



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 224 757**

② Número de solicitud: 009802169

⑤ Int. Cl.7: **G03C 1/08**
G03C 5/30

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

② Fecha de presentación: **13.10.1998**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **01.03.2005**

Fecha de la concesión: **10.11.2005**

⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **16.12.2005**

⑤ Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.12.2005

⑦ Titular/es: **Luis Casademunt Garre**
Trullols, 2-bajos
08035 Barcelona, ES
José Ney Milá Espinosa

⑦ Inventor/es: **Casademunt Garre, Luis y**
Mila Espinosa, José Ney

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Revelador fotográfico para el avance de la sensibilidad efectiva en películas con emulsión de blanco y negro.**

⑤ Resumen:

Revelador fotográfico para el avance de la sensibilidad efectiva en películas con emulsión de blanco y negro.

Es un revelador fotográfico para películas con haluros de plata sensibles a la luz con emulsiones para blanco y negro capaz de aumentar su sensibilidad efectiva (descrito en ASA) entre un 300% y un 400% a partir de la sensibilidad nominal de éstas, dependiendo de la temperatura del color de las escenas a fotografiar.

Los resultados se han calibrado por el Sistema de Zonas, basado en la traducción a grises de los colores de cualquier escena iluminada, y evaluadas densitométricamente obteniendo densidades de 0,3 (sobre base + velo) en zona III y de 1,2 para la zona VIII.

El revelador objeto de la invención consigue sus resultados en el campo de la fotografía de laboratorio, particularmente en el revelado de las películas fotográficas. Asimismo permite aumentar la velocidad de obturación o reducir el diafragma en las tomas de fotografías, si fuese de interés, sin perjuicio en la calidad final de la imagen en el negativo.

Los componentes de las diferentes estructuras del revelador objeto de la invención son: Uno o dos agentes antioxidantes (Sulfito de sodio anhidro, y/o Borato de sodio (bórax)); uno o dos agentes aceleradores (Carbonato de sodio anhidro, y/o Hidróxido de sodio, y/o Carbonato de potasio, y/o Hidróxido de potasio); uno o dos agentes reveladores (Sulfato de pmetilaminofenol (Metol), y/o Hidroquinona, y/o Fenidona (1-Fenil-3-Pirazolidona)); uno o dos agentes antivelo (Tiosulfato de pentaagua sodio, y/o N-acetil p-aminofenol (Paracetamol))

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

ES 2 224 757 B1

DESCRIPCIÓN

Revelador fotográfico para el avance de la sensibilidad efectiva en películas con emulsión de blanco y negro.

5 Es un revelador fotográfico para películas con haluros de plata sensibles a la luz con emulsiones para blanco y negro capaz de aumentar su sensibilidad efectiva (descrito en ASA) entre un 300% y un 400% a partir de la sensibilidad nominal de éstas, dependiendo de la temperatura del color de las escenas a fotografiar.

10 Los resultados se han calibrado por el Sistema de Zonas, basado en la traducción a grises de los colores de cualquier escena iluminada, y evaluadas densitométricamente obteniendo densidades de 0,3 (sobre base + velo) en zona III y de 1,2 para la zona VIII.

15 El revelador objeto de la invención consigue sus resultados en el campo de la fotografía de laboratorio, particularmente en el revelado de las películas fotográficas. Asimismo permite aumentar la velocidad de obturación o reducir el diafragma en las tomas de fotografías, si fuese de interés, sin perjuicio en la calidad final de la imagen en el negativo.

Referencia al estado de la técnica

20 Generalmente las películas actuales cubren gran parte de las necesidades que presentan los fotógrafos profesionales, no obstante hay temas donde la iluminación es insuficiente dejando poco margen para la solución de la toma.

25 Teniendo en cuenta estas circunstancias y que la utilización del flash puede romper la naturaleza de la escena, o cuando no es usado por otros motivos, se han creado soluciones alternativas como el revelado forzado con películas subexpuestas, pero con resultados deficientes como el aumento del contraste, del grano, del velo y sobre todo la falta de detalles en las altas y bajas luces.

