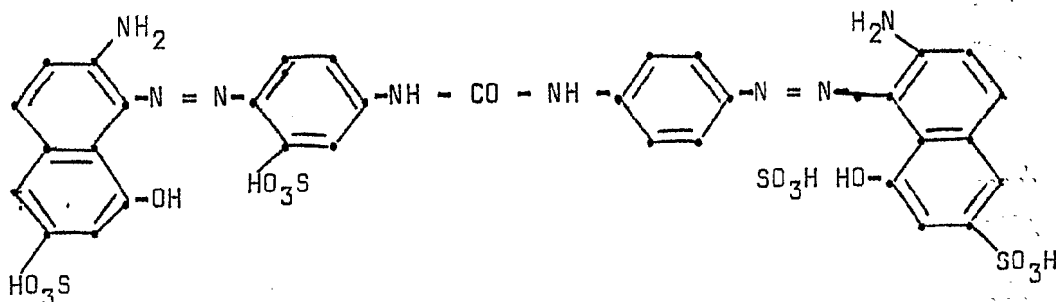
15. Se adicionaron 20 cc de la dispersión anterior a la dispersión de negro de humo tal como se ha descrito anteriormente.

20. En este ejemplo el polvo de zinc presente en el material fotográfico reduce el cloruro crómico a cloruro cromoso.

EJEMPLO 5.

25. Se preparó, tal como se ha expuesto en la figura 14, revistiendo secuencialmente sobre un soporte de triacetato de celulosa transparente sin colorear de 0,1 mm de espesor las capas siguientes.

1. Una capa de gelatina conteniendo $0,2 \text{ g.m}^{-2}$ del colorante magenta



en gelatina 4,0 g.m.⁻².

2. Una capa de reflexión blanca
 3. Una capa opacificante negra
 4. Una capa de emulsión de haluro de plata como la del ejemplo 4 (emulsión de haluro de plata convencional).
10. Una capa de super-revestimiento conteniendo gelatina 1,0 g.m.⁻².

15. Después de la exposición a la luz por detrás de una cuña gris, el material se elaboró en la oscuridad empapándolo durante un minuto en una solución de la composición siguiente:

Sulfato de vanadilo		10 g
Agua	hasta	1 litro
pH		0,7

20. seguido de la puesta en contacto de la cara emulsionada del conjunto, durante 2 minutos, con un trozo de hoja de estaño. Después de la separación de la hoja se obtuvo una imagen magenta de la cuña que pudo apreciarse a través del soporte.

25. En este ejemplo la hoja de estaño reduce el sulfato de vanadilo a sulfato vanadoso.

EJEMPLO 6.

Se preparó un material tal como se representa en

la figura 14 revistiendo secuencialmente sobre un soporte de triacetato de celulosa transparente incoloro y de 0,1 mm de espesor las capas siguientes:

1. Una capa de gelatina conteniendo 0,2 g.m.⁻² del colorante magenta del ejemplo 5 en gelatina 4,0 g.m.⁻².
2. Una capa de reflexión blanca.
3. Una capa opacificante negra.
4. Una emulsión de haluro de plata positiva directa conteniendo 1,2 g.m.⁻² de plata en forma de clorobromuro de plata (70 mol % de AgCl y 30 mol % de AgBr).
5. Una capa de super-revestimiento conteniendo gelatina 1,0 g.m.⁻².

Después de exposición a la luz por detrás de una cuña gris se elaboró el material en la oscuridad mediante empapamiento durante un minuto en una solución de la composición siguiente:

Sulfato de vanadio	10 g
Agua hasta	1 litro
pH	1,2

seguido de la puesta en contacto de la cara emulsionada del conjunto durante 2 minutos con un trozo de lámina de hierro brillante. Después de la separación de la hoja se obtuvo una imagen magenta positiva de la cuña que pudo verse a través del soporte.

En este ejemplo la hoja de hierro reduce el sulfato de vanadilo a sulfato vanadoso.

EJEMPLO 7.

Se preparó el material tal como se ha expuesto en la figura 23 revistiendo secuencialmente sobre un sopor-

te de triacetato de celulosa transparente, incoloro y de 0,1 mm de espesor las capas siguientes:

1. Una capa de gelatina conteniendo $0,2 \text{ g.m.}^{-2}$ del colorante azo magenta del ejemplo 5 en $4,0 \text{ g.m.}^{-2}$ de gelatina.
5. 2. Una capa de reflexión blanca.
3. Una emulsión de haluro de plata positiva directa de velocidad para cámara conteniendo $1,3 \text{ g.m.}^{-2}$ de plata en forma de yodobromuro de plata (98 mol % de bromuro, 2 mol% de yoduro).
10. La capa de super-revestimiento fue una película delgada (0,004 pulgada) de triacetato de celulosa.

La cápsula rompible contuvo una solución de elaboración con la formulación siguientes:

- | | | |
|-----|--|---------|
| | Tricloruro de titanio (solución al 15%) | 100 cc |
| 15. | Acido dietilentetramin-pentacético (DTPA)
(en forma de una solución al 25%) | 125 cc |
| | Bromuro potásico | 8 g |
| | Hidroxietil-celulosa | 10 g |
| | Agua Hasta | 1 litro |
| 20. | pH | 0,75 |

- Después de exposición a la luz por detrás de una cuffa gris el material se elaboró pasando el conjunto (en la oscuridad) a través de un par de rodillos para romper la cápsula y esparcir la solución de elaboración. Después de 90 segundos se examinó el conjunto y fue visible a través del soporte una imagen de colorante positiva.
- 25.

Una solución acuosa de iones de titanio en el estado trivalente acomplejada con ácido dietilentetramin-penta-acético es estable en ausencia de oxígeno. Los iones

de titanio trivalente pueden actuar en solución ácida acuosa como un compuesto de blanqueo-revelador.

EJEMPLO 8

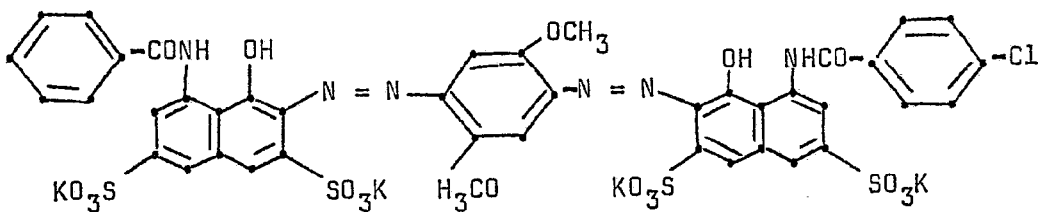
5. Para producir el conjunto fotográfico mostrado en la figura 20 se aplicaron las capas siguientes en forma líquida a un soporte poliéster transparente y luego se secan.

