

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES
21
22

NUMERO	479 092
FECHA DE PRESENTACION	30 MAR. 1979

A1



ESPAÑA

(Case 8-11657/TEL 186/+)

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 3478/78-6	32 FECHA 31 Marzo 1.978	33 PAIS Suiza
---	----------------------------	------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL G 03 C 1/10	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA IMPEDIR EL OBSCURECIMIENTO Y LA FORMACION DE LODO EN LAS SOLUCIONES PARA EL REVELADO FOTOGRAFICO"

71 SOLICITANTE (ES)	CIBA-GEIGY AG
DOMICILIO DEL SOLICITANTE	BASILEA (Suiza)
72 INVENTOR (ES)	Dr. Ekkehard Kramp - Dr. John Lenoir - Mas Marthaler
73 TITULAR (ES)	CIBA-GEIGY AG
74 REPRESENTANTE	DON JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

DESCRIPCIÓN

=====

- Para la elaboración de materiales fotográficos que contienen haluro de plata se revela predominantemente en medio alcalino, y entonces se usan como
5. sustancias reveladoras o- o p-dihidroxibencenos, aminofenoles, diaminofenoles, pirazolidinonas, reductoras o derivados hidroxilamínicos. La mayoría de las veces la solución reveladora contiene todavía otros aditivos, como sales del ácido sulfuroso para la estabilización,
10. agentes antihalo y sustancias reguladoras del pH. Se conoce también el revelado de material fotográfico en presencia de disolventes del haluro de plata, en ciertos casos. Disolventes tales del haluro de plata son, por ejemplo, los compuestos orgánicos del azufre divalente,
15. como acaso compuestos mercápticos, tioéteres, tioamidas o compuestos con una agrupación -CH ácida (como por ejemplo el bis-metilsulfonilmetano), sales del ácido rodanhídrico, sales del ácido sulfuroso en concentración elevada y en particular sales del ácido
20. tiosulfúrico. Los reveladores con aditivos de esta índole se conocen con el nombre de reveladores para grano fino y reveladores para grano interno (véase E. Mutter, "Die Technik der Negativ- und Positivverfahren" Springer 1955, páginas 158-159). El revelado de los gérmenes de
25. plata latentes en el interior del grano tiene importancia especial para el método del revelado de inversión,

- en el que muchas veces se añaden en el primer revelador sales del ácido rodanhídrico. Otras modalidades importantes de realización de este tipo son los baños únicos, como los que se describen por ejemplo en la patente norteamericana 3 857 710 o en el "Monobath Manual" de G. Haist, Morgan 1960. Otra modalidad de este tipo es un revelador con máscara para el método del blanqueo del color argéntico, tal como se describe en la DE-OS 2 547 720.
- 5.
10. Sin embargo, muchos de estos reveladores tienen la desventaja de reducir más o menos rápidamente el haluro de plata disuelto en forma compleja del material fotográfico. Se origina así en el revelador una turbieza y al cabo de algún tiempo un lodo de plata que puede adherirse tanto al material fotográfico como a las partes de la instalación de revelado. Esta formación de lodo resulta muy perjudicial en las instalaciones de trabajo continuo. No han faltado intentos para hallar medidas apropiadas para contrarrestar la formación de lodo argéntico.
- 15.
- 20.
25. En la DE-OS 2.437 353 se proponen derivados del 1-fenil-5-mercaptotetrazol en el revelador para película de rayos X con el fin de oponerse a la precipitación de plata en los equipos de revelado. En la patente norteamericana 3 173 789, en la DE-AS 1 175 077 y en la DE-OS 2 003 414 se describen compuestos mercápticos heterocíclicos y en la DE-OS 1 909 743 ácidos mercaptocarboxílicos alifáticos como aditivos en las solu-

ciones de tratamiento para combatir la formación de lodo argéntico. En la patente norteamericana 3 318 701 se propone el ácido α -lipónico y en la DE-OS 2 040 801 se proponen 4-acilamino-1,2,3-triazolin-5-tionas contra la formación de lodo. Estas sustancias se incluyen la mayoría de las veces en cantidades de 5 a 5000 mg por cada litro de solución reveladora.

5. Se ha demostrado que los aditivos propuestos pueden retardar durante cierto tiempo la formación de lodo argéntico, pero que manifiestan diversos efectos secundarios indeseados. Las sustancias con buena acción mantenedora de la limpidez afectan en medida considerable las propiedades del revelador. En los materiales de color de varias capas, disminuye sobre todo la sensibilidad de la capa situada más arriba. En el revelado con máscara de materiales para el blanqueo del color argéntico surgen perturbaciones del efecto de enmascaramiento. Otras sustancias son inestables en el revelador, pierden rápidamente actividad a causa de la oxidación por el aire o se descomponen con formación de productos secundarios malolientes y/o perniciosos para la salud. Por todos estos inconvenientes se dificulta considerablemente el uso práctico de las sustancias mantenedoras de la limpidez que se han propuesto hasta ahora y en muchos casos resulta incluso imposible. Por último, en la DE-OS 2 640 659 se describe un procedimiento de revelado en el que para mantener la

limpidez de las soluciones reveladoras se emplean determinados disulfuros o trisulfuros orgánicos.

5. Estos disulfuros y trisulfuros son ya ciertamente buenos para mantener la limpidez e impedir la formación de lodo argéntico en las soluciones para revelado fotográfico, pero tienen el inconveniente de ser difícilmente asequibles por vía sintética y de tener que incluirse además en cantidades relativamente grandes en el baño revelador, para conseguir los efectos deseados.
- 10.

- Misión del invento que ahora aquí se expone es pues disponer un nuevo procedimiento para impedir el obscurecimiento y la formación de lodo en las soluciones de revelador para Fotografía, con el que se excluya ampliamente todo menoscabo del revelado fotográfico.
- 15.

- Se ha descubierto que esta cuestión puede ser resuelta se a las soluciones reveladoras se añade una combinación de un compuesto mercáptico y una sal no férrea.
- 20.

- Es verdad que la DE-OS 1 768 400 describe ya el empleo de sales no férricas en el campo de la Fotografía; así, por ejemplo, como estabilizadores para las emulsiones de haluro de plata o para la estabilización de materiales fotográficos revelados. Pero a diferencia de ello las sales no férricas a que se refiere este invento se emplean en combinación con un compuesto mercáptico en las soluciones reveladoras y para una finalidad de uso distinta.
- 25.

Objeto de este invento es un procedimiento para impedir el obscurecimiento y la formación de lodo en las soluciones de revelado fotográfico que contienen un compuesto revelador del haluro de plata, un disolvente hidrosoluble del haluro de plata y compuestos de azufre orgánicos, el cual se caracteriza por añadirse como compuestos de azufre orgánicos a la solución reveladora una combinación de:

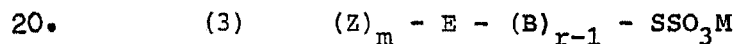
- 5.
- 10.
- a) un compuesto tiófico orgánico o tiónico orgánico tautomerizable y
 - b) una sal no férrea que contenga grupos hidrosolubilizantes.

15.

En el caso de los compuestos tióficos o de los compuestos tiónicos tautomerizables se trata de compuestos de las fórmulas



mientras que las sales no férreas corresponden a la fórmula



donde

- A es un átomo de nitrógeno, un átomo de carbono ligado por medio de un enlace doble
- $$(\text{=C-}) \text{ o } \text{-CH},$$
- 25.
- B es -C- o $\text{-CH}_2\text{C-}$,
- $$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \quad \text{o} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array}$$

5. R_2 es hidrógeno, alquilo (eventualmente sustituido), fenilo (eventualmente sustituido) o un radical heterocíclico pentagonal o hexagonal, saturado o insaturado, portador de átomos de nitrógeno, de oxígeno y/o de azufre y eventualmente sustituido y R_1 tiene el significado de R_2 , excepto hidrógeno,
10. o bien R_1 y R_2 forman, junto con los átomos a que están unidos, un anillo heterocíclico tetragonal, pentagonal o hexagonal,
15. D y E son cada uno un radical, eventualmente sustituido, alifático, aralifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico,
- W y Z son cada uno un radical de las fórmulas
20. $-\text{COOM}$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SSO}_3\text{M}$, $-\text{P} \begin{matrix} \text{OY} \\ \parallel \\ \text{O} \\ \text{OM} \end{matrix}$, $-\text{OH}$, $-\text{N} \begin{matrix} \text{SO}_3\text{M} \\ | \\ \text{Y} \end{matrix}$,
- $-\text{SO}_2\text{N} \begin{matrix} \text{Y} \\ | \end{matrix} - \text{Y}$, $-\text{N} \begin{matrix} \oplus \\ / \\ \text{X} \\ \backslash \\ \text{Y} \\ \text{G} \end{matrix}$, $\text{A}_1 \ominus$, $-\text{N} \begin{matrix} \text{X} \\ / \\ \text{Y} \end{matrix}$, $-\text{CON} \begin{matrix} \text{X} \\ / \\ \text{Y} \end{matrix}$,
- $-\text{SO}_2-\text{X}$ o $-\text{SO}_2\text{M}$ o un radical polioxietilénico, eventualmente sulfonado, con 2 a 20 unidades oxietilénicas (G, X e Y son aquí
25. cada uno hidrógeno o alquilo de 1 a 6 átomos de carbono sustituido por hidroxilo, por carboxilo o por $-\text{SO}_3\text{H}$; Y es además fenilo, ácido fenilsulfónico, alquilsulfonilo con

- 1 a 5 átomos de carbono, fenilsulfonilo o toilsulfonilo; M es un catión monovalente; y A_1^{\ominus} es un anión monovalente),
5. \underline{n} y \underline{m} son cada uno un número entero por valor de 1 a 4 y
- \underline{r} es 1 ó 2.