30 El lanzamiento de películas con la nueva tecnología de grano T en conjunto con su revelador especial disminuye las deficiencias de los procesos de forzado. Las películas super rápidas como la TMAX P3200 (800 ASA) de Kodak y NEOPAN 1600 ASA y 800 ASA de Fuji, están creadas específicamente para los temas con deficiencias de luz, pero aún el margen técnico de posibilidades no es óptimo.

35 De acuerdo con la práctica habitual, se agrupan las películas en lentas (25 ASA), medianamente lentas (100 y 125 ASA), rápidas (400 ASA) y super rápidas (800 y 1600 ASA). Como nota aclaratoria podemos señalar que no todos los reveladores logran que la sensibilidad efectiva (la que realmente posee la película) se iguale a la sensibilidad nominal (la que afirma el fabricante), obteniéndose con algunos de ellos una sensible reducción de ésta, por ejemplo, de una sensibilidad nominal de 400 ASA logran 320 ASA como efectiva y, por lo que podemos asegurar, a partir de nuestras investigaciones y experimentos comparativos, que la sensibilidad efectiva de las películas depende de la tecnología de su emulsión, la temperatura colorimétrica de la luz de la escena y el revelador utilizado en el proceso químico.

40 En general las películas de blanco y negro son menos sensibles en escenas iluminadas por bombillas de tungsteno, lo cual puede requerir una corrección de aproximadamente un paso en referencia a la velocidad de obturación o diafragma de exposición.

45 La fórmula objeto de invención ha sido diseñada para lograr el aumento de la sensibilidad efectiva de las películas entre un 200% y un 400% de su nominal, dependiendo este porcentaje de la temperatura del color de la escena, o sea si la luz es como la del sol, flash, o fluorescente será de un 400% o en bombillas de tungsteno un 200%.

50 En todos los ejemplos la calibración de las películas se ha realizado por el Sistema de Zonas diseñado por Ansel Adams, publicado en muy diversas ocasiones y basado en la separación por zonas, de la I a la IX, la traducción a grises de los colores de cualquier escena iluminada. Exponiendo la película con medición de la luz de zona V y evaluados sus resultados por técnicas densitométricas, obteniéndose densidades aproximadas de 0,3 sobre base + velo en zona III y de 1,2 para la zona VIII.

55 De acuerdo a estas experiencias vemos como una película medianamente lenta puede utilizarse como rápida, sin pérdidas, al contrario con ventajas de granulosidad, definición y un mayor grado de reproducción en comparación con las películas rápidas. Asimismo las ventajas que brindan las películas rápidas usándose como super rápidas cuando se trata de aumento de la sensibilidad efectiva.

60 Observando estos resultados, el revelador para el A.S.E. (Avance de la Sensibilidad Efectiva), objeto de la invención, crea un margen mayor al abanico de posibilidades técnicas para solucionar los temas con deficiencias de luz.

65 Nuestras experiencias con respecto a la investigación de las fórmulas químicas para realizar el aumento de la sensibilidad efectiva nos han aportado dos estructuras diferentes para lograr los mismos resultados en todas las películas del mercado, es decir, dividiendo en dos grupos las películas, uno para cada revelador, creando un sistema único de tiempos de revelado.

ES 2 224 757 B1

Experiencias prácticas (selección)

a) La película PLUS-X 125 ASA (nominal) de Kodak, procesada con el revelador objeto de la invención tendría una sensibilidad efectiva de hasta 400 ASA de acuerdo con el Sistema de Zonas sin pérdida de detalles en las bajas luces (zonas I, II y III) y sin aumento del contraste, del grano y del velo. Permite además la posibilidad de revelado forzado desde 400 hasta 1600 ASA obteniendo óptimos resultados.

b) La película HP5 400 ASA (nominal) de Ilford, tendría una sensibilidad efectiva de hasta 1600 ASA con características similares a lo descrito en el inciso a) y con posibilidades del revelado forzado desde 1600 hasta 6400 ASA con muy buenos resultados.