10. 1. Una dispersión de un polvo de aluminio con un tamaño medio de partícula de 5 milimicras en gelatina, siendo la cantidad aplicada de 300 mg de Al/m²; el espesor de la capa seca es de 3,5 milimicras.

2. Una solución de gelatina para formar una intercapa de gelatina de 3 milimicras de espesor.

15. 3. Una emulsión de haluro de plata conteniendo gelatina y sensible a la luz que contiene 30 mol% de AgBr y 70 mol% de AgCl, siendo el peso aplicado de 1,2 g de Ag/m²; el espesor de la capa es de 3,5 milimicras.

25. El material receptor está constituido por una capa de gelatina de 2 milimicras de espesor y contiene 300 mg/m² del colorante ciánico de la fórmula



y se reviste, asimismo, sobre un vehículo de poliéster transparente.

Después de exposición a imagen del material de registro se trata éste y una pieza del material receptor

de igual tamaño, durante 10 segundos a 40°C, en la solución de blanqueo-revelador siguiente:

	H ₂ SO ₄	20 g (0,2 mol)
	Eter monoetílico de etilenglicol	300 cc
5.	2-meril-3-acetilquinoxalina	2,5 g (0,01 mol)
	NH ₄ F	0,35 (0,01 mol)
	Agua hasta completar	1000 cc.

10. Luego el material de registro y el material receptor se comprimen conjuntamente, enfrentando las caras revestidas, con el empleo de un par de rodillos. Después de 60 segundos a 30°C se separan los dos materiales. El material receptor exhibe una imagen de colorante que es el negativo de la exposición. Para convertir en estable la imagen se lava luego con agua durante un minuto.

15. EJEMPLO 9.

20. Después de la exposición el sistema de material descrito en el ejemplo 8 se elabora de igual modo con las soluciones de blanqueo-revelador 1 a 16 de la Tabla 1 y se obtienen resultados similares a los del ejemplo 8. Las soluciones de blanqueo-revelador se completan en cada caso hasta 1 litro con agua.

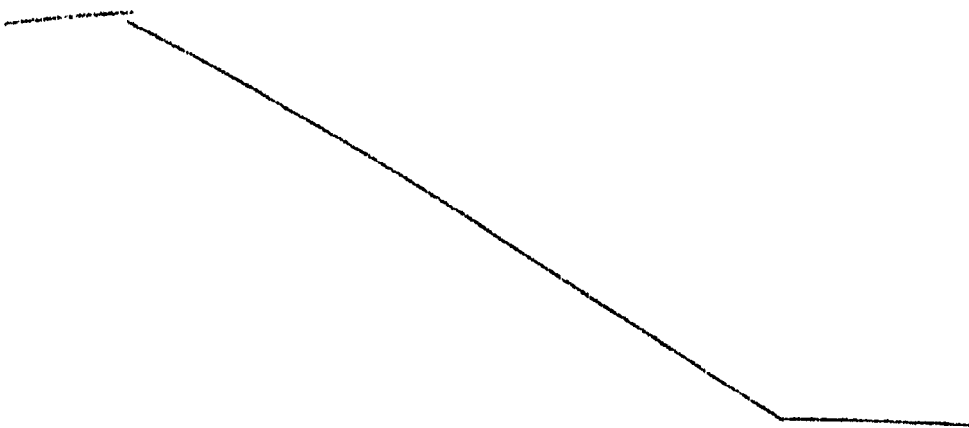


Tabla I

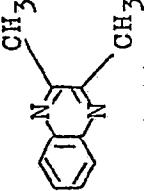
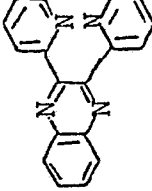

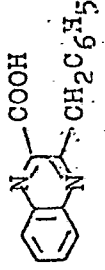
Blanqueador	Acido	Disolvente	Diacina	Fluoruro
No. 1	H ₂ SO ₄ 0,2 M	Eter monoetilico de etilenglicol, 300 cc		NH ₄ F 0,01 M
2	H ₂ SO ₄ 0,2 M	id.		NH ₄ F 0,01 M
3	H ₂ SO ₄ 0,2 M	id.		NH ₄ F 0,01 M
4	H ₂ SO ₄ 0,2 M	id.		NH ₄ F 0,01 M

Tabla I (continuación)

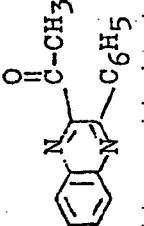
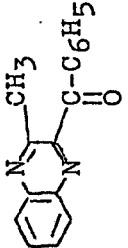

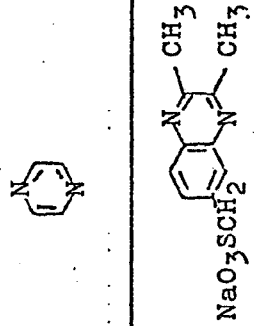

Blan- queo- -reve- lador	Acido	Disolvente	Diacina	Fluoruro
No. 5	H ₂ SO ₄ 0,2 M	Eter monoetilico de etilenglicol, 300 cc		NH ₄ F 0,01 M
6	H ₂ SO ₄ 0,2 M	id.		NH ₄ F 0,01 M
7	H ₂ SO ₄ 0,2 M	id.		NH ₄ F 0,01 M
8	H ₂ SO ₄ 0,2 M	id.		NH ₄ F 0,01 M
9	H ₂ SO ₄ 0,2 M	id.		NH ₄ F 0,01 M

Tabla I (continuación)

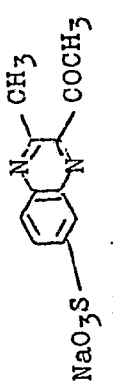
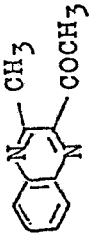
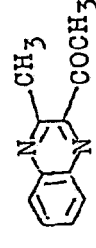
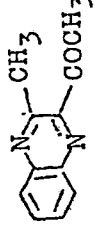
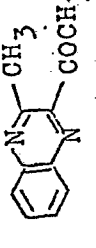
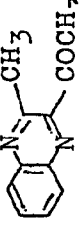
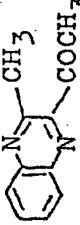
Blanqueo-revelador	Acido	Disolvente	Diacina	Fluoruro
No. 10	H ₂ SO ₄ 0,2 M	Etero monoetilico de etilenglicol, 300 cc	 <chem>CC(=O)c1nc(C)c2cc(S(=O)(=O)[Na])ccc12</chem>	NH ₄ F 0,01 M
11	Sulphamic acid 0,5 M	id.	 <chem>CC(=O)c1nc(C)c2ccccc12</chem>	NH ₄ F 0,01 M
12	H ₂ SO ₄ 0,5 M	id.	 <chem>CC(=O)c1nc(C)c2ccccc12</chem>	NH ₄ F 0,01 M
13	H ₂ SO ₄ 1 M	id.	 <chem>CC(=O)c1nc(C)c2ccccc12</chem>	NH ₄ F 0,01 M
14	HClO ₄ 0,2 M	id.	 <chem>CC(=O)c1nc(C)c2ccccc12</chem>	NH ₄ F 0,01 M