10. Cuando $r = 1$, las sales no férricas corresponden a la fórmula $(Z)_m-E-SSO_3M$, en la que los símbolos tienen el mismo significado que se les ha atribuido antes.

15. Objeto del invento son además la solución reveladora para la realización del procedimiento, los concentrados para componer las soluciones reveladoras, el empleo del procedimiento en el revelado de material fotográfico en blanco y negro, de inversión, cromógeno, para rayos X o de blanqueo del color argéntico y asimismo el empleo de la combinación de los componentes a) y b) como aditivo represor del obscurecimiento y de la formación de lodo (lodo argéntico) en las soluciones de revelado fotográfico.

20.

25. En los compuestos mercápticos de la fórmula (1) D es, por ejemplo, un radical alifático saturado o insaturado, eventualmente substituído, con 40 átomos de carbono a lo sumo, preferentemente con 20 átomos de carbono a lo sumo, y en tal caso se hallan en primer término alquileno lineal $(-CH_2)_x-$; $x = 1$ a 40) o ramificado y alquilideno con 10 átomos de carbono a lo sumo.

- Los puentes de alquileo y alquilideno pueden eventualmente estar también interrumpidos por -O-, -SO₂- o bien -NH- o -NR- (R = alquilo de C₁-C₄). Los substituyentes pueden ser, aparte de alquilo (formación de los radicales ramificados), como por ejemplo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono — metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-amilo y radicales isómeros —, carboxilo, carboxialquilo con 1 a 3 átomos de carbono en la porción alquímica, en particular carboximetilo, hidroxilo, mercapto (-SH) y asimismo hidroxil- o mercapto-alquilo, por ejemplo con 1 a 3 átomos de carbono en cada caso (hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo y asimismo los radicales portadores de los grupos mercápticos correspondientes). Si los substituyentes son grupos mercápticos o mercaptoalquílicos, los mercaptanos de la fórmula (1) son dimercaptanos y eventualmente también polimercaptanos.
- 5.
- 10.
- 15.

- Como radicales aralifáticos, eventualmente substituídos, que entran en cuenta para el puente D y que pueden contener igualmente hasta 40 átomos de carbono entran en cuenta particularmente los radicales bencilénicos o feniletilénicos, que pueden estar substituídos en el anillo fenílico con halógeno (flúor, cloro y bromo), hidroxilo, amino (-NH₂), -SO₃H o -SO₂NH₂.
- 20.

- Los radicales cicloalifáticos se derivan en particular de cicloalquilo con 1 a 4 anillos cicloalquílicos y 5 a 10 átomos de carbono, preferentemente
- 25.

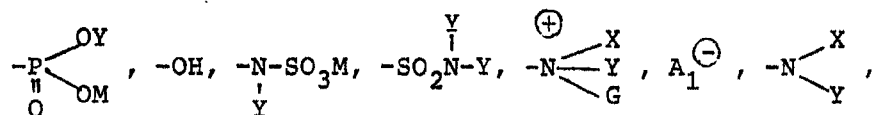
5 ó 6 átomos de carbono. Son ejemplos los radicales de ciclopentilo, ciclohexilo, norbornilo o 1-adamantilo.

5. Los radicales aromáticos son normalmente radicales derivados de un aromático mononuclear o polinuclear, eventualmente substituído, con un total de 40 átomos de carbono a lo sumo, pero en particular del benceno. Se prefiere el fenileno, que como substituyentes puede contener alquilo (por ejemplo, con 1 a 4 átomos de carbono), halógeno (por ejemplo, flúor, cloro o bromo), hidroxilo, amino ($-NH_2$), $-COOH$, $-SO_3H$ o $-SO_2NH_2$, aunque se prefieren alquilo, halógeno y amino.
- 10.

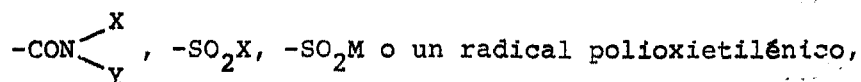
15. Los radicales heterocíclicos, eventualmente substituídos, que entran en cuenta como puente D son normalmente radicales pentagonales o hexagonales, saturados o insaturados, que contienen átomos de nitrógeno, de oxígeno y/o de azufre, como por ejemplo piridilo, pirimidilo, piridacilo, pirazolilo, pirrilo, triacínilo, imidazolilo, los radicales tri- y tetra-zolílicos, los radicales oxa- y tia-zolílicos, furilo o tienilo; y asimismo morfolinilo, imidazolinilo, imidazolidinilo, pirrolidinilo, pirrolidinonilo, tetrahidrofurilo o piperidinilo.
- 20.

25. Estos radicales pueden contener pues 1 a 4 átomos de nitrógeno, un átomo de oxígeno y/o un átomo de azufre. Como ejemplos de sistemas condensados cabe citar los bencimidazoles, las quinoxalinas, los benzoxazoles y los benzotiazoles.

El significado de W en los compuestos mercápticos de la fórmula (1) es $-\text{COOM}$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SSO}_3\text{M}$,




5.



eventualmente sulfonado, con 2 a 20 unidades oxietilénicas. G, X e Y pueden ser, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo sustituido de 1 a 6 átomos


10.


de carbono, en cuyo caso entran en cuenta como sustituyentes hidroxilo, carboxilo o $-\text{SO}_3\text{H}$; Y puede ser

además fenilo, ácido fenilsulfónico (- SO_3H), alquilsulfonilo con 1 a 5 átomos de carbono en la porción

alquílica (CH_3-SO_2- , $\text{C}_2\text{H}_5-\text{SO}_2-$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_2-$, $i-\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_2-$,

15.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2-$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_2-$), fenilsulfonilo (- SO_2-) o

tolilsulfonilo (CH_3 -- SO_2-). G, X e Y junto con

el átomo de nitrógeno pueden además formar también un anillo pentagonal o hexagonal, saturado o insaturado,


por ejemplo un anillo de piridinio. M es un catión

20.

monovalente, en particular el catión de hidrógeno (M^{\oplus}),

o bien un catión de metal alcalino (Na^{\oplus} , K^{\oplus}) o de

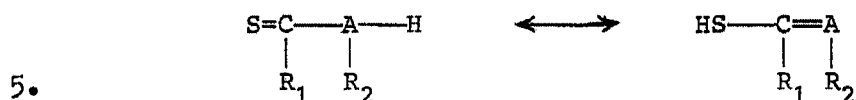
amonio (NH_4^{\oplus}). A_1^{\oplus} significa un anión monovalente,

por ejemplo Br^{\ominus} , Cl^{\ominus} , $\text{CH}_3\text{OSO}_3^{\ominus}$ o CH_3 -- SO_3^{\ominus} .

25.

Los radicales W en los compuestos de la fórmula (1) son grupos hidrosolubilizantes; su número puede llegar hasta 4 ($n = 1$ a 4), aunque los compuestos preferidos contienen 3, 2 o en particular uno solo de los radicales W.

Los compuestos de la fórmula (2) contienen una agrupación C=S tautomerizable y por lo tanto pueden representarse de la manera siguiente:



Para simplificar, en esta descripción se indica siempre la forma tautómera únicamente, sin por ello excluir la otra forma.

10. A es un átomo de nitrógeno ($-\overset{|}{\text{N}}-$), un átomo de carbono ligado por medio de un enlace doble ($=\overset{|}{\text{C}}-$) o la agrupación $-\overset{|}{\text{C}}\text{H}-$.

15. R₂ es hidrógeno, además de alquilo, eventualmente substituído, de 1 a 10 átomos de carbono por ejemplo, y el substituyente, por ejemplo, hidroxilo, amino, alquilo (C₁-C₄), halógeno (flúor, cloro o bromo), -SO₃M o -SO₂NH₂; puede ser también fenilo, eventualmente substituído, en cuyo caso pueden tomarse en consideración como substituyentes alquilo (C₁-C₄), halógeno (flúor, cloro, bromo), hidroxilo, amino, carboxilo, -SO₃H o

20. -SO₂NH₂. R₁ tiene el significado de R₂, excepto el de hidrógeno. Cuando R₁ y R₂ son los radicales de heterociclos pentagonales o hexagonales, saturados o insaturados, portadores de átomos de nitrógeno, de oxígeno y/o de azufre y eventualmente substituídos (substituyentes como para fenilo), pueden hallar también empleo

25.

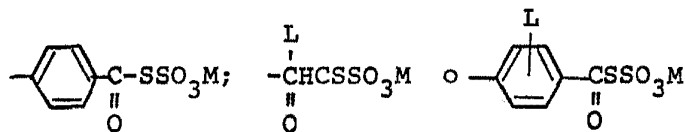
aquí los radicales de heterociclos como los que se mencionan para D. Eventualmente, los radicales R_1 y R_2 juntos pueden constituir la agrupación atómica que todavía falta y que con la agrupación $\begin{array}{c} \text{=C-A-} \\ | \quad | \end{array}$ o

5. $\begin{array}{c} \text{-C=A} \\ | \quad | \end{array}$ forma un anillo heterocíclico tetragonal, pentagonal o hexagonal. En calidad de heteroátomos cabe citar el átomo de nitrógeno, el de oxígeno y/o el de azufre.