Las características específicas de cada reactivo al que se hace referencia a continuación se describen más adelante en la sección "Análisis de los componentes".

Los porcentajes (%) que se señalan corresponden al del peso del reactivo o reactivos en relación al peso total en seco de los agentes químicos involucrados.

El margen de estos porcentajes debe tenerse en cuenta porque éstos dependen de la pureza y nivel de conservación que presentan los reactivos.

Revelador para el avance de la sensibilidad efectiva (primera estructura)

En especial para revelar las películas: Kodak TMAX 100, TMAX 400, TMAX P3200, PLUS X, Agfa 100, Ilford FP4, Delta 100, Fuji 100, Fuji 1600.

Las características específicas de cada reactivo al que se hace referencia a continuación se describen más adelante en la sección "Análisis de los componentes".

Los porcentajes (%) que se señalan corresponden al del peso del reactivo o reactivos en relación al peso total en seco de los agentes químicos involucrados.

El margen de estos porcentajes debe tenerse en cuenta porque éstos dependen de la pureza y nivel de conservación que presentan los reactivos.

I) Uno o dos agentes antioxidantes entre el 20% y el 75% con un margen preferente entre el 25% y el 70% y especialmente entre el 57% y 65%.

II) Uno o dos agentes aceleradores entre el 1% y el 35% con un margen preferente entre el 5% y el 30% y especialmente entre el 10% y el 20%.

III) Uno o dos agentes reveladores entre el 1% y el 40% con un margen preferente entre el 5% y el 25% y especialmente entre el 10% y el 20%.

IV) Uno o dos agentes antivelo entre el 3% y el 45% con un margen preferente entre el 3% y el 35% y especialmente entre el 4% y el 10%.

En la Tabla nº 1 (a continuación) se exponen los pesos y porcentajes detalladamente para la elaboración de un litro (1.000 cc.) en la mayor concentración posible del revelador objeto de la invención en su primera estructura y, según lo descrito anteriormente en "especialmente" de los incisos I, II, III y IV.

TABLA Nº 1

C O M P O N E N T E S	PESO	%	SUBTOTALES	
I) Na ₂ SO ₃ Sulfito de Sodio anhidro	140 gr.	62%	140 gr.	62%
II) a) Na ₂ CO ₃ Carbonato de Sodio	8 gr.	3,5%	32 gr.	14,1%
b) NaOH Hidróxido de Sodio	24 gr.	10,6%		
III) a) C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₆ S Sulfato de pmetilaminofenol (Metol)	40 gr.	17,7%	44 gr.	19,5%
b) Hidroquinona	4 gr.	1,8%		
IV) Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O Tiosulfato de pentaagua Sodio	10 gr.	4,4%	10 gr.	4,4%
TOTALES.....	226 gr.	100%	226 gr.	100%

ES 2 224 757 B1

Revelador para el avance de la sensibilidad efectiva, segunda estructura (reivindicación n° 2)

En especial para revelar las películas: Kodak Tri X, Agfa APX 400, Ilford HP5.

5 Según la primera estructura del objeto de la invención y caracterizado por la *sustitución* del agente antivelo Tio-sulfato de pentaagua sodio, en el inciso IV, por el Bromuro de Potasio entre el 20% y el 40%. El resto de los reactivos se mantendrán en los porcentajes (%) señalados en la primera estructura como “*margen preferente*”.

10 En la Tabla n° 2 (a continuación) se exponen los pesos y porcentajes detalladamente para la elaboración de un litro (1.000 cc.) en la mayor concentración posible de la *segunda estructura* del revelador objeto de la invención.