Tabla I (continuación)

Blanqueador	Acido	Disolvente	Diacina	Fluoruro
No. 15	H ₂ SO ₄ 0,2 M	Eter monoetilico de etilenglicol, 300 cc		CaF ₂ 0,5 g/l dispersed
16	H ₂ SO ₄ 0,2 M	N-metilpirrolidona 300 cc		NH ₄ F 0,01 M

EJEMPLO 10

La porción fotosensible del conjunto fotográfico mostrado en la figura 20 se produce revistiendo las capas siguientes:

5. 1. Una dispersión de un polvo de cobre con un tamaño de partícula medio de 15 milimicras en gelatina, siendo la cantidad aplicada de 2 g de Cu/m²; el espesor de la capa seca es de 3 milimicras.
2. Una emulsión de haluro de plata conteniendo gelatina y sensible a la luz que contiene 30 mol% de AgBr y 70 mol% de AgCl, siendo el peso aplicado de 1,2 g de Ag/m²; el espesor de la capa es de 2,5 milimicras.

El material receptor utilizado es el material descrito en el Ejemplo 8.

15. Después de la exposición a imagen de la porción fotosensible del conjunto ésta y una pieza del material receptor de igual tamaño se tratan durante 10 segundos a 40°C en la solución de activador siguiente:

20.	HClO ₄ al 70 %	36 cc
	2-metil-3-acetilquinoxalina	3 g
	Eter monoetílico de etilenglicol	40 cc
	Alcohol alílico	150 cc
	Polietilenglicol (peso molecular 4.000)	30 g
	Agua hasta completar	1000 cc.

A continuación el material de registro y el material receptor se comprimen conjuntamente, enfrentando las caras revestidas, con el empleo de un par de rodillos. Después de 60 segundos a 30°C se separan los dos materiales.

5. El material receptor exhibe una imagen de colorante que es el negativo del original. Para volver estable la imagen se lava luego con agua durante un minuto.

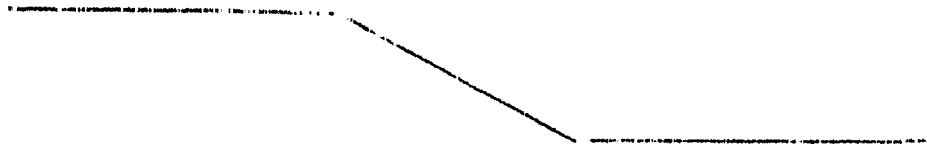
EJEMPLO 11.

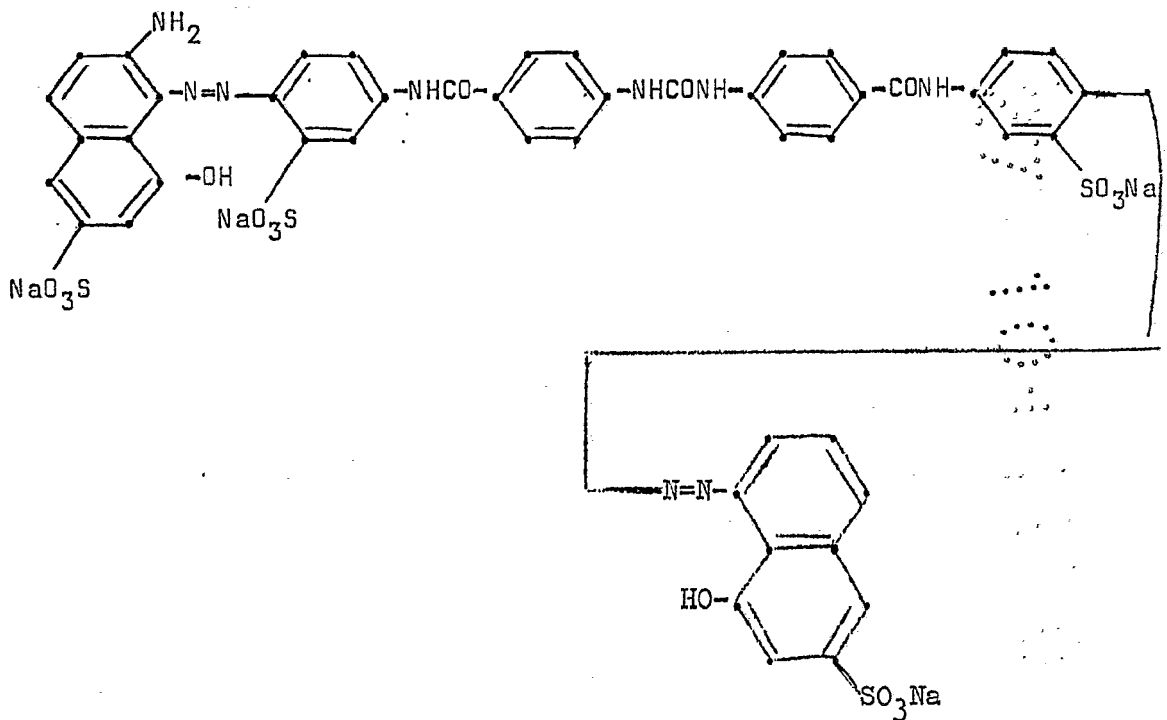
10. Se produjo un material fotográfico que resultó similar al del ejemplo 10 pero que contuvo, en lugar de cobre, un polvo de latón con un tamaño medio de partícula de 10 milimicras y la composición elemental siguiente: cobre 85%, zinc 14% y aluminio 1%. La exposición y elaboración corresponden al ejemplo 10, al igual que el negativo de colorante resultante.
- 15.

EJEMPLO 12.

Se produce un conjunto fotográfico, tal como se representa en la figura 18, aplicando las capas siguientes a un soporte de poliéster transparente.

20. 1. Una capa de gelatina que contiene 300 mg/m² del colorante magenta de la fórmula





El espesor de la capa es de 3 milimicras.

2. Una capa de gelatina que contiene 10 mg/m² de TiO₂ en forma finamente dispersada. La cantidad de gelatina aplicada es de 3,5 g/m².
- 15.
3. Una capa de emulsión de haluro de plata sensible a la luz de la composición y espesor indicado en el ejemplo 8.
4. Una capa de gelatina conteniendo polvo de aluminio
- 20.
- de la misma composición que se ha expuesto en el ejemplo 8.

