

PATENTE ESPAÑOLA

MEMORIA

148133

Descriptiva sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE IMAGENES
FOTOGRAFICAS EN COLORES POR MEDIO DE GENERADORES DE COLORANTES
INDIFUSIBLES".

POR

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

DE

Frankfort del Main,

ALEMANIA.

148133

PATENTE DE INVENCION

=====

Film. 2059

=====

148133



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la obtención de imágenes fotográficas
"en colores por medio de generadores de colorantes
"indifusibles".

=====

Solicitantes: I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
residentes en Francfort del Main, Alemania.

=====

- Es conocido, para la confección de imágenes
fotográficas coloreadas, utilizar emulsiones de halogenuros
de plata con sustancias generadoras de colorantes indifusibles
que se añaden en forma disuelta a la emulsión fotográfica de
5. halogenuros argénticos, pero que ya no pueden eliminarse
de la misma por lavado acuoso. Tales sustancias generadoras
de colorantes indifusibles se obtenían a partir de componentes
de colorantes simples, introduciendo determinados sustituyentes
antagónicos de la difusión, es decir, que la impiden. En
10. concepto de sustituyentes opuestos a la difusión se propusie-
ron v.gr. cadenas de carbono con más de cinco átomos
carbónicos. Además, se introdujeron en los componentes de
colorantes grupos que confieren la solubilidad en agua, tales
como los grupos sulfónicos o carboxílicos para hacer soluble
15. en agua el componente de colorante y facilitar así su



Incorporación en la emulsión y evitar de esta manera la cristalización de las sustancias antes y después de la elaboración.

20. En lugar de estas cadenas de carbono, se podrán combinar resinas, ácidos coléicos, etc... con la molécula del componente del colorante. Además se ha propuesto, introducir en la molécula de la sustancia generadora del colorante sustituyentes polieslabonados, en los cuales, aparte de los términos iniciales y finales, se presentan repetidamente idénticas disposiciones de carbono unidas por hetero-átomos. En este caso se enlaza por tanto, por ejemplo una cadena de óxido etilénico a una molécula del generador de colorante, sea enlazando óxido etilénico o sus homólogos por polimerización directa a un producto previo del generador de colorante, o bien se combina la sustancia generadora de colorante con un producto intermedio que lleva un sustituyente catenario, por ejemplo de óxido polietilénico.
- 25.
30. También podrá introducirse en algunos casos especiales, en una tal disposición polímera de carbono, interrumpida por hetero-átomos, por ejemplo tratándose del cloruro polivinílico o de la epi-bromhidrina polímera, mediante tratamiento ulterior, por ejemplo con amoníaco. un grupo adecuado para reacciones con sustancias generadoras de colorante. Pero, este último método tiene el inconveniente de que el intercambio de los átomos de halógeno por los grupos amínicos resulta muy difícil según se sabe por experiencia, conduciendo a otras reticulaciones del producto de polimerización y con ello a cuerpos de muy diferente solubilidad.
- 35.
40. Ahora bien, se ha descubierto que ciertos productos azóicos de polimerización son directamente adecuados para la reacción con generadores de colorante, porque los grupos amínicos que se encuentran en el producto de polimerización y que pueden ya estar presentes en la primera materia antes de la polimerización, o que se recogieron de agentes amínicos
- 45.
- 50.

148133

- 3 -



55. Durante la polimerización, participando en su mayor parte en la polimerización - actuando como eslabon de enlace, reticulando - formando grupos amínicos secundarios, son aun capaces de reaccionar con moléculas de generadores de colorante, por ejemplo, con cloruro del ácido α -oxinaftólico, de tal modo que se formen componentes de colorantes indifusibles en la gelatina. Por la presente invención resulta posible emplear productos de polimerización, que contienen átomos de carbono con por lo menos un átomo de hidrógeno susceptible de reacción, directamente y sin cualquier tratamiento ulterior, para hacer indifusibles moléculas de sustancias generadoras de colorante.

65. Con ello se consigue, entre otras, la gran ventaja de poder emplear directamente los productos de polimerización, cuyo grado de polimerización queda determinado por la dirección de la polimerización, sin variar de un modo difícilmente controlable, en un complicado tratamiento ulterior, las propiedades primitivas y deseadas del producto de polimerización por descomposición o nueva reticulación.

75. De acuerdo con la invención han de comprenderse por tanto tales productos de polimerización que contengan átomos de nitrógeno con átomos de hidrógeno reactivo, habiendo ya estado presente el nitrógeno, total o parcialmente, en un cuerpo monómero sometido a polimerización, o bien habiendo sido absorbido durante la polimerización por el producto de la misma, mediante adición de cuerpos de aminación.