TABLA N° 2

C O M P O N E N T E S		PESO	%	SUBTOTALES	
I)	Na ₂ SO ₃ Sulfito de Sodio anhidro	140 gr.	29%	140 gr.	29%
II) a)	Na ₂ CO ₃ Carbonato de Sodio	100 gr.	20,7%	133 gr.	27,5%
b)	NaOH Hidróxido de Sodio	33 gr.	6,8%		
III) a)	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₆ S Sulfato de pmetilaminofenol (Metol)	20 gr.	4,2%	60 gr.	12,5%
b)	Hidroquinona	40 gr.	8,3%		
IV)	KBr Bromuro de Potasio	150 gr.	31%	150 gr.	31%
TOTALES.....		483 gr.	100%	483 gr.	100%

Modo de realización de la primera y segunda estructura del revelador objeto de la invención

Elaboración de un litro de concentrado de la primera y segunda estructura

40 En 700 cc. de agua *desionizada* a una temperatura entre 60° y 70°C se vierte y diluye el peso del (I). Luego se vierte y diluye el (a) del (II) y con temperatura entre 30° y 40°C se vierte y diluye el (b) del (II).

45 A continuación, antes de bajar de los 30°C y cuando el preparado se observe transparente se vierten y diluyen en el mismo orden el (a) y (b) del (III) y el (IV). Completar con agua hasta 1.000 cc.

Cada agente químico debe verterse en un solo volumen a diluir, la agitación debe ser suave y continuada. Al final debe agregarse y diluir por cada litro (1.000 cc.) de concentrado entre 1 y 2 gr. de un agente descalcificador, preferiblemente el Hexametáfosfato de Sodio.

50 *Instrucciones de uso para cualquiera de las estructuras del revelador objeto de la invención*

55 Las tablas de revelado fueron confeccionadas con referencia a la calibración de las películas por el Sistema de Zonas obteniendo aproximadamente densidades de 0,3 sobre base + velo en Zona III y de 1,2 para Zona VIII, cuando han sido expuestas dos (2) pasos por encima de su sensibilidad nominal en motivos con un contraste medio de 5 diafragmas, siendo reproducible en la capacidad tonal de los papeles de contraste normal o multigrado (filtro n° 3), con un revelador de papel de contraste normal y una ampliadora de condensador.

60 El diseño de la tabla de la dilución de stock con un mismo tiempo de revelado para cualquier tipo de exposición y controlandolo con diferentes temperaturas nos permite una disminución en cuanto a la granulosidad y densidad del velo, por ejemplo, una película expuesta por 400 ASA y otra igual por 6400 ASA no tienen diferencia en el tiempo de revelado, pero sí diferentes temperaturas en el proceso.

65 En todos los casos e independientemente del sistema de medición y el ASA que se esté utilizando, en escenas iluminadas por bombillas incandescentes (tungsteno) se debe aumentar en un paso la exposición.

ES 2 224 757 B1

Revelado manual en tanque

- Dar algunos ligeros golpes para eliminar las posibles burbujas creadas al verter el revelador y *agitar muy suavemente* 5 segundos por cada minuto de revelado. Si se revela con procesador rotativo automático el tanque debe contener la cantidad de líquido que indiquen sus instrucciones y realizar los test de tiempo de revelado pertinentes.
- Los tiempos de la tabla son un punto de partida y se refieren a diluciones elaboradas con agua destilada.

TABLA N° 3

Dilución de stock 1+12 (de la 1° estructura)

	TMAX 100 PLUS X AGFA 100 FP 4 DELTA 100 FUJI 100	TMAX 400 FUJI 400	TMAX P3200 (800 ASA) FUJI 1600 (800 ASA)	10	12	14	16	18	20	22	24 °C
	100 ASA	400 ASA	800 ASA	NR	5	5*	5	-	NR	NR	NR
A . S . E .											
	200 ASA	800 ASA	1600 ASA	-	5	5	5*	5	NR	NR	NR
	400 ASA	1600 ASA	3200 ASA	-	-	5	5	5*	5	NR	NR
FORZADO											
	800 ASA	3200 ASA	6400 ASA	NR	NR	NR	5	5	5*	5	NR
	1600 ASA	6400 ASA	12800ASA	NR	NR	NR	NR	NR	5	5	5*