La capa de emulsión (4) se expone a imagen a través de la capa que contiene el polvo de aluminio y a continuación se entumece a 40°C durante 10 segundos y la solución de blanqueo-revelador según el ejemplo 8, luego se separa y el resto se deja en reposo durante 1 minuto a 30°C. Después de este tiempo se ha revelado la imagen de colorante negativa y es visible a través del soporte transparente sobre el fondo blanco de la capa de que contiene

25.

dióxido de titanio. La imagen se vuelve estable mediante la lavado con agua durante un minuto.

EJEMPLO 13

Se produce material fotográfico según la figura

5. 4 aplicando las capas siguientes a un soporte de triacetato de celulosa pigmentado blanco que tiene 0,1 mm de espesor.
1. Una capa de gelatina que contiene 200 mg/m² del colorante ciánico utilizado en el ejemplo 1 en 4 g de gelatina por m².
10. 2. Una capa de gelatina modificada con anhídrido f álico se utilizó como la capa de desprendimiento 3. El peso aplicado fue de 1g/m².
3. Una capa de emulsión de haluro de plata sensible a la luz que contiene 1,2 g de plata por m² en forma de cloruro/bromuro de plata (70 mol por ciento de cloruro de plata y 30 mol por ciento de bromuro de plata).
15. 4. Una capa de super-revestimiento que contiene 1 g de gelatina por m².

20. Después de la exposición a imagen por detrás de una cuña gris la cara emulsionada del material fotográfico se pone en contacto con un vehículo de aluminio al que se ha aplicado una solución de blanqueo-revelador que contiene los componentes siguientes:

	Piracina	0,2 g
25.	Acido sulfúrico (5 normal)	8,0 cc
	Fluoruro cálcico	0,1 g
	Hidroxietilcelulosa (espesante)	1,0 g
	Agua hasta completar	100 cc

El contacto con el vehículo de aluminio tiene

lugar en la oscuridad y tiene una duración de 5 minutos. Durante este tiempo la solución de blanqueo-revelador ha hinchado la capa de desprendimiento (3). Luego se separa la capa de emulsión de haluro de plata y la capa de cubrición junto con el vehículo de aluminio. Sobre el soporte de triacetato de celulosa se obtiene una imagen negativa cian-coloreada de la cuña gris en una densidad de color adecuada.

EJEMPLO 14.

10. Un conjunto fotográfico, tal como se representa en la figura 16, se preparó como sigue:

Se reviste un soporte de triacetato de celulosa transparente de 0,1 mm de espesor como sigue:

1. Capa de colorante de gelatina como en el ejemplo 13.
15. 2. Una capa de reflexión blanca.
3. Una capa opaca negra
4. Una capa de emulsión de haluro de plata sensible a la luz como en el ejemplo 6.
5. Una capa opaca negra que contiene polvo de zinc finamente dividido.
20. 6. Una capa de cubrición que contiene 1 g de gelatina por m².

Después de la exposición a imagen de este material frente a los rayos X por detrás de una cuña de plomo se revela el material en una solución que contiene los componentes siguientes:

2-acetil-3-metilquinoxalina	0,3 g
Acido sulfúrico (5 normal)	8,0 cc
1-fenil-3-mercaptotetrazol	0,1 g

Agua hasta completar 100 cc

Después de 3 minutos se vuelve visible una imagen negativa cian-coloreada de la cuffa; la imagen puede observarse a través del soporte transparente.

5. La capa (5) se obtiene a partir de las dispersiones siguientes:

a) Solución de gelatina acuosa al 4% 100 cc

Solución acuosa al 10% de un alquilnaftaleno-sulfonato sódico 1 cc

10. polvo de zinc 10 g

b) gelatina 3 g

agua 40 cc

dispersión de negro de humo 5 cc

producto de condensación poliglicídico 2,5 cc

15. (asuoso al 5%)

Se mezcla la composición (b) durante 2 minutos y se agita con 20 cc de la composición (a) y luego se revisita la mezcla resultante para formar una capa.

20. En lugar de la solución de revelador indicada es también posible utilizar la solución siguiente:

Cloruro de cromo (CrCl_3) 50 g

Acido clorhídrico (al 37%) 100 cc

Agua hasta completar 1 litro

25. El polvo de zinc en la capa (6) reduce el cloruro de cromo-III a cloruro de cromo-II.

EJEMPLO 15.

El material fotográfico tal como se indica en el ejemplo 13 (de conformidad con la figura 4) se expone a imagen por detrás de una cuffa gris y luego se trata du-

rante 1 minuto en la oscuridad con la solución siguiente, que previamente se ha sacudido también con 100 g de amalgama de zinc:

- | | | |
|----|--------------------------------------|---------|
| | Cloruro de cromo (CrCl_3) | 50 g |
| 5. | Acido clorhídrico (al 37%) | 100 cc |
| | Agua hasta completar | 1 litro |

Durante este tiempo de tratamiento la capa de desprendimiento se hincha. Después de separar la capa de emulsión de haluro de plata de la capa de colorante se obtiene una imagen negativa cian-coloreada de la cuffa en una densidad de color adecuada.

10. Cuando se adiciona también a la solución de tratamiento 0,05 de 1-fenil-5-mercaptotetrazol se obtiene una mejora apreciable en la relación de la densidad de color máxima a mínima.

15. EJEMPLO-16.

Se produce material fotográfico tal como se indica en la figura 14 aplicando las capas siguientes a un soporte de triacetato de celulosa transparente que tiene 0,1 mm de espesor.

20. 1. Una capa de gelatina que contiene 200 mg/m^2 del colorante utilizado en el ejemplo 5 en 4 g de gelatina por m^2 .
2. Una capa de reflexión blanca (como en el ejemplo 10).
25. 3. Una capa opaca negra (como en el ejemplo 14).
4. Una capa de emulsión de haluro de plata sensible a la luz (como en el ejemplo 13).
5. Una capa que contiene 1 g de gelatina por m^2 .

Después de exposición a imagen por detrás de una

cuña gris el material fotográfico se trata en la oscuridad durante 1 minuto con la solución siguiente:

Sulfato de vanadilo	10 g
Agua hasta completar	1 litro

5. (calor pH de la solución 0,7)

Luego se pone en contacto la cara emulsionada del material con una hoja de estaño durante 2 minutos. La hoja de estaño reduce el sulfato de vanadilo-IV a sulfato de vanadio-II. Después de separar la hoja de estaño se obtiene de la cuña una imagen magenta negativa y ésta puede observarse a través del vehículo transparente.

= . =

REIVINDICACIONES

15. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

1. Un procedimiento para la producción de imágenes fotográficas caracterizado porque comprende las etapas de

20. (a) exponer a imagen una composición fotográfica que al menos durante la etapa de revelado del haluro de plata, contiene secuencialmente opcionalmente una capa de super-revestimiento, por lo menos una capa de emulsión de haluro de plata, una capa conteniendo una sustancia modificable a imagen y un soporte, existiendo

25.