10. El significado de E en las sales no férricas de la fórmula (3) es el mismo que para D en los compuestos mercápticos de la fórmula (1), aunque D y E pueden ser iguales o diferentes entre sí. Suplementariamente E puede ser todavía, sin embargo, un puente de la fórmula $\text{-(CH}_2\text{)}_{s-1}\text{CONH(CH}_2\text{)}_{t-1}\text{-}$, donde \underline{s} y \underline{t} son cada uno un número entero por valor de 1 a 3. El significado de Z corresponde al de W, aunque también en este caso los significados de estos símbolos pueden ser iguales o diferentes.
- 15.

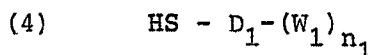
20. El significado de B en las sales no férricas de la fórmula (3) es $\begin{array}{c} \text{-C-} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ o $\begin{array}{c} \text{-CH}_2\text{C-} \\ || \\ \text{O} \end{array}$.

25. La agrupación $\text{-E-B-SSO}_3\text{M-}$ ($r = 2$) puede ser suplementariamente, por ejemplo, acetilo o benzóilo, eventualmente substituídos por alquilo (de $\text{C}_1\text{-C}_3$), de preferencia metilo, o por halógeno, de preferencia cloro; por ejemplo, $\text{-CH}_2\text{-C-SSO}_3\text{M}$ o

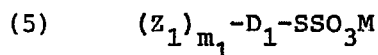


(L = substituyente -alquilo o halógeno).

En el procedimiento de este invento halla empleo preferente una combinación de a) y b) en la que el componente a) es un mercaptano de la fórmula



5. y el componente b) es una sal no férrea de la fórmula



donde

10. D_1 es cada vez un radical alifático, aralifático o aromático con 40 átomos de carbono a lo sumo, eventualmente substituído, o un anillo heterocíclico pentagonal o hexagonal, que contiene 1 a 4 átomos de nitrógeno, un átomo de oxígeno y/o un átomo de azufre y que eventualmente está condensado con un anillo bencénico,

15. W_1 es $-\text{COOM}$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{OH}$ o bien $\text{CON} \begin{matrix} \diagup \text{X} \\ \diagdown \text{Y} \end{matrix}$,

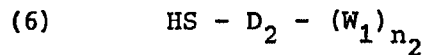
Z_1 es $-\text{COOM}$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SSO}_3\text{M}$, $-\text{OH}$, $-\text{CON} \begin{matrix} \diagup \text{X} \\ \diagdown \text{Y} \end{matrix}$ o bien $-\text{N} \begin{matrix} \diagup \text{X} \\ \diagdown \text{Y} \end{matrix}$,

20. n_1 y m_1 son cada uno un número entero por valor de 1 a 3 y

M , X e Y tienen los significados que se les han asignado antes.

25. Los significados de D_1 en las fórmulas (4) y (5) pueden ser iguales o diferentes entre sí.

Mercaptanos de la fórmula (4) que tienen buena aptitud corresponden a la fórmula



en la que

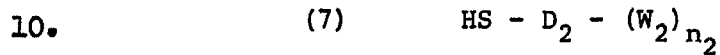
D_2 es un radical alifático o aralifático con 20 átomos de carbono a lo sumo o un radical bencénico, eventualmente substituído,

5.

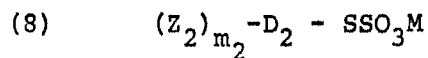
n_2 es 1 ó 2 y

W_1 tiene el mismo significado que antes,

aunque estos mercaptanos corresponden también ventajosamente a la fórmula



y se incluyen en combinación con las sales no férricas de la fórmula



15. donde

D_2 tiene el mismo significado que antes,

W_2 es $-\text{COOH}$ o $-\text{SO}_3\text{M}$,

Z_2 es $-\text{COOM}$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SSO}_3\text{M}$, $-\text{NH}_2$ o $-\text{OH}$,

M es un catión monovalente y

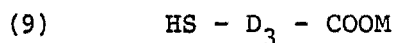
20. n_2 y m_2 son cada uno 1 ó 2.

Los substituyentes en el radical bencénico son, por ejemplo, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno (cloro o bromo), hidroxilo, amino, carboxilo, sulfo ($-\text{SO}_3\text{H}$) o sufonamido ($-\text{SO}_2\text{NH}_2$), aunque de estos substituyentes pueden hallarse presentes uno o varios.

25.

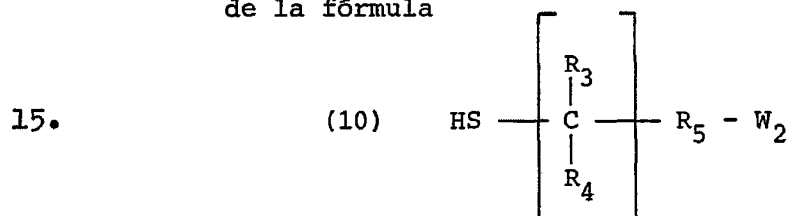
Los significados de D_2 en las fórmulas (7) y (8) pueden ser iguales o diferentes entre sí.

De los mercaptanos de la fórmula (7), siempre que contengan un puente D_2 aromático, se prefieren especialmente los de la fórmula

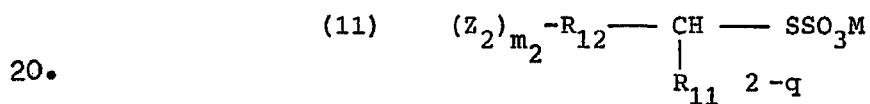


5. D_3 tiene aquí el significado de fenileno, que eventualmente puede estar substituído por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, por halógeno, en particular cloro, o por amino ($-\text{NH}_2$), mientras que M es un catión monovalente, en particular hidrógeno (H^+).

10. Una combinación muy valiosa de los componentes a) y b) que puede usarse en el procedimiento de este invento contiene como componente a) un mercaptano de la fórmula



y como componente b) una sal no férrea de la fórmula

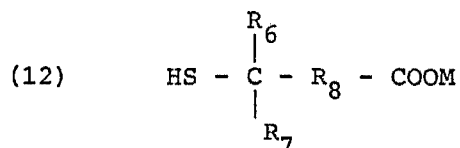


donde

25. R_3 es hidrógeno, alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, carboxilo, carboxialquilo con 1 a 3 átomos de carbono en la porción alquílica, fenilo (eventualmente substituído por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno,

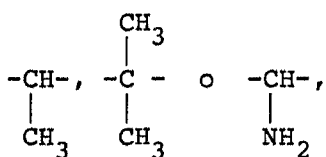
- hidroxilo, amino, $-\text{SO}_3\text{H}$, COOH o $-\text{SO}_2\text{NH}_2$),
furilo, tienilo, pirimidilo, piridilo o
2-bencimidazolilo,
5. R_4 es hidrógeno, alquilo con 1 a 5 átomos
de carbono, hidroxil- y mercapto-alquilo
con 1 a 3 átomos de carbono en cada uno,
fenilo (eventualmente substituído por
alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, haló-
geno, hidroxilo, amino, $-\text{SO}_3\text{H}$ o $-\text{SO}_2\text{NH}_2$)
o bencilo,
10. R_5 es (cuando $p = 1$ ó 2) alquileno o alquil-
lidenó con 6 átomos de carbono a lo sumo
(eventualmente substituído por alquilo
con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo, haló-
geno, hidroxilo, mercapto o amino), feni-
leno (eventualmente substituído por alquilo
con 1 a 4 átomos de carbono, halógeno,
hidroxilo, amino, COOH , $-\text{SO}_3\text{H}$ o $-\text{SO}_2\text{NH}_2$) o
 $\alpha,2-$, $\alpha,3-$ o $\alpha,4$ -bencileno,
15. R_{11} es hidrógeno, alquilo con 1 a 5 átomos de
carbono, carboxialquilo con 1 a 3 átomos
de carbono en la porción alquílica, fenilo
(eventualmente substituído por alquilo con
1 a 4 átomos de carbono, halógeno, hidro-
xilo, amino, $-\text{SO}_3\text{H}$ o $-\text{SO}_2\text{NH}_2$) o bencilo;
o también (cuando $p = 1$) el enlace químico
directo,
- 20.
- 25.