(NR = No recomendado)

TABLA N° 4

Dilución de stock 1+12 (de la 20 estructura)

	KODAK TRI X AGFA APX 400 ILFORD HP5	(TIEMPOS EN MINUTOS)									
		10	12	14	16	18	20	22	24 °C		
	400 ASA	NR	5	5*	5	-	NR	NR	NR		
A . S . E .											
	800 ASA	-	5	5	5*	5	NR	NR	NR		
	1600 ASA	-	-	5	5	5*	5	NR	NR		
FORZADO											
	3200 ASA	NR	NR	NR	5	5	5*	5	NR		
	6400 ASA	NR	NR	NR	NR	NR	5	5	5*		

Diluciones desechables

Estas deben prepararse para una mayor economía con agua del grifo y luego desecharse.

Revelado en tanque manual

En el caso específico de la dilución 1+40 para el revelado de películas expuestas por su sensibilidad nominal y por las características especiales de este revelador es como si la película fuese sobreexpuesta 2 pasos por lo que su agitación debe ser aún más suave de lo indicado.

ES 2 224 757 B1

Diluciones desechables temp.: 20°C

TABLA N° 5

Primera estructura

DILUCIÓN →	A.S.E.			FORZADO	
	1 + 40	1 + 30	1 + 20	1 + 20	1 + 20
TIEMPO →	8 min.	8 min.	8 min.	7 min.	10 min.
PLUS X TMAX 100 AGFA 100 DELTA 100 FP 4 FUJI 100	100 ASA	200 ASA	400 ASA	800 ASA	1600 ASA
TMAX 400 FUJI 400	400 ASA	800 ASA	1600 ASA	3200 ASA	6400 ASA
TMAX P3200 FUJI 1600	800 ASA	1600 ASA	3200 ASA	6400 ASA	12800 ASA

TABLA N° 6

Segunda estructura

DILUCIÓN →	A.S.E.			FORZADO	
	1 + 40	1 + 30	1 + 20	1 + 20	1 + 20
TIEMPO →	8 min.	8 min.	8 min.	10½ min.	13 min.
KODAK TRI X AGFA APX 400 ILFORD HP5	400 ASA	800 ASA	1600 ASA	3200 ASA	6400 ASA

En las tablas 3, 4, 5 y 6 (en página anterior y ésta) se puede apreciar lo referente al "sistema único" de tiempos de revelado con resultados muy similares en las diferentes películas.

Análisis de los componentes utilizados en las fórmulas que aparecen en las tablas 1 y 2

Fenidona (1-Fenil-3-Pirazolidona): $C_9H_{10}N_2O$
 Peso molecular: 162,2
 Punto fusión: 119-123°C
 Pérdida por desecación a 65°C: 0,1% máx.
 Impurezas: Hierro: 0,001% máx.
 Metales pesados (como Pb): 0,001%
 Riqueza: 98,5% min.

Hidroquinona: $C_6H_6O_2$
 Peso molecular: 110,11
 Punto fusión: 172,6°C
 Humedad: 0,5% máx.
 Transmitancia: 98,0%
 Impurezas: Metales pesados: inf. a 10 ppm.
 Riqueza: 99,81%