(b) tratar la composición fotográfica expuesta con un baño de elaboración acuoso con el fin de proporcio-

- nar en la capa o capas de emulsión de haluro de plata una solución o dispersión de un compuesto revelador de la sustancia modificable a imagen/haluro de plata con lo que se revela la imagen latente en la emulsión o emulsiones de haluro de plata, y
5. (c) permitir que en las áreas de imagen no latente se difunda el compuesto revelador de la sustancia modificable a imagen/haluro de plata en forma de contra-imagen de la capa o capas de emulsión de haluro de plata a la capa que contiene la sustancia modificable a imagen y así modificar reductivamente la sustancia a imagen.
- 10.
2. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque cuando la sustancia modificable a imagen es un colorante blanqueable a imagen y el compuesto revelador de la sustancia modificable a imagen haluro de plata es un compuesto de blanqueo-revelador comprende las etapas de
15. (a) exponer a imagen una composición fotográfica que al menos durante una etapa de revelado del haluro de plata, contiene secuencialmente, opcionalmente una capa de super-revestimiento, por lo menos una capa de emulsión de haluro de plata, una capa conteniendo un colorante sustantivo blanqueable a imagen y un soporte, existiendo, opcionalmente, una o mas intercapas entre cada uno de dichos componentes,
20. (b) tratar la composición fotográfica expuesta con un baño de elaboración acuoso para proporcionar en la capa o capas de emulsión de haluro de plata una so-
- 25.

- lución o dispersión de un compuesto de blanqueo-revelador con lo que se revela la imagen de plata latente en la emulsión o emulsiones de haluro de plata y:
5. (c) en la áreas de imagen no latente permitir que el compuesto de blanqueo-revelador se difunda en forma de contra-imagen de la capa o capas de emulsión de haluro de plata a la capa que contiene el colorante blanqueable a imagen y blanquear el colorante a imagen para formar una imagen fotográfica.
10. 3. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el compuesto de sustancia modificable a imagen/revelador de haluro de plata adopta la forma de una solución o dispersión preformada que se aplica al conjunto fotográfico expuesto en la etapa
15. b).
4. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el compuesto sustancia modificable a de imagen/revelador de haluro de plata adopta forma inactiva y se pone en contacto una solución o dispersión de este compuesto con una sustancia que
20. vuelve activo el compuesto justo antes o mientras la solución o dispersión se aplica al conjunto fotográfico expuesto en la etapa b).
5. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque se aplica a la composición fotográfica en la etapa b) una solución o dispersión de una forma inactiva del compuesto modificador de sustancia de imagen/revelador de imagen de haluro de plata, comprendiendo la composición fotográfica en la ca-
- 25.

- pa de super-revestimiento o por debajo de la capa de super-revestimiento y sobre la capa de emulsión de haluro de plata inferior un compuesto en forma de capa que vuelve activo el compuesto inactivo de sustancia modificable a imagen/revelador de haluro de plata.
5. 6. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el compuesto sustancia modificable a imagen/revelador de imagen de haluro de plata está presente inicialmente en una capa en la composición fotográfica en forma inactiva y en la etapa b) un disolvente para el compuesto se aplica a la composición fotográfica expuesta y la solución así formada del compuesto inactivo se trata en la composición para convertir el compuesto a la forma activa.
10. 7. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado porque la forma inactiva de la solución del compuesto sustancia modificable a imagen/revelador de imagen de haluro de plata se vuelve activa poniéndola en contacto con una sustancia que vuelve activo el compuesto y que está también presente en forma de capa en la composición fotográfica.
15. 8. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el compuesto sustancia modificable a imagen/revelador de imagen de haluro de plata está en forma inactiva y se somete a electrólisis una solución o dispersión de este compuesto para convertir el compuesto activo a la forma activa junto antes o mientras la solución o dispersión se aplica a la composición fotográfica.
20. 25.

9. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 8, caracterizado porque la composición fotográfica se somete a electrólisis al mismo tiempo o justo después que se aplica el disolvente al conjunto con lo que se convierte la forma inactiva del compuesto a la forma activa en la composición.
- 5.
10. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la composición fotográfica se prepara en forma de dos secciones, comprendiendo una sección el super-revestimiento y la capa o capas de emulsión de haluro de plata y comprendiendo la otra sección la capa que contiene la sustancia modificable a imagen o el colorante blanqueable a imagen y el soporte.
- 10.
11. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la composición fotográfica, se prepara en forma de un conjunto simple que contiene el super-revestimiento, la capa o capas de emulsión de haluro de plata y la capa que contiene la sustancia de imagen modificable o colorante de imagen blanqueable, todo ello revestido sobre el soporte.
- 15.
- 20.
12. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 11, caracterizado porque la composición fotográfica aquí utilizada es una capa de desprendimiento o una posición de desprendimiento entre la capa o capas de emulsión de haluro de plata y la capa que contiene la sustancia modificable a imagen.
- 25.
13. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 12, caracterizado porque la capa de desprendimiento contiene gelatina ftalada.

14. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque la emulsión de haluro de plata es una emulsión de haluro de plata que actúa en negativo.

5. 15. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la emulsión de haluro de plata es una emulsión de haluro de plata positiva directa.

10. 16. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, caracterizado porque el colorante blanqueable a imagen es un colorante azo.

15. 17. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 16, caracterizado porque el compuesto de blanqueo-revelador es un compuesto acínico en su forma reducida y el baño de elaboración acuoso es un baño ácido acuoso.

18. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 17, caracterizado porque la acina es piracina.

20. 19. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 17, caracterizado porque la acina es un compuesto de quinoxalina que está opcionalmente substituido en la posición 2, 3, 5, 6 y/o 7 por alquilo inferior, hidroxialquilo o alcoxilo, cada uno con 1 a 4 átomos de carbono, hidroximetilo acilado, amino o amino acilado, carboxilo, ácido sulfónico, benzoilo, acetilo, fenilo, bencilo o piridilo.

25. 20. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 18, caracterizado

porque el compuesto de blanqueo-revelador es un ión metálico que es apto para actuar como un revelador de haluro de plata en una solución ácida.

5. 21. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 20, caracterizado porque el ión metálico es cromo, vanadio o titanio.

10. 22. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 17 y 20, caracterizado porque se pone en contacto una cina no reducida o ión metálico en un estado de valencia superior al de la forma activa en una solución o dispersión ácida con un agente reductor justo antes o cuando se aplica a la composición fotográfica.

15. 23. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 22, caracterizado porque el agente reductor es un metal que en la serie electroquímica está sobre la plata y hasta e incluyendo lactano.

20. 24. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 22, caracterizado porque el agente reductor es un metal que en la serie electroquímica se encuentra sobre la plata y hasta e incluyendo aluminio.

25. 25. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 34, caracterizado porque el metal adopta forma de una tira metálica.