5. R_{12} es (cuando $q = 1$ ó 2) alquileno o alquili-
deno con 6 átomos de carbono a lo sumo
(eventualmente substituído por alquilo con
1 a 4 átomos de carbono, fenilo, halógeno,
hidroxilo o amino), fenileno o aralquileno
(bencileno o feniletileno), eventualmente
substituído por alquilo con 1 a 4 átomos
de carbono, por halógeno, por hidroxilo,
por amino, por COOH-, por $-SO_3H$ o por $-SO_2NH_2$;
10. $-(CH_2)_{s-1}-CONH(CH_2)_{t-1}$; o también (cuando
 $q = 1$) el enlace químico directo; eventual-
mente puede R_{12} ser asimismo acetilo o ben-
zoílo substituídos eventualmente por alquilo
con 1 a 3 átomos de carbono o por halógeno,
15. W_2 es $-COOM$ o $-SO_3M$,
 M es un catión monovalente,
 m_2 , p y q son cada uno 1 ó 2 y
 s y t son cada uno un número entero por valor
de 1 a 3.
20. Mercaptanos de la fórmula (10) especialmente
preferidos corresponden a las fórmulas:

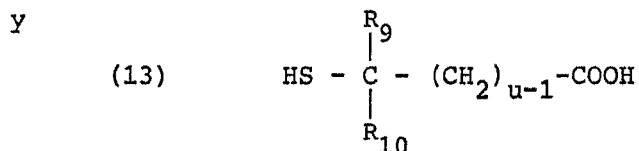


25. en la que

- R_6 es hidrógeno, metilo, etilo o fenilo,
 R_7 es hidrógeno, metilo, fenilo, tolilo o
carboximetilo,
 R_8 es el enlace químico directo, $-(CH_2)_u-$,

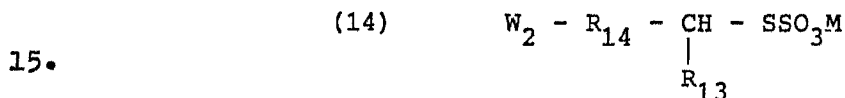


5. M es un catión monovalente y
 u es un número entero por valor de 1 a 3;

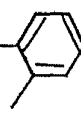


10. en la que
 R₉ y R₁₀ son cada uno hidrógeno, metilo o fenilo y
 u es un número entero por valor de 1 a 3,

mientras que aparecen como sales no férricas especialmente aptas los compuestos de las fórmulas

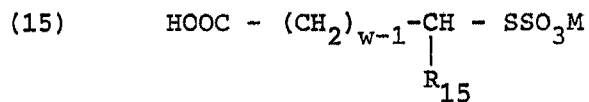


en la que

- R₁₃ es hidrógeno, metilo, etilo, fenilo o carboximetilo,
 20. R₁₄ es el enlace químico directo, $-(\text{CH}_2)_v-$,
 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$, $-\text{CH}(\text{NH}_2)-$ ,
 $-\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CH}_2-$ o $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,

25. W₂ es $-\text{COOH}$ o $-\text{SO}_3\text{M}$,
 M es un catión monovalente y
 v es un número entero por valor de 1 a 6;

y



en la que

5. R_{15} es hidrógeno, metilo o fenilo,
M es un catión monovalente y
w es 1 ó 2.

10. Los compuestos mercápticos y sales no férricas utilizables según este invento son compuestos ya de sí conocidos, que se producen por métodos conocidos. (Véase por ejemplo R. Kerber, Tetr. Letters 1966, página 3007; B. Milligan, J. Swan, Rev. pure and appl. chem. 12, 72 -1972-; H. Distler, Angew. Chem. 79, 520 -1967-).

15. Un procedimiento preferido para la producción de los compuestos de azufre descritos antes, y particularmente de los ácidos β -mercaptocarboxílicos y sus derivados, consiste en introducir en un ácido carboxílico α, β -insaturado o en sus derivados el grupo -SH o -SSO₃M. Como reactivos apropiados entran en consideración, por ejemplo, el sulfuro de hidrógeno, el 20. ácido tioacético, el sulfuro de carbono y sus derivados, la tiourea y los tiosulfatos inorgánicos.

Para la realización de este procedimiento son aptos, por ejemplo, los ácidos insaturados siguientes y sus derivados:

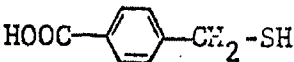
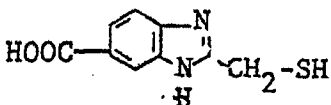
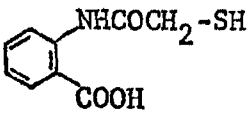
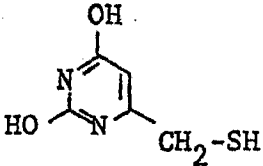
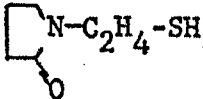
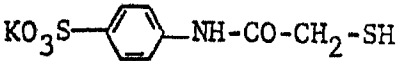
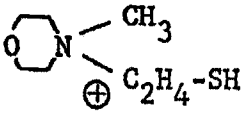
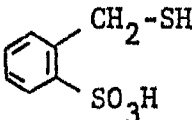
25. ácido acrílico,
ácido metacrílico,
acrilonitrilo,
ácido crotónico,

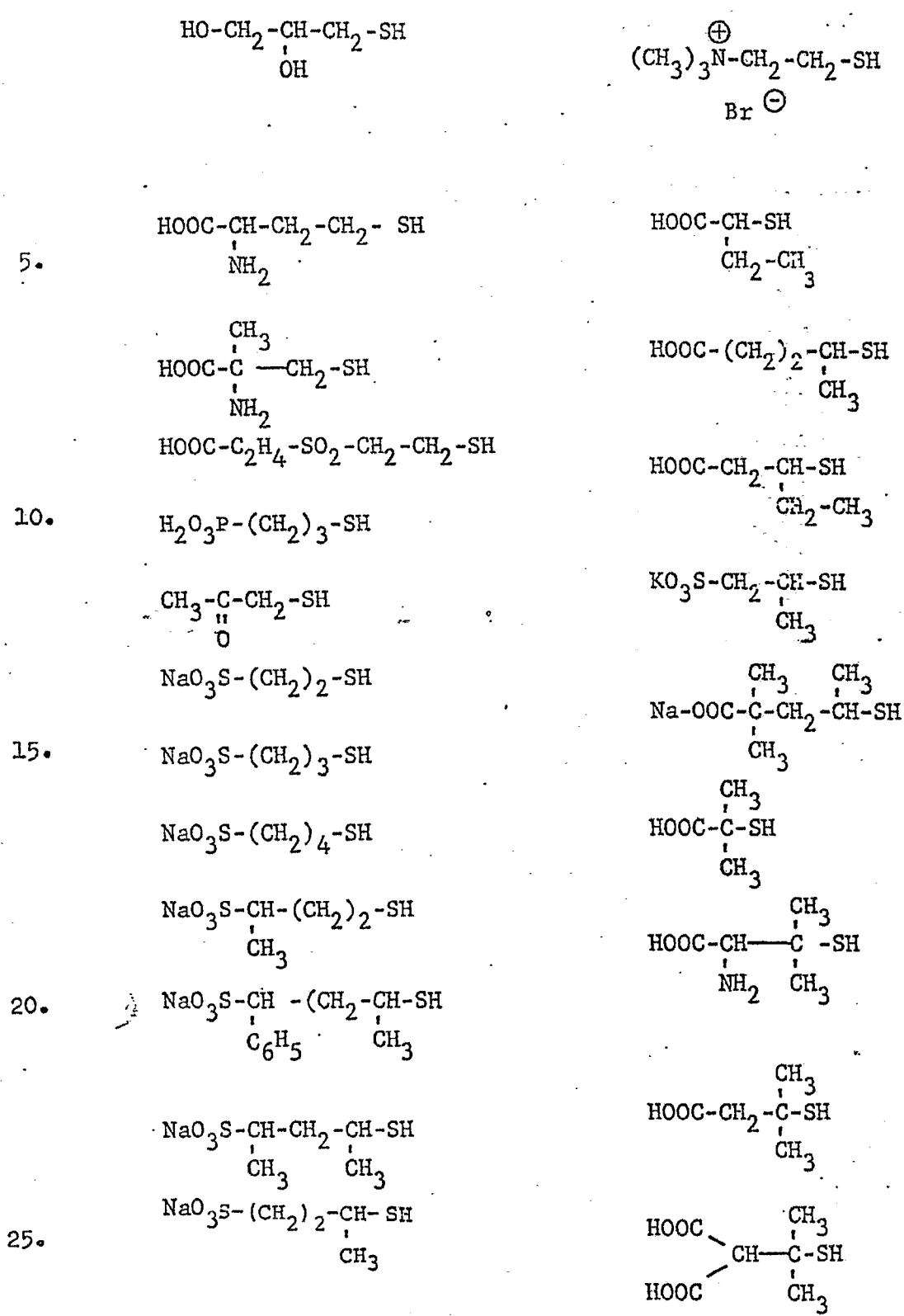
- ácido 2- y 3-penténico,
ácido isopropilidenmalónico,
ácido itacónico,
anhídrido maleico,
5. crotononitrilo,
ácido vinilacético,
ácido citracónico,
éster etílico del ácido propiódico,
ácido mesacónico,
10. ácido alilacético,
ácido 3,3-dimetilacrílico,
ácido tiglínico,
ácido aliltioacético,
ácido trans-aconítico,
15. éster dietílico del ácido glutacónico,
dinitrilo de diácido 2-hexénico,
ácido alilmalónico,
éster dietílico del ácido alilmalónico,
diácido 3-hexénico,
20. ácido 2-hexénico,
ácido 3-ciclohexen-1-carboxílico,
ácido 6-hepténico,
ácido cinámico,
éster metílico del ácido cinámico,
25. éster etílico del ácido cinámico,
ácido α -metilcinámico,
ácido 4-metilcinámico,
ácido 2,3- o 4-metoxicinámico,

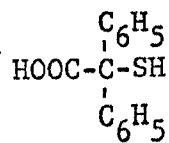
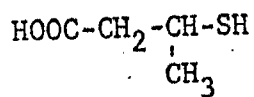
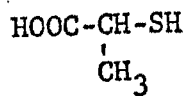
- ácido 4-hidroxicinámico,
ácido 4-clorocinámico,
ácido 4-sulfamoilcinámico,
ácido 3-hidroxi-4-metoxi-cinámico,
5. éster etílico del ácido 4-sulfocinámico,
ácido 2-carboxicinámico,
ácido 3,4-metilendioxicinámico,
ácido 2,3- o 3,4-dimetoxicinámico,
ácido 3-(2'-furyl)-acrílico,
10. ácido 3-(2'-piridil)-acrílico,
ácido 3-(4'-piridil)-acrílico,
ácido 5-norbornen-2-acrílico,
ácido 2-ciclopentil-1-acético,
ácido 5-norbornen-2-carboxílico,
anhídrido biciclo(2,2,2)-octen-(7)-2,3,5,7-tetra-
15. carboxílico,
éster metílico del ácido 2-nonénico,
éster etílico del ácido fenilpropiólico,
éster dietílico del ácido dialilmalónico,
ácido estirilacético,
20. ácido 4-cicloocten-1-carboxílico,
ácido 4-ciclohepten-1-carboxílico y
ácido 4,4'-diaminoestilben-3,3'-dicarboxílico.