80. Tales productos de polimerización son, por ejemplo, la polietilenimida y sus homólogos, los productos de condensación de aldehidos y di- o poliaminas, como por ejemplo urea metilénica y urea metilólica, respectivamente productos de polimerización que contengan una mezcla de estos dos tipos de condensados urea-formaldehídicos y se encuentran bajo diferente denominación en el mercado, como cola, sustitutivo de laca, materias prensadas etc.... A este

85.



grupo pertenecen también los productos de polimerización de tio-urea y aldehídos. Asimismo, pertenecen a él, por ejemplo, productos de polimerización y condensación de ácidos alifáticos policarboxílicos con poliaminas alifáticas y aromáticas, o con ácidos aminocarboxílicos aromáticos o alifáticos. Tales cuerpos son, por ejemplo, los productos de reacción entre diaminas y ácidos dicarboxílicos, como por ejemplo, el producto de polimerización de ácido sebáico y octilendiamina, o de ácido adipínico con exametilendiamina.

95. De acuerdo con la invención, han de considerarse además los productos de polimerización, tal como se conocen en parte bajo la denominación de superpoliamidas, y que se forman al calentar produciendo polianhídrido, eventualmente adicionando catalizadores de ácidos aminocarboxílicos.

100. Tales cuerpos se han obtenido por ejemplo de ácido 6-aminexá-nico, (véase v. Braun, comunicación 40, pág. 1840/1907), además substancias obtenidas por polimerización, en lugar de los ácidos amínicos, de lactamas, o sea de los anhídridos monómeros de los ácidos amínicos.

105. Objeto de la presente invención forma por ejemplo el empleo de productos de polimerización de caprolactama, de productos de polimerización de suberonisoxima, de productos de polimerización del resultado de reacción de 2-metil-oxiciclo-exanonoxima, de productos de polimerización de las lactamas obtenidas de las oximas de las metilciclohexanonas isómeras, etc.

Asimismo han de considerarse de acuerdo con la invención, productos de polimerización de diaminas aromáticas o alifáticas con polihalogenuros, por ejemplo el producto de polimerización obtenido del producto de reacción de diaminoexan con 1,8-dibromooctan, o de cloruro cianúrico con diaminoexan. Otro ejemplo de los cuerpos adecuados según la invención, es el producto de condensación del clorhidrato de m-aminofenol y caprolactama; en lugar del clorhidrato de aminofenol podrá emplearse por ejemplo el

115.

120.



hidrocloruro de β -p-oxifenil-etilamina.

- Para combinar sustancias generadoras de colorantes con tales productos de polimerización, los generadores de colorante tienen que llevar átomos, o grupos de átomos, que se presten para la reacción con grupos amínicos primarios y secundarios, por tanto grupos carboxílicos, grupos sulfónicos o halógenos. Tales sustancias generadoras de colorantes son, por ejemplo; ácidos naftolsulfónicos, ácidos naftolcarboxílicos, ácidos fenolcarboxílicos, ácidos creso-tínicos con libre posición "p", ácidos xilenolcarboxílicos, en los que la posición "p" está libre, o bien ocupada por un átomo de halógeno; además; ácido 1-oxibenzol-2,6-dicarboxílico, ácidos oxicinámicos, ácido 1-oxi-2-metil-4-bromobenzol-6-carboxílico, ácido oxicarbazol-carboxílico, ácido 2-oxi-difenil-carboxílico, ácido 2-oxi-difenil-metandicarboxílico, ácido 5-oxi-tetra-hidroquinolin-6-carboxílico; además cuerpos que llevan un grupo activo metilénico y un grupo ácido, como por ejemplo: ácidos fenil-pirazolon-carboxílicos, ácidos metil-naftil-pirazolon-carboxílicos, ácidos oxi-tionaftencarboxílicos, ácidos aceto-acetil-antranílicos éster ácido benzoil-acetil-aminobenzóico.

- La introducción de estos compuestos en el producto de polimerización se efectúa principalmente a través del grupo ácido activado, por ejemplo de los cloruros ácidos o ésteres, respectivamente por medio de átomos halógenos reactivos, o mediante grupos de aldehidos. Se consigue la reacción de acuerdo con métodos de antiguo conocidos, fundiendo conjuntamente los productos de polimerización con halogenuros ácidos, en presencia de un agente que se combina con ácido, por ejemplo de una amina terciaria, como por ejemplo piridina o quinolina, eventualmente en atmósfera de nitrógeno y, caso de tener el producto de la polimerización un punto de fusión demasiado elevado, en presencia de un disolvente, como por ejemplo, nitrobenzol, acetofenona, acetato butílico, acetato fenílico o de los



alcoholes correspondientes, o éteres de elevado punto de ebullición, como por ejemplo éter dibutílico, etc...

- Ahora podrá llevarse la reacción, por la cantidad de la substancia generadora de colorante que a los fines de la reacción se adicionó al producto de polimerización, de tal modo que todos los grupos amínicos reactivos presentes en el producto de polimerización queden ocupados por una molécula de substancia generadora de colorante, o solo parte de estos grupos. Del número de los grupos amínicos ocupados dependen diferentes propiedades, como solubilidad y rendimiento del componente de colorante; por tanto, dirigiendo la reacción se tiene en la mano el establecer el grado deseado de solubilidad o de rendimiento.