25. 26. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 25, caracterizado porque la tira metálica está compuesta por aluminio, hierro, zinc, estaño o indio, o aleaciones que incluyen estos metales.

27. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 23, caracterizado porque el metal adopta for-

ma de una pasta revestida sobre una base.

5. 28. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 37, caracterizado porque la pasta contiene aluminio, hierro, níquel, zinc, estaño o indio, o aleaciones que incluyen estos metales.

10. 29. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 17 a 21, caracterizado porque se aplica, en forma de una solución o dispersión ácida, una acina no reducida o ión metálico, en un estado de valencia superior a la composición fotográfica que contiene en una de sus capas una dispersión de un metal que en la serie electroquímica se encuentra sobre la plata y hasta e incluyendo el lantano, de preferencia hasta e incluyendo aluminio.

15. 30. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 39, caracterizado porque el metal utilizado es aluminio, cobre, hierro, níquel, zinc, estaño, indio, galio, lantano o aleaciones que incluyen estos metales.

20. 31. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 40, caracterizado porque en la composición fotográfica se encuentra, por lo menos, una capa opaca a la luz adyacente a una capa de emulsión de haluro de plata.

25. 32. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 31, caracterizado porque en cada lateral existe una capa de emulsión de haluro de plata y una capa opaca a la luz.

33. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 32, caracterizado

porque en la composición fotográfica existe una capa de reflexión blanca junto a la capa que contiene la sustancia modificable a imagen en el lateral alejado del soporte.

5. 34. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 31, caracterizado porque la composición fotográfica contiene, por el orden expuesto, una capa de super-revestimiento, una capa opaca a la luz, una capa de emulsión de haluro de plata, una capa opaca a la luz, una capa que contiene una sustancia de imagen modificable y un soporte.
10. 35. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 34, caracterizado porque entre la segunda capa opaca a la luz citada y la capa que contiene la sustancia modificable a imagen existe una posición de desprendimiento o capa de desprendimiento.
15. 36. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 34, caracterizado porque entre la segunda capa opaca a la luz citada y la capa que contiene la sustancia modificable a imagen modificable existe una capa de reflexión blanca.
20. 37. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 36, caracterizado porque entre la segunda capa opaca a la luz citada y la capa de reflexión blanca está presente una posición de desprendimiento.
25. 38. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia modificable a imagen es un óxido metálico.
39. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 38, caracterizado porque el óxido metálico

es dióxido de manganeso o trióxido de molibdeno,

40. Un procedimiento para la producción de imágenes fotográficas.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 74 páginas foliadas, y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 27 Octubre 1978

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO

Fig. 1

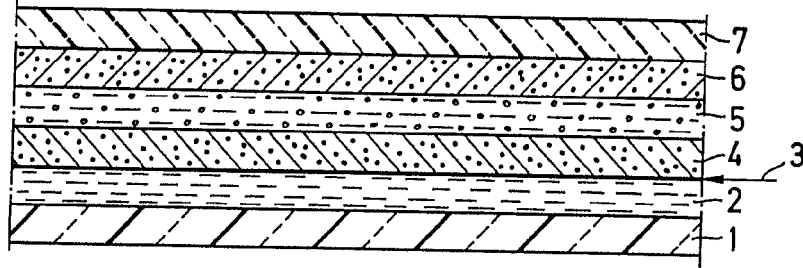


Fig. 2

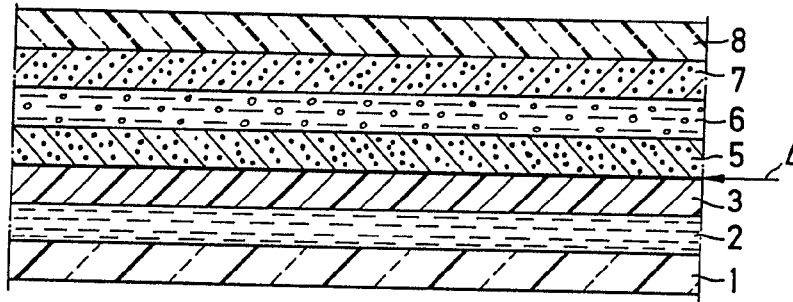
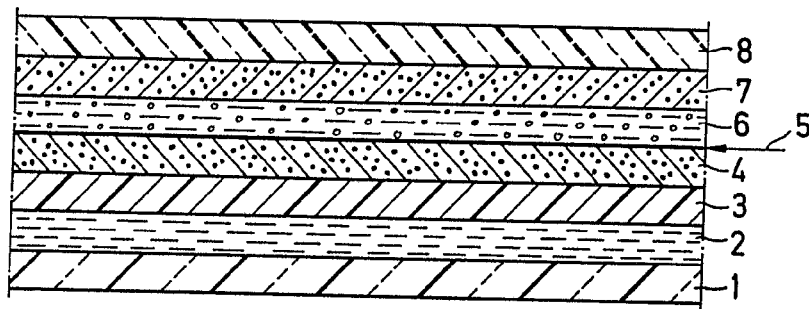


Fig. 3



Madrid, a

p. a.

JAIMÉ ISERN

p. p.

Firmado: JESUS PICAZO

Fig. 4

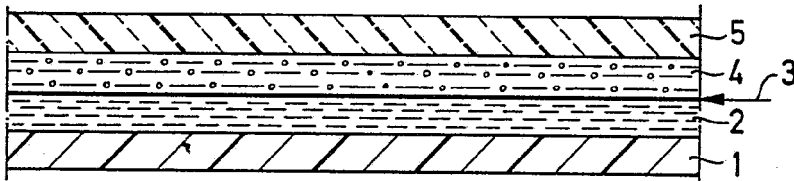


Fig. 5

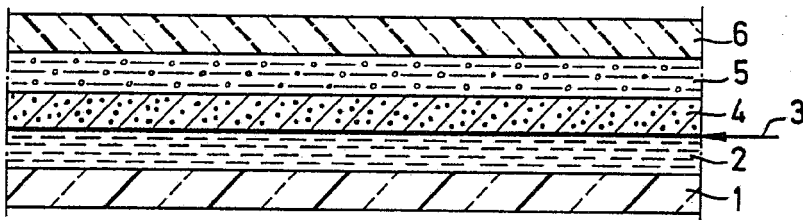
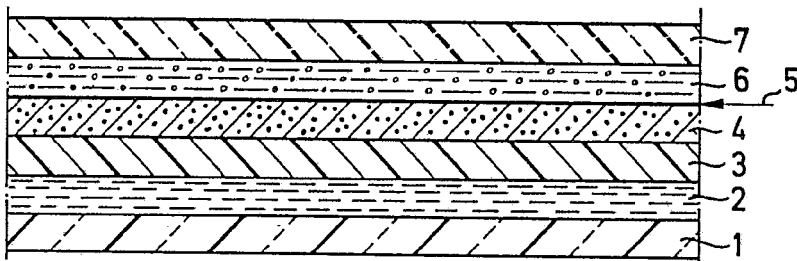


Fig. 6



Madrid, a

p.o.