Por otra parte, pueden utilizarse también los haluros de ácido de los ácidos aquí mencionados.
25. Asimismo es posible producir sales férricas por sulfonación de los mercaptanos correspondientes. Como se comprende, también pueden emplearse para la producción

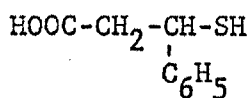
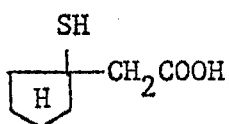
de los compuestos de azufre utilizables según este invento otros agentes de alquilación, en particular oxiheterociclos de 3 a 6 eslabones, como por ejemplo epóxidos, lactonas o sultonas.

5.	Ejemplos de mercaptanos	(Componente a)
	$\text{HOOC-CH}_2\text{-SH}$	
	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$	
	$\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$	$\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$
	$\text{HOOC-CH-CH}_2\text{-SH}$ NH_2	$\text{HS-CH}_2\text{-CH-CH-CH}_2\text{-SH}$ OH CH
10.	$\text{H}_2\text{N-C-CH}_2\text{-SH}$ O	
	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{-NH-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$	
	$\text{HO-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-NH-CO-CH}_2\text{-SH}$ OH	
15.	$\text{HOOC-CH}_2\text{-NH-CO-CH}_2\text{-SH}$	$\text{HOOC-C-CH}_2\text{-SH}$ CH_2 CH_3
		
	$(\text{HO-C}_2\text{H}_4)_2\text{N-C-CH}_2\text{-SH}$ O	
20.	$\text{H}_2\text{N-C}_2\text{H}_4\text{-SH}$	$\text{HOOC-CH-CH}_2\text{-SH}$ CH_2SH
		$\text{KO}_3\text{S-}$ 
	$\text{H}_2\text{N-C-NH-C}_2\text{H}_4\text{-SH}$ O	$\text{HOOC-CH-CH}_2\text{-SH}$ $\text{CH}_2\text{-COOH}$
25.		
	Cl^-	

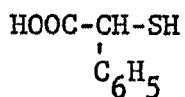
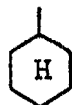




5.

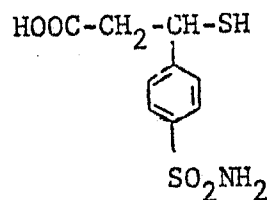
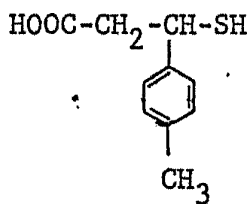
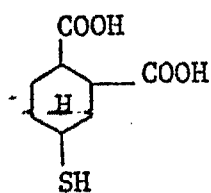


COOH

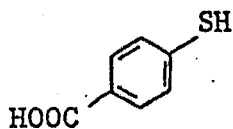
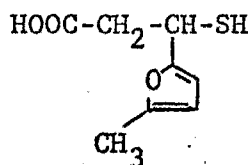
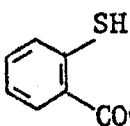


10.

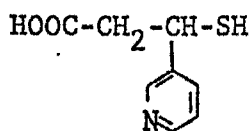
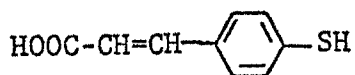
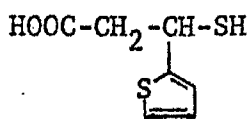
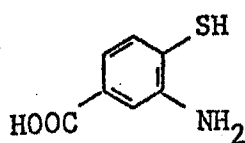
SH



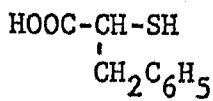
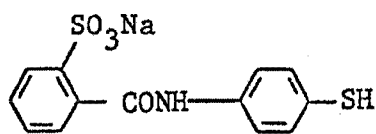
15.

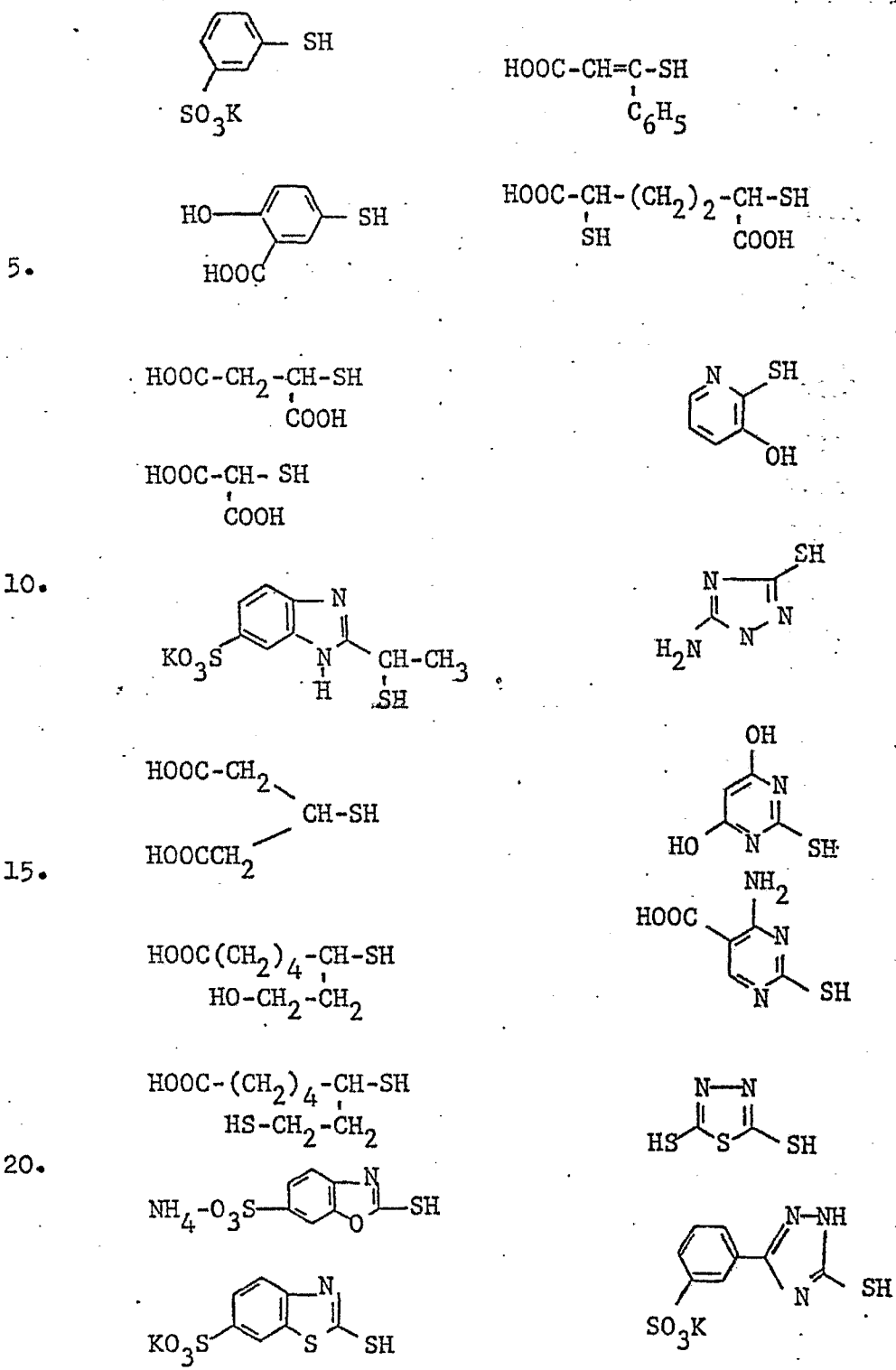


20.

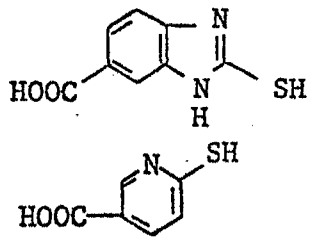


25.

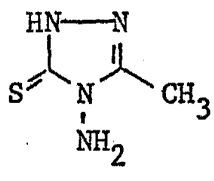




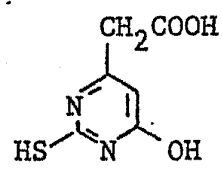
5.



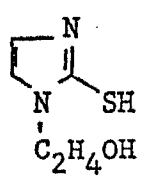
10.