- Si, como por ejemplo en el caso de la polietilenammina y de la polimetilenurea, el producto inicial es soluble en agua, entonces quedará subsistente una cierta solubilidad en agua, respectivamente en álcali, si se condensa solamente una parte de los grupos amínicos con el generador de colorante. Si entran todos los grupos amínicos en reacción, entonces el componente de colorante que se forme será prácticamente insoluble en álcalis. Pero, ésta solubilidad en álcali podrá conseguirse mediante sulfonación, bastante a este objeto en muchos casos disolver en ácido sulfúrico concentrado y volver a precipitar con agua.

- Los productos resultantes de la condensación de productos de polimerización y substancias generadoras de colorantes, podrán adicionarse a la emulsión fotográfica en un momento cualquiera del proceso de preparación, en solución acuosa, eventualmente en solución alcalina; según el caso, estos cuerpos pueden disolverse previamente en solución de gelatina.

- La emulsión de halogenuro de plata así obtenida, y que antes de derramarla podrá someterse a un breve proceso de dilución con agua, se puede elaborar en forma de por sí conocida para la obtención de capas fotográficas,



195. dispuestas en las dos, o en una cara del de capas, eventualmente superpuestas, pudiendo ser sensibilizadas para diferentes zonas del espectro. Pero, también podrá elaborarse la emulsión en otra forma, por ejemplo emulsiones distintamente sensibilizadas, junto con diferentes generadores de colorante, podrán disponerse en forma de partículas finas sobre un portador de capas.

200. La obtención de imágenes en colores podrá efectuarse de diferente manera, por ejemplo según el procedimiento de las solicitudes de patente alemanas Nos.: I. 49 281 IV b/57b, I 53 860 IV b/57 b, I. 52 094 IV b/57 b, I. 52 809 IV b/57 b, I. 52 962 IV b/57 b, I. 54 395 IV b/57 b, I. 55 047 IV b/57b, I. 54 943 IV b/57b.

EJEMPLO 1.

205. Se adicionan a 1 kilo de emulsión de halogenuro de plata 15 gr. del producto de condensación obtenido de 20 gr. de polietilenimina y 40 gr. de ácido oxinaftóico en débil solución alcalina. En la preparación de este producto de condensación se procede según los métodos usuales, repetidamente descritos, partiendo del cloruro del ácido α -oxinaftóico y polietilenimina. Se disuelven 20 gr. de polietilenimina en 80 cm³ de quinolina, adicionando lentamente, a una temperatura de 130°, 40. gr. de cloruro del ácido α -oxinaftóico, y se calienta, cuando todo está introducido, todavía durante 10 minutos a 180°. La masa fundida se agita aún, para calentarla, en 2 litros de éter, se aspira el producto precipitado y se lava con éter. Se tritura con metanol al 80% , se aspira y se lava con metanol.. Se obtiene un polvo blanco que se disuelve en lejía de sosa cáustica con color débilmente amarillo. Después de la exposición, una capa de esta emulsión dá al revelar con p-amino-dimetilanilina una imagen de colorante azul. En cambio, si se transforma la imagen de plata, en forma conocida, en antidioazotato de plata, entonces se obtiene - según el diazo-componente empleado - una imagen de colorante rojo, hasta azul-violeta.

210.

215.

220.

225.

148133

- 8 -

EJEMPLO 2.



230. Se adiciona a 1 kilo de emulsión de halogenuro de plata 15 gr. del producto de condensación, obtenido análogamente como en el ejemplo 1, de 40 gr. de ácido xilenol-carboxílico y 20. gr. de polimetilenurea. Al elaborar esta emulsión de acuerdo con el ejemplo 1, se obtienen imágenes de colorante que en su tonalidad se parecen bastante a las obtenidas según el ejemplo 1.

EJEMPLO 3.

235. Se adicionan a 1 kilo de emulsión de halogenuro de plata 15 gr. del producto de condensación preparado en forma análoga a ejemplo 1, partiendo de 80 gr. de ácido -oxinaftóico y 30 gr. de polietilenimina, haciendo soluble en álcali mediante sulfonación ulterior. Al elaborar las capas en forma parecida a ejemplo 1, se obtienen imágenes de colorante que corresponden en su totalidad a las obtenidas en ejemplo 1, pero que contienen considerablemente mayor cantidad de colorante, haciendo por tanto un efecto más saturado.

EJEMPLO 4.

245. Se adicionan a 1 kilo de emulsión de halogenuro de plata 15 gr. del producto de condensación preparado en forma análoga a ejemplo 1, y obtenido de 30 gr. de cloruro del ácido -oxinaftóico y 20 gr. de plastopal. En la elaboración según ejemplo 1, se obtienen imágenes de colorante que corresponden en su tonalidad a las del ejemplo 1.

EJEMPLO 5.

250. A 1 kilo de emulsión de halogenuro de plata se adicionan 15. gr. del producto de condensación obtenido en forma análoga a ejemplo 1, partiendo de 20 gr. de Caurita y 40 gr. de ácido -oxinaftóico