JAIMÉ ISERN

H.P.

Fig. 7

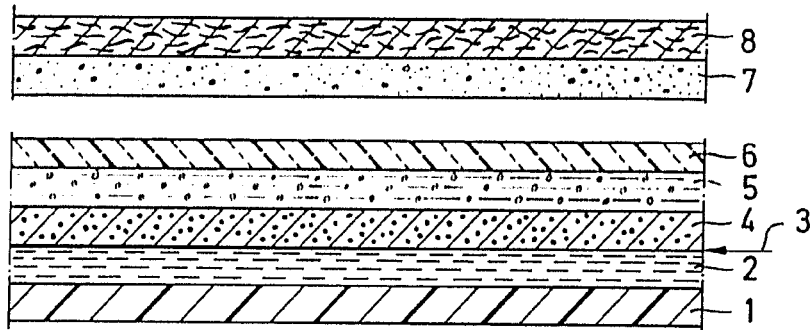


Fig. 8

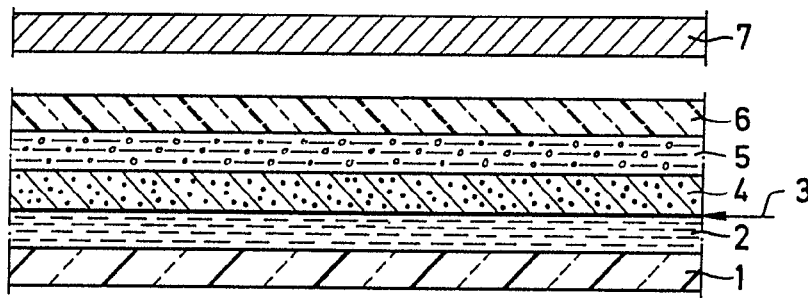
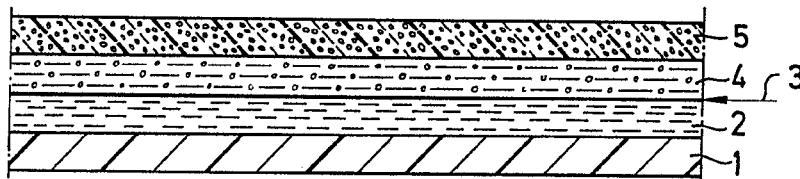


Fig. 9



Madrid, a

p.a.

JAIMÉ ISERN

~~F. P.~~

Firmado: JESUS PICAZO

Fig. 10

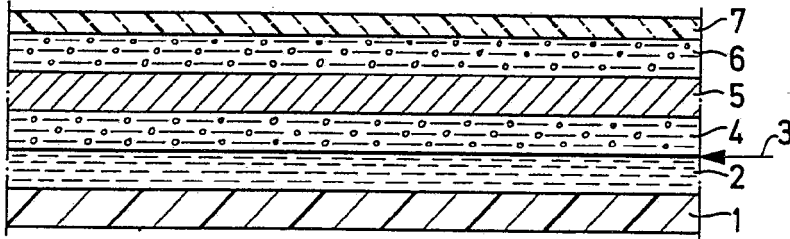


Fig. 11

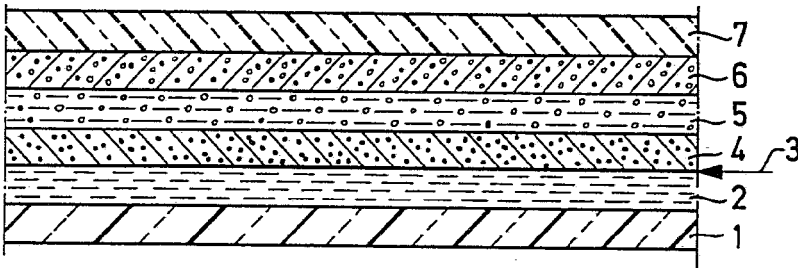


Fig. 12

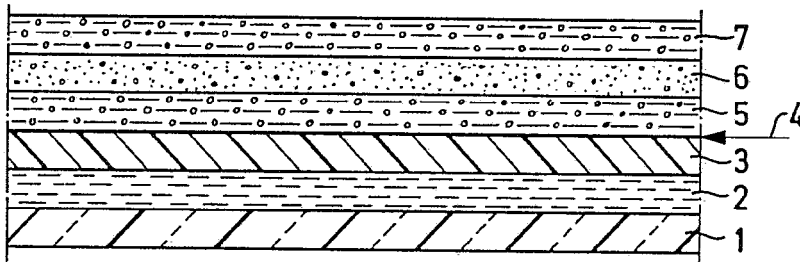
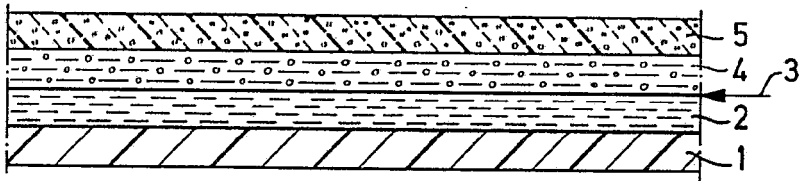


Fig. 13



Madrid, a

p.a.

Fig. 14

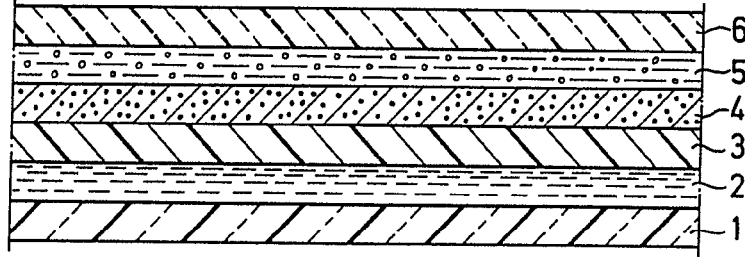


Fig. 15

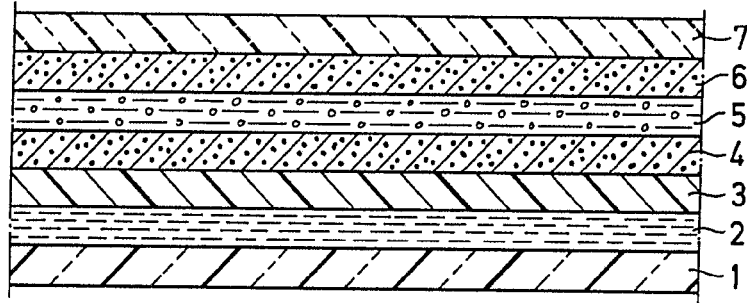
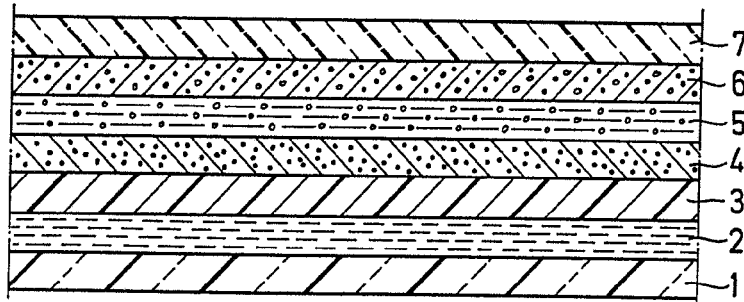


Fig. 16



Madrid, a

p.a.