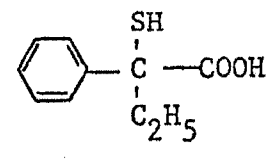
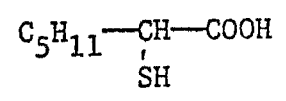
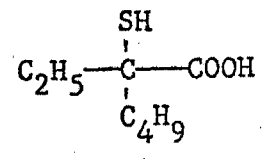
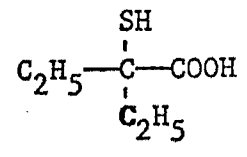
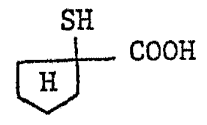
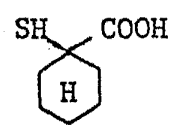
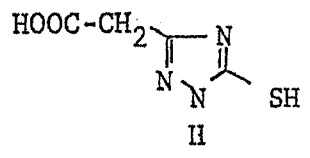
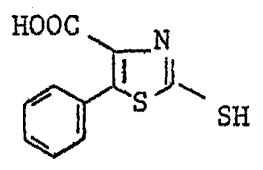
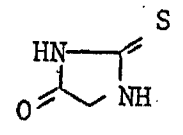
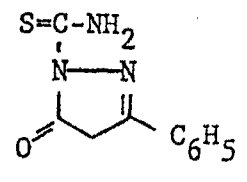
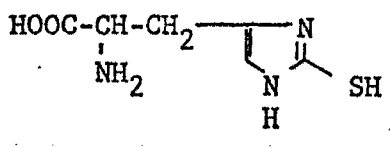
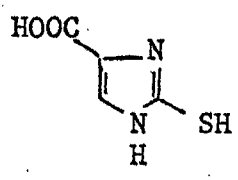
15.

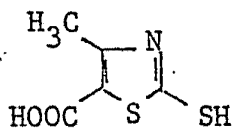


20.



25.

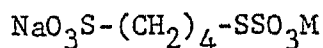
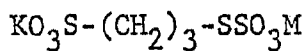
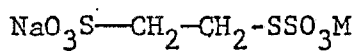




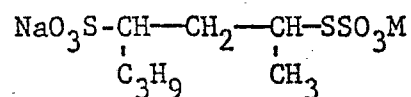
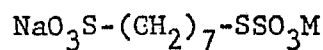
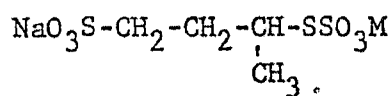
Ejemplos de sales no
férreas

(Componente b)

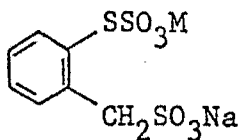
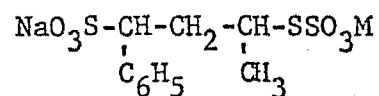
5.



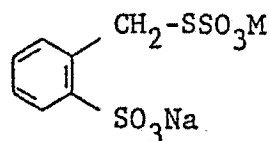
10.

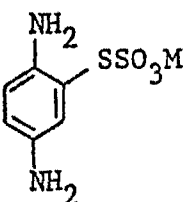
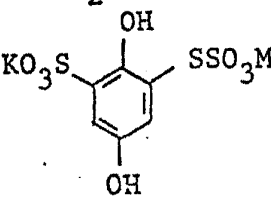
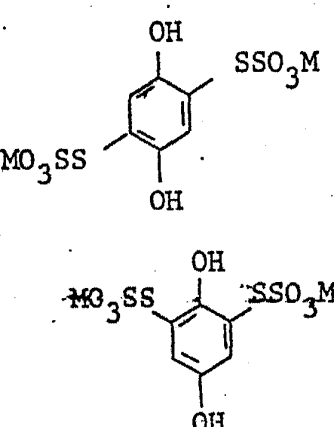
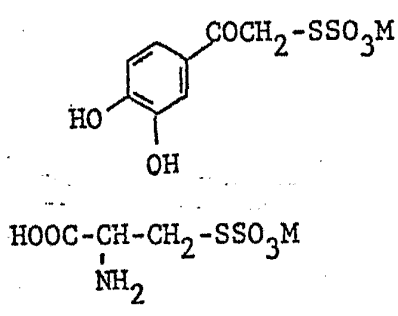
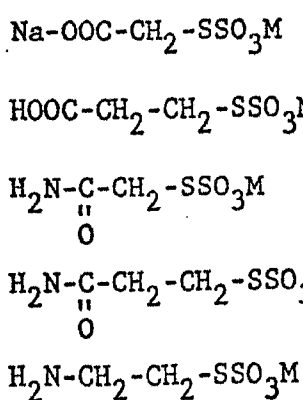


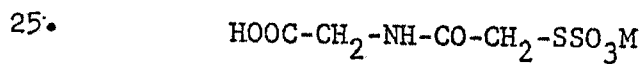
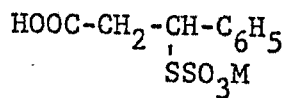
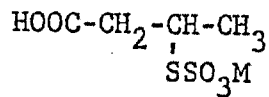
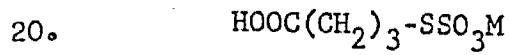
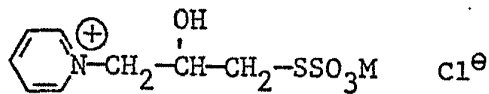
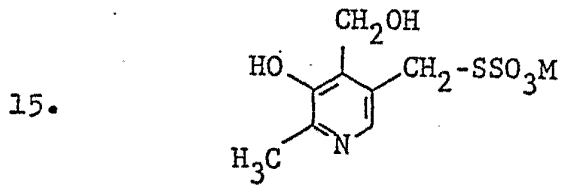
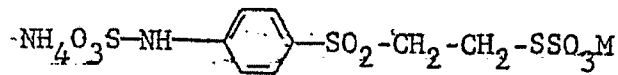
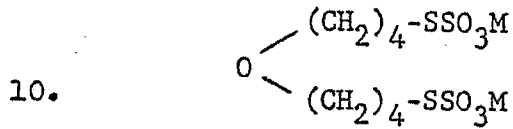
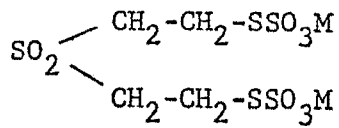
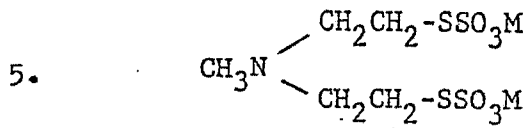
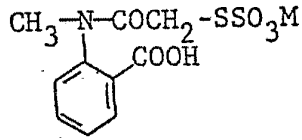
15.

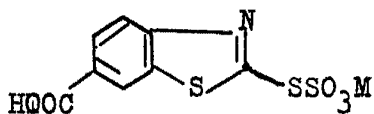


20.

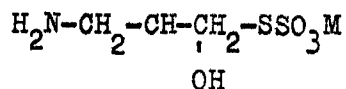
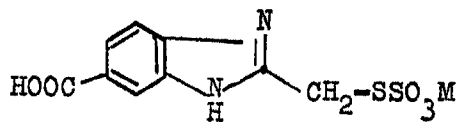


5. 
10. 
15. 
20. 
25. 





5.



10.

M = catión monovalente, de preferencia el catión sódico, potásico o amónico

15.

Las soluciones de revelador utilizables según este invento, de preferencia acuosas, para el revelado de un material fotográfico expuesto según imagen pueden por otra parte presentar las composiciones ya de sí conocidas.

20.

En concepto de compuestos usuales reveladores del haluro de plata contienen, por ejemplo, dihidroxibencenos, aminofenoles, diaminobencenos, pirazolidinonas, reductonas o derivados de hidroxilamina.

25.

En calidad de disolventes del haluro de plata solubles en agua habituales entran en cuenta, por ejemplo, tioéteres o tioamidas, sales del ácido rodanhídrico, sales del ácido sulfuroso (sulfitos) en concentración alta y, de preferencia, sales del ácido tiosulfúrico (tiosulfatos). Los sulfitos pueden normalmente incluirse, por ejemplo, en cantidad de más de 20 g por litro y eventualmente en cantidades aún me-

nores, como por ejemplo 10 a 20 g por litro; y los rodaniuros y tiosulfatos, en concentración de 0,1 a 200 g por litro, en las preparaciones acuosas.

5. La concentración del tiosulfato, para el uso en baño único, es con ventaja de 10 a 200 g por litro; y para el revelado con máscara de material de blanqueo del color argéntico, de 0,1 a 10 g por litro. En tal caso son aptos como compuestos de azufre sobre todo los de las fórmulas (9) a (15). Los compuestos de azufre pueden también emplearse en preparaciones de revelador para materiales de inversión, cromógenos, para rayos X o de película en blanco y negro.
- 10.

- Los componentes a) y b) se añaden a la preparación acuosa de revelador preferentemente en cantidades de 0,01 a 1 g por litro y respectivamente de 0,1 a 10 g por litro.
- 15.

Las soluciones de revelador apropiadas contienen pues, por ejemplo:

20. 0,1 a 20 g por litro del compuesto revelador del haluro de plata,
0,1 a 200 g por litro de disolvente del haluro de plata y
0,05 a 10 g por litro de la combinación de los componentes a) y b),
siendo la relación molar de a):b) de 5:1 a 1:100 y preferentemente de 1:1 a 1:20.
- 25.

5. En la confección de las preparaciones acuosas de revelador conformes a este invento, la adición de la combinación de a) y b) algún tiempo antes del uso de la solución reveladora se demuestra favorable. La relación cuantitativa de sales no férricas a compuestos mercápticos puede variarse dentro del cuadro que se ha indicado.

10. Las soluciones reveladoras pueden prepararse, por ejemplo, a partir de un solo concentrado, o de concentrados que se hallen separados entre sí, del compuesto revelador del haluro de plata, el disolvente del haluro de plata y la combinación de los componentes a) y b), así como eventualmente otros componentes más, por dilución con agua, eventualmente en mezcla con disolventes orgánicos.

