



143860

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

por "PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE EMULSIONES DE HALOGENURO DE PLATA PARA LA FOTOGRAFIA EN COLORES", a favor de la razón social alemana I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, domiciliada en Frankfurt a.m. (Alemania).

---ooOoo---

MEMORIA DESCRIPTIVA

Ya se conoce el empleo de emulsiones de halogenuro de plata para la obtención de imágenes fotográficas y cinematográficas en colores, que contienen generadores de colorantes. Según la naturaleza de los generadores de colorantes, éstos, después de la impresión de las capas de emulsión pueden ser transformados en una imagen de color de diverso modo. Según el procedimiento de las patentes alemanas 253.335 y 257.160 se producen imágenes de color en capas que



10. contienen componentes de colorantes con ayuda de reveladores determinados. Para la obtención de imágenes de color también se había propuesto transformar según métodos diversos componentes de colorantes substantivos en colorantes azoicos.

15. Ahora bien, se ha encontrado que pueden obtenerse generadores de colorantes que, con relación al coloide productor de capas, son muy resistentes a la difusión, cuando se introduce en la molécula de un generador de colorantes un radical de hidrato de carbono. Esta introducción de un radical de hidrato de carbono en la molécula de colorante, 20. puede tener lugar de diverso modo. Así por ejemplo pueden ser esterificados o eterificados uno o varios grupos hidroxílicos del hidrato de carbono con grupos correspondientes del producto intermedio de colorante, o bien se puede obtener mediante un enlace a modo de amidas ácidas entre el grupo 25. amino de un derivado de hidrato de carbono, por ejemplo de una glucamina, y los grupos carboxílicos de un generador de colorante, un componente de colorante correspondientemente resistente a la difusión. Por otra parte, puede prepararse entre un hidrato aminado de carbono y un componente de 30. colorante que contiene un grupo aldehídico, por ejemplo  $\alpha$ -naftolaldehido, una base de Schiff. Además, pueden ser transformadas las naftilaminas, oxinaftilaminas, el aminobenzol y sus homólogos en las glucaminas correspondientes. Es evidente que la elección del radical del hidrato de carbono debe ser efectuada de modo tal que la solubilidad en agua del 35. producto de transformación de hidrato de carbono y generador de colorante sea suficiente para poder añadir el cuerpo formado a una emulsión fotográfica. Tratándose de celulosas con



40. molécula relativamente grande, para la introducción en la molécula del colorante de radicales que hacen resistentes a la difusión, se prestan especialmente éteres que pueden hincharse o disolverse en agua, por ejemplo el éter metílico o los éteres de celulosa de un ácido oxicarboxílico, como por ejemplo del ácido glicólico o del ácido glucónico, 45. o también las combinaciones de hidrato de carbono que se obtienen por tratamiento de celulosa o derivados de celulosa con óxido de etileno, según la patente alemana 363.192.

Como componentes de colorantes en los cuales puede ser introducido el radical de hidrato de carbono, entran en consideración por ejemplo: el ácido  $\alpha$  - oxinaftóico, ácido  $\beta$  - oxinaftóico, ácido 2, 3 - oxiantracencarboxílico, ácido salicílico, ácido oxifluorencarboxílico, ácido 2, 3 - oxicarbazolcarboxílico,  $\alpha$  - naftolaldehido, además generadores de colorantes con grupos amínicos, como aminobenzoles, sus homólogos y análogos. Los productos de condensación de los derivados de celulosa antes indicados con productos intermedios de colorantes son en sí o como sales sódicas solubles en agua y completamente resistentes a la difusión en la gelatina. Empleando hidratos de carbono inferiores, 55. verbi-gracia la dextrina, se llega a productos que son directamente solubles en agua, pero a la vez lo suficientemente resistentes a la difusión. Cuando como radicales de hidratos de carbono se emplean monosas o poliosas inferiores, entonces ya no resulta ser suficiente el radical de hidrato de carbono de por sí para convertir el producto intermedio de colorante en resistente a la difusión en la gelatina. No obstante, en este caso se alcanza el fin propuesto cuando en el 65. resto de azúcar, a parte del componente de colorante, se in-



70. introduce el radical de una molécula polímera. Así por ejemplo, el producto de transformación de glucamina y el ácido  $\alpha$  - oxinaftóico no es resistente a la difusión. En cambio, cuando por tratamiento con etilenimina se introduce en el grupo amínico de la glucamina una cadena algo larga de etilenimina polímera, se obtiene un producto intermedio de colorante resistente a la difusión. Otra posibilidad de aumentar la resistencia a la difusión de los compuestos de hidrato de carbono del producto intermedio de colorante consiste en una sustitución parcial de los grupos hidroxílicos con cadenas de carbono, por ejemplo por esterificación con ácidos grasos o por obtención de éteres.

80. Este tratamiento con etilenimina también puede ser aplicado a otros hidratos de carbono, por ejemplo a celulosa metálica, obteniéndose una llamada celulosa animalizada. Los compuestos de celulosa de este modo obtenidos, pueden ser combinados a modo de amidas ácidas con el grupo ácido de un producto intermedio de colorante, verbigracia con ácido 2, 3 - oxifluorencarboxílico.