JAIMÉ ISERN
p. p.

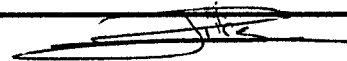

Firmado: JESUS PICAZO

Fig. 17

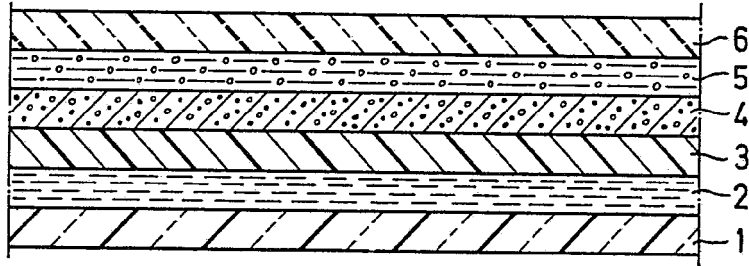


Fig. 18

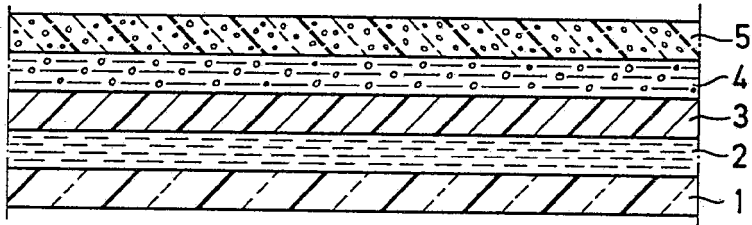
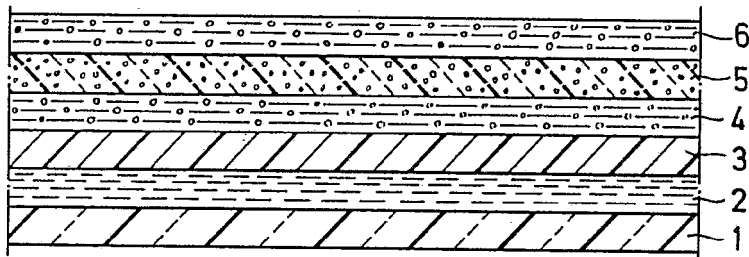


Fig. 19



Madrid, a

p. a.

JAI ME ISE RN

Fig. 20

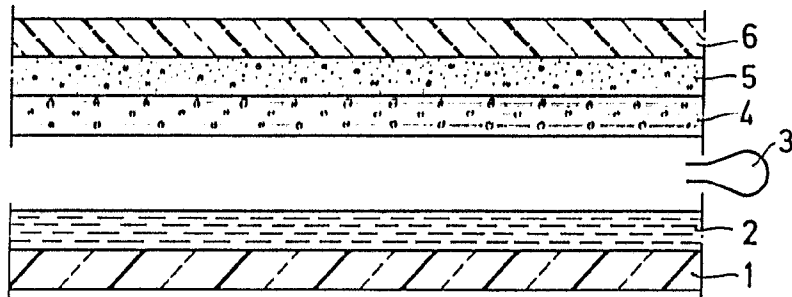


Fig. 21

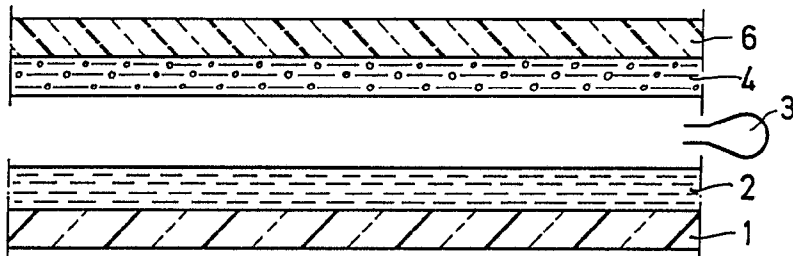
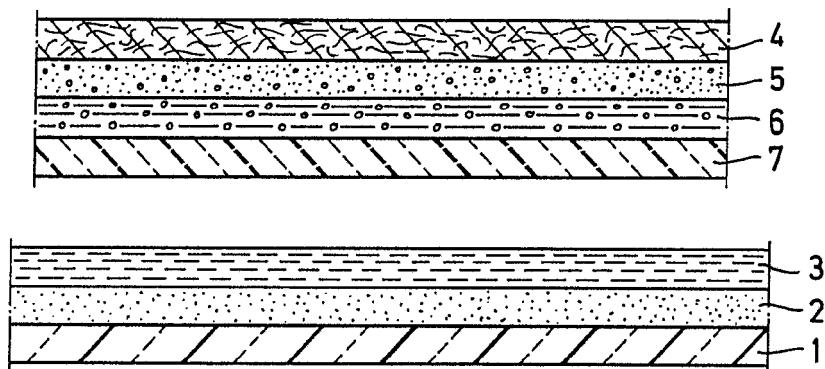


Fig. 22



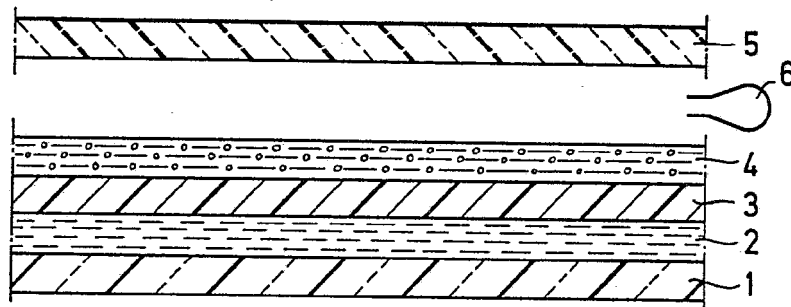
Madrid, a

p.σ.

JAIMÉ ISERN

Firmado: JESUS PICAZO

Fig. 23



Madrid, a

p.a.

JAIMÉ ISERN

n. p.

Comedor: JESUS PICAZO