15. Los concentrados pueden hallarse en forma líquida o pastosa y eventualmente también en forma sólida y pueden contener, por ejemplo, de 2 a 25 veces la cantidad que de los componentes individuales existe por litro de concentrado en las soluciones reveladoras listas para el uso.

20. Una aplicación sumamente valiosa del procedimiento aquí desvelado consiste en revelar con una preparación reveladora de la composición que se ha indicado material de blanqueo del color argéntico que presente una estructura estratiforme apropiada para la atenuación de densidades cromáticas secundarias indeseadas.

25.

- Esto atañe de preferencia al procedimiento para producir imágenes positivas de color, substractivas y enmascaradas, por el método del blanqueo del color argéntico, mediante exposición, revelado de la
5. plata, blanqueo del color, blanqueo de la plata y fijación y con el uso de un material fotográfico que en dos capas, por lo menos, contenga un colorante blanqueable según la imagen y cuyo máximo de absorción corresponda a cada uno de los tres colores fundamentales
10. rojo, verde y azul, estando subordinada a cada colorante una capa de emulsión de haluro de plata sensible dentro de un campo determinado del espectro y estando subordinada en este material al colorante cuya densidad cromática secundaria indeseada ha de ser compensada
15. una capa de emulsión de haluro de plata constituida, por lo menos parcialmente, por yoduro de plata, mientras en otra capa se hallan a lo menos un segundo colorante, cuya densidad cromática principal corresponde a una densidad cromática secundaria que se ha de compensar del primer colorante, y una emulsión de haluro de
20. plata desprovista de iones de yoduro, y otra capa, contigua a la que contiene el segundo colorante, presenta gérmenes coloidales capacitados para precipitar de los complejos argénticos solubles plata metálica, además
25. de que entre la capa que contiene los gérmenes y la capa del colorante cuya densidad cromática secundaria ha de ser compensada se halla una capa separadora y el baño de revelado de la plata con que ha de ser tratado

el material después de efectuada la exposición contiene un ligando capaz de crear complejos argénticos solubles en agua y difundibles, así como una combinación de los compuestos de las fórmulas (1) o respectivamente (2) y (3). Particularmente entran en cuenta combinaciones de compuestos de las fórmulas (13) y (15).

5.

Las mezclas de compuestos mercápticos y sales no férricas que cabe emplear según este invento se distinguen, entre otros aspectos, por impedir durante un tiempo asombrosamente largo la precipitación de plata en las soluciones de revelador. Al contrario de los antiespumantes utilizados hasta ahora, las mezclas de a) y b) utilizadas de acuerdo con este invento son prácticamente inactivas en los demás aspectos fotográficos y resultan muy estables en las condiciones usuales, lo cual es ventajoso en particular para el trabajo continuo con los reveladores que se han descrito.

10.

15.

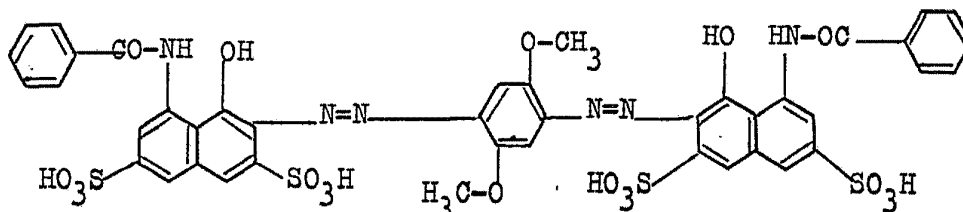
En los ejemplos que siguen, las partes y los porcentajes se expresan con referencia al peso.

20.

Ejemplo 1

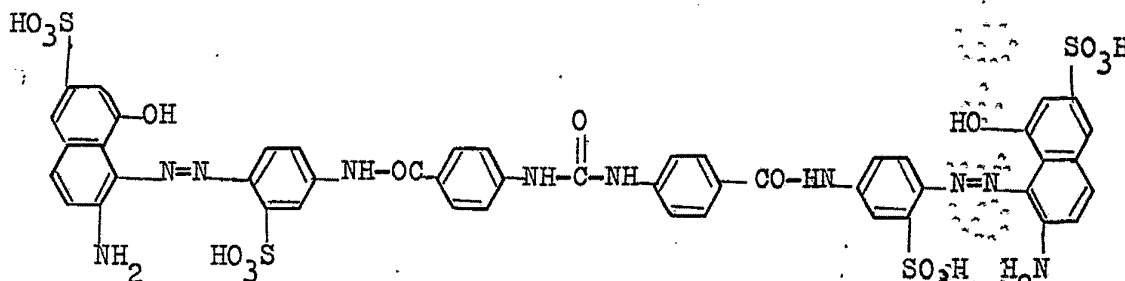
Sobre un soporte pigmentado de acetato de celulosa se compone un material fotográfico para el método del blanqueo del color argéntico, con el colorante de imagen verdiazul de la fórmula

25.



(101)

5. en la capa más baja, sensibilizada para el rojo; el colorante púrpura de la fórmula

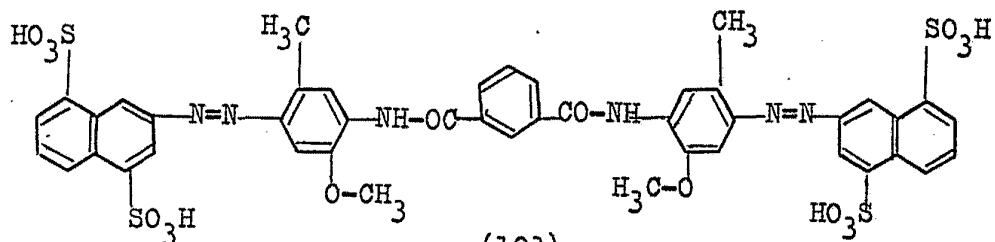


10.

(102)

en una capa situada encima, sensibilizada para el verde; y el colorante amarillo de la fórmula

15.



(103)

en una capa sensible al azul, situada sobre la capa púrpura.

El material fotográfico empleado está estructurado de la manera siguiente (véase las declaraciones de patente alemana 2 036 918, 2 132 836 y 2 547 720):

-
- Capa protectora de gelatina
-
- Emulsión de AgBr, sin yoduro, sensible al azul
-
5. Colorante amarillo (103) + Emulsión de AgBr, sin yoduro, sensible al amarillo
-
- Filtro amarillo: Hidrosol de Ag amarillo (40 mg/m²)
-
- Emulsión de AgBr/AgJ, sensible al verde
-
10. Colorante púrpura (102) + Emulsión de AgBr/AgJ, sensible al verde
-
- Capa intermedia (gelatina)
-
15. Colorante verdiazul (101) + Emulsión de AgBr/AgJ, sensible al rojo
-
- Emulsión de AgBr/AgJ, sensible al rojo
-
- Soporte de triacetato de celulosa, blanco opaco
-
20. Capa dorsal de gelatina
-

La estructura estratiforme hace posible la corrección de las densidades cromáticas secundarias, azules, del colorante verdiazul y del púrpura por blan-

queo suplementario del colorante de imagen amarillo en dependencia del blanqueo de los dos otros colorantes de imagen (la capa sensible al azul con colorante amarillo, con emulsión exenta de yoduro; las demás capas de color, con emulsión provista de yoduro). La capa portadora de gérmenes está contigua a la capa de colorante amarillo. Contiene suplementariamente un colorante amarillo filtrante de la luz y está separada de la capa púrpura por una capa de emulsión incolora (capa de emulsión sensible al verde, portadora de AgJ, y al mismo tiempo capa separadora).

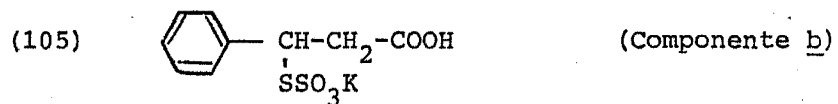
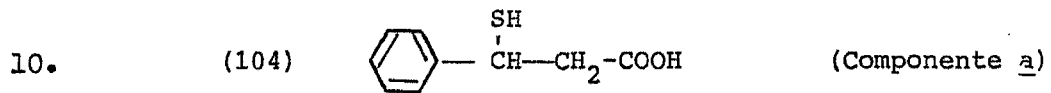
Las capas de emulsión portadoras de yoduro contienen cristales con 2,6 moles % de yoduro de plata y 97,4 moles % de bromuro de plata. Los colorantes de imagen se emplean en concentración tal que su densidad de remisión sea de 2,0 para cada uno; el contenido total de plata de las capas, de 22 micras de espesor, es de 2,0 g/m².

Se copia en un aparato para ampliaciones una diapositiva en color sobre este material. El material expuesto se elabora con la formulación que sigue (patente francesa 2 247 755). La temperatura empleada para el tratamiento es de 30° C.

1. Baño de revelado de la plata 3 minutos

Acido etilendiaminotetraacético,		
sal tetrasódica	2	g/litro
Hidróxido potásico al 85 %	30	g/litro
Acido bórico	16	g/litro

	Metabisulfito potásico	26 g/litro
	1-fenil-3-pirazolidinona	0,35 g/litro
	Hidroquinona	5 g/litro
	Benzotriazol	0,8 g/litro
5.	Bromuro potásico	2 g/litro
	Tiosulfato sódico, anhidro	0,8 g/litro
	Compuesto de la fórmula (104)	0,5 g/litro
	Compuesto de la fórmula (105)	0,85 g/litro



2. Lavado 1 minuto

15. 3. Baño de blanqueo 5 minutos

	Acido sulfamínico	100 g/litro
	Sodio m-nitrobencensulfónico	10 g/litro
	1-tioglicerina	1 cc/litro
	Yoduro potásico	6 g/litro
20.	2,3,6-trimetilquinoxalina	2 g/litro

4. Lavado 1 minuto

5. Baño de fijación 4 minutos

	Tiosulfato amónico	250 g/litro
25.	Metabisulfito potásico	50 g/litro
	Hidróxido sódico al 85 %	20 g/litro

6. Lavado 6 minutos

Tiempo total de tratamiento 20 minutos.