N-acetil p-aminofenol (Paracetamol): $C_8H_9NO_2$
 Riqueza: 98%

ES 2 224 757 B1

5	Sulfato de pmetilaminofenol (Metol):	$C_{14}H_2ON_2O_6S$	
		Peso molecular:	344,38
		Pérdida por desecación:	0,05%
		Residuo por calcinación:	0,01%
		Punto de fusión:	131,5°C - 133,5°C
10	Bromuro potásico:	KBr	
		pH: 6,0-7,5	
15		Pérdida por desecación:	0,3% máximo
		Impurezas:	Cloruros: 0,1% máx. Sulfatos: 0,005% máx. Plomo: 0,003% máx. Iodo: 0,01% máx.
20		Riqueza:	99,5%
25	Carbonato de sodio anhidro:	Na_2CO_3	
		Peso molecular:	105,99
		Impurezas:	Cloruros: 3 gr./Kg. Sulfatos: 0,1 gr./Kg. Calcio: 0,05 gr./Kg. Magnesio: 0,05 gr./Kg. Hierro: 0,010 gr./Kg.
30		Riqueza:	99,4% s.p.s
35			
40	Borato de sodio (bórax):	$Na_2B_4O_7, 10H_2O$	
		Impurezas:	Sulfatos: inf. a 120 ppm. Cloruros: inf a 100 ppm. Hierro: inf a 5 ppm.
45		Riqueza:	min. 99,9%
50	Hidróxido de sodio escamas:	NaOH	
		Impurezas:	Carbonatos: inferior al 0,4% Sulfatos: inferior a 30 mgr./Kg. Cloruros: inferior a 30 mgr./Kg. Aluminio: inferior a 3 mgr./Kg. Calcio: inferior a 20 mgr./Kg. Metales pesados: inferior a 30 mgr./Kg.
55		Riqueza:	Mínimo 98%
60	Sulfito de sodio anhidro:	Na_2SO_3	
		Peso molecular:	126,6
		Impurezas:	Cloruro sódico: 0,005% Hierro: 0,001% Cobre: inferior a 0,0002%
65		Riqueza:	SO ₂ : 47% - 49%

ES 2 224 757 B1

	Tiosulfato de pentaagua sodio:	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
5		Peso molecular:	248,17
		pH:	6,5 en solución al 5%
		Impurezas:	Cloruros: inferior a 0,05%
			Sulfatos: inferior a 0,2%
10			Sulfuros: inferior a 0,005%
			Metales pesados: inf. a 0,002%
		Riqueza:	99,9%
15			
20			
25			
30			
35			
40			
45			
50			
55			
60			
65			

REIVINDICACIONES

5 1. Revelador fotográfico para películas con haluros de plata sensibles a la luz con emulsiones para blanco y negro que aumenta su sensibilidad efectiva sobre la nominal, **caracterizado** porque contiene los siguientes componentes:

D) Uno o dos agentes antioxidantes seleccionados entre sulfito sódico anhidro y bórax en una proporción de entre el 20% y el 75% con un margen preferente entre el 25% y el 70% y *especialmente* entre el 57% y 65%.

10 II) Uno o dos agentes aceleradores seleccionados entre carbonato sódico anhidro y Hidróxido de sodio en una proporción de entre el 1% y el 35% con un margen preferente entre el 5% y el 30% y *especialmente* entre el 10% y el 20%.

15 III) Uno o dos agentes reveladores seleccionados entre sulfato de p-metilaminofenol (Metol), Ildroquinona y Feni-dona en una proporción de entre el 1% y el 40% con un margen preferente entre el 5% y el 25% y *especialmente* entre el 10% y el 20%.

20 IV) Uno o dos agentes antivelo seleccionados entre sulfato sódico pentahidratado, bromuro potásico y N-acetil p-aminofenol en una proporción de entre el 3% y el 45% con un margen preferente entre el 3% y el 35% y *especialmente* entre el 4% y el 10%.

25

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 224 757

② Nº de solicitud: 009802169

③ Fecha de presentación de la solicitud: 13.10.1998

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.7: G03C 1/08, 5/30

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 9500881 A (FUJI HUNT PHOTOGRAPHIC CHEMICALS) 05.01.1995, ejemplos 1,2.	1
A	EP 593262 A (KONICA CORP) 20.04.1994, páginas 3,29,37.	1

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

28.01.2005

Examinador

M. Cornejo Muñoz

Página

1/1