85. También pueden ser tratados hidratos de carbono como almidón, materias parecidas al almidón, dextrinas, azúcar y análogos con oxido de etileno y sus homólogos según el procedimiento de la patente alemana 368.413. Los productos de reacción así obtenidos se prestan igualmente para la transformación con generadores de colorantes, especialmente con los que contienen un grupo carboxílico, con lo que se obtienen compuestos con estructura a modo de ésteres. En lugar de éteres de celulosa, almidón, dextrina, azúcar etc., también puede servir de material de partida una celulosa ya trans-

90.

95.



100. formada respectivamente regenerada. Así por ejemplo puede ser tratada con óxido de etileno una nitrocelulosa parcialmente desnitrada, como se presenta en la llamada seda Char-

105. donnet, obteniéndose un éter glicólico soluble en agua que también puede ser introducido en la molécula de un componente de colorante haciéndole resistente a la difusión. Para la obtención de compuestos de estructura glucosídica, pueden emplearse también glucosidas naturales e introducir en su radical glucosídico componentes de colorantes.

110. Los componentes de colorantes que contienen un radical de hidrato de carbono, pueden ser añadidos a la emulsión en cualquier momento durante el proceso de obtención. Las emulsiones de halogenuro de plata con productores de colorantes resistentes a la difusión de este modo obtenidas, pueden ser elaboradas, del modo conocido, para formar capas

115. fotográficas dispuestas unas encima de otras en uno o ambos lados de un portador de capas, y ser sensibilizadas para diversos alcances del espectro. Las emulsiones también pueden ser tratadas de un modo diferente, así por ejemplo pueden ser dispuestas sobre un portador de capas en forma de partículas pequeñas, emulsiones sensibilizadas distintamente con diversos generadores de colorantes.

120. La obtención de las imágenes en color puede tener lugar de maneras diversas, por ejemplo según el procedimiento de las patentes francesa 787.388, españolas 143.501, 141.845, 142.776, 142.921, 142.928, 142.933 y solicitud de patente alemana I. 54.943 IVb/57b. no depositada en España.

125. Ejemplo 1º.

1 kg. de emulsión de bromuro de plata se mezcla en solución acuosa con 30 g. del producto de transformación de éter metílico de celulosa y cloruro de ácido *a*-oxinaf-



130. tórico, fundiendo la masa obtenida como de costumbre. Después de la impresión, se revela en una solución alcalina de sosa de aminodimetilanilina, con lo cual se obtiene, a parte de la imagen de plata, una imagen de colorante azul.  
Ejemplo 2º.

135. 1 kg. de emulsión de bromuro de plata se mezcla en solución acuosa con 30 g. del producto de transformación de ácido 2, 3 - oxiantracencarboxílico y almidón de arroz, fundiendo luego la masa como de costumbre. Después del revelado y fijación, la imagen de plata es transformada del modo conocido en la imagen del antidiaotato de plata de la  $\alpha$  - naftilamina, y después del tratamiento con un ácido débil, se obtiene a parte de la plata halogenada un colorante azoico rojo azul. Después de la fijación se obtiene una imagen de colorante azoico rojo azul.

140. Ejemplo 3º.

145. 1 kg. de emulsión de bromuro de plata se mezcla con el producto de transformación de ácido salicílico por una parte, y por otra parte con glucamina tratada con etilenimina, fundiendo luego la masa como de costumbre. Después del revelado y fijación, la imagen es bañada en una solución del acetato del ácido bencidina - 3, 3' - disulfónico tetrazotado. Se obtiene un colorante amarillo uniformemente repartido en la capa que luego, del modo conocido, es destruido en los lugares de la imagen según los principios del procedimiento de eliminación de plata por blanqueo, resultando una imagen de colorante amarilla.

150.

155.

N O T A

Es objeto de esta patente de invención que se solici-



160. ta "Procedimiento de obtención de emulsiones de halogenuro de plata para la fotografía en colores", que se caracteriza y define por las reivindicaciones siguientes que constituyen su novedad, y sobre las cuales ha de recaer la propiedad y explotación exclusivas

165. 1.- Procedimiento de obtención de emulsiones de halogenuro de plata con generadores de colorantes para fotografía en colores, caracterizado en que se emplean generadores de colorantes que contienen un radical de hidrato de carbono.

170. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado en que se emplean generadores de colorantes en los que ha sido introducido un radical de hidrato de carbono previamente tratado con óxido de etileno, o sus homólogos o análogos.

175. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado en el empleo de generadores de colorantes obtenidos por esterificación o eterificación de uno o varios grupos hidroxílicos del hidrato de carbono con grupos correspondientes del producto intermedio de colorante.

180. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado en el empleo de generadores de colorantes que se obtienen por el establecimiento de un compuesto de estructura a modo de anidas ácidas entre el grupo amínico de un derivado de hidrato de carbono y los grupos carboxílicos de un generador de colorante.

185. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado en el empleo de generadores de colorantes que se obtienen dejando reaccionar el grupo amínico de un hidrato de carbono con el grupo aldehídico de un componente de colorante.



6.- Procedimiento de obtención de emulsiones de halogenuro de plata para la fotografía en colores.

La presente memoria consta de ocho hojas foliadas y escritas por una sola cara.

Barcelona, a 28 de agosto de 1937.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

p. a.

JAIME ISERN  
D. D. *Jaime Isern*