5. La copia directa obtenida de la diapositiva después del secamiento se distingue por la reproducción fiel de las tonalidades y por una reproducción no adulterada de los colores.

10. Por la adición de los dos compuestos de la fórmula (104) y de la fórmula (105), el revelador es utilizable durante mucho tiempo. Aun después de la elaboración de varias ampliaciones de color, la solución se mantiene límpida, es decir, exenta de la precipitación de plata metálica.

15. Si al revelador se añade únicamente el compuesto de la fórmula (104), la solución se mantiene también por mucho tiempo límpida, pero las propiedades del revelador quedan alteradas: en el material de copia de color revelado la gradación del amarillo es demasiado plana en las sombras; el equilibrio de la gradación está perturbado. Las copias de color tratadas con este revelador presentan tonos amarillos menos saturados. Además,

20. las partes más oscuras de la imagen aparecen azuladas.

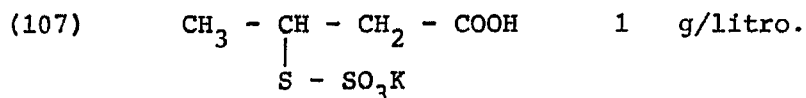
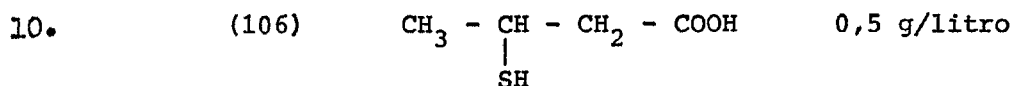
Si el revelador contiene únicamente el compuesto de la fórmula (105), la solución cambia de color al poco tiempo de usarla y se precipita plata metálica.

En lugar de la combinación de los compuestos de las fórmulas (104) y (105) pueden utilizarse también otras combinaciones de mercaptanos y sales no férricas de las tablas que se han expuesto antes.

5.

Ejemplo 2

Se trata como en el Ejemplo 1 material para el método del blanqueo del color argéntico, pero en el baño de revelado de la plata se emplean los compuestos de las fórmulas



15. El tiempo de revelado es de 2 minutos para una temperatura de 30° C. Después del secamiento se obtienen copias directas de buena calidad de imagen. Aun con empleo repetido del revelador (en total, 0,1 m² de material por litro de solución) no se comprueba ninguna alteración de la calidad de imagen ni turbiedad de la solución.

20.

Ejemplo 3

Se prepara un revelador para blanco y negro de la composición siguiente:

	Carbonato potásico	30 g
	Sulfito sódico	100 g
	Bromuro potásico	3 g
	Hidroquinona	40 g
5.	Acido etilendiamino-tetraacético	
	(sal disódica)	1,5 g
	Hidróxido potásico	17 g
	Agua	hasta 1 litro,

Se reparte la solución en dos porciones,

10. A y B, de 500 cc cada una.

A la porción A se añaden

0,5 g del compuesto de la fórmula (104).

A la porción B se añaden

0,5 g de ácido 2-aminoetan-tiolsulfónico y

15. 0,5 g del compuesto de la fórmula (104).

Con estas soluciones se revelan películas en blanco y negro para cámara fotográfica. La porción A se mantiene límpida cierto tiempo, pero luego se advierten turbiedades de lodo argéntico. Las propiedades reveladoras de esta solución se alteran del modo que

20. se ha indicado en el Ejemplo 1.

La porción B, en cambio, se mantiene límpida y conserva sus buenas propiedades reveladoras aun después de uso prolongado.

25.

Ejemplo 4

Un revelador para blanco y negro de la composición siguiente:

	Sulfato de 4-metilaminofenol	2	g
	Hidroquinona	5	g
	Sulfito sódico (anhidro)	100	g
	Bórax	3	g
5.	Agua	hasta	1 litro

se mezcla con

0,5 g del compuesto de la fórmula (104) y
0,85 g del compuesto de la fórmula (105).

10. Con esta solución se revelan en un tanque a 20° C y durante 6 minutos en cada caso películas en blanco y negro para cámara fotográfica. Después del revelado de un total de 10 películas del formato 135 con 36 fotos cada una, la solución empieza a agotarse y debe ser regenerada o reemplazada por solución fresca.
15. Al contrario de una solución reveladora que se haya preparado sin añadirle los compuestos de las fórmulas (104) y (105), no se advierte todavía en este momento ningún indicio de que haya de formarse lodo argéntico.

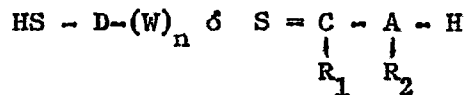
N O T A

20. Describo el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

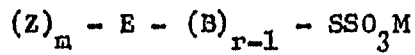
1. Procedimiento para impedir el obscurecimiento y la formación de lodo en las soluciones para el

revelado fotográfico, del tipo que contienen un compuesto revelador de haluro de plata, un disolvente soluble en agua del haluro de plata y compuestos de azufre orgánico, caracterizado porque esencialmente consiste en tratar el material fotográfico expuesto a imagen en un baño que, conjuntamente con los materiales usuales de revelado, contiene proporciones preferentemente comprendido entre 0,01 y 1 g/litro de un compuesto tiólico orgánico o tiónico orgánico tautomerizable y 0,1 a 10 g/litro de una sal no férrea que contiene grupos hidrosolubilizantes en presencia de 0,1 a 200g/litro de un disolvente del haluro de plata, seleccionado entre un sulfito preferentemente a concentración superior a 20g/litro y/o rodanuros solubles o tiosulfatos a concentración de 0,1 a 200 g/litro, manteniéndose una relación molar entre el compuesto tiólico o tiónico y la sal no férrea de 5:1 a 1:100 y preferentemente 1:1 a 1:20, verificándose la combinación de estos dos componentes con el resto de la solución reveladora de preferencia un tiempo antes del tratamiento sobre el material fotográfico.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque para su realización se elige en calidad de compuesto tiólico orgánico o tiónico orgánico tautomerizable, participante en la solución reveladora del material fotográfico, un compuesto de las fórmula



y en calidad de sal no férrea, componente para el citado tratamiento de revelado, una sal no férrea de la fórmula

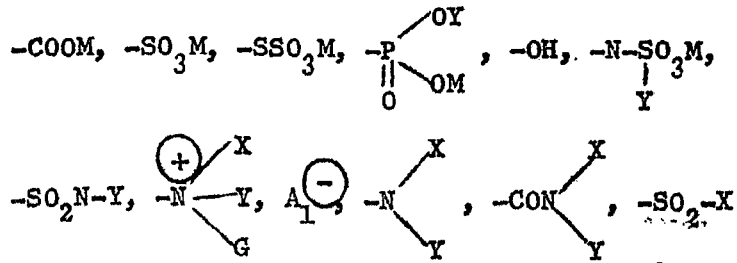


5

donde

- 10
- A es un átomo de nitrógeno, un átomo de carbono ligado por medio de un enlace doble (=C-) o -CH,
- 15
- B es $\begin{array}{c} | \\ -C- \\ | \\ O \end{array}$ o $\begin{array}{c} | \\ -CH_2C- \\ | \\ O \end{array}$,
- 20
- R₂ es hidrógeno, alquilo (eventualmente sustituido), fenilo (eventualmente sustituido) o un radical heterocíclico pentagonal o hexagonal, saturado o insaturado, portador de átomos de nitrógeno, de oxígeno y/o de azufre y eventualmente sustituido y
- 25
- R₁ tiene el significado de R₂, excepto el de hidrógeno, o bien
- R₁ y R₂ forman, junto con los átomos a que están unidos, un anillo heterocíclico tetragonal, pentagonal o hexagonal,
- D y E son cada uno un radical, eventualmente sustituido, alifático, aralifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico,
- W y Z son cada uno un radical de las fórmulas
-
-

5



10

15

- $-\text{SO}_2\text{M}$ o un radical polioxietilénico, eventualmente sulfonado, con 2 a 20 unidades oxietilénicas (G, X e Y son aquí cada uno hidrógeno o alquilo de 1 a 6 átomos de carbono substituido por hidróxilo, por carboxilo o por $-\text{SO H}$; Y es además fenilo, ácido fenilsulfónico, alquilsulfonilo con 1 a 5 átomos de carbono, fenilsulfonilo o toilsulfonilo; A_1^- es un anión monovalente; y M es un catión monovalente),

n y m son cada uno un número entero por valor de 1 a 4 y
r es 1 ó 2.

20

3.- Procedimiento para impedir el oscurecimiento y la formación de lodo en las soluciones para/^{el} revelado fotográfico

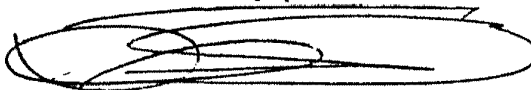
según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 47 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 30 Marzo 1979

P.a.

JAIME ISERN CUYAS

P. P.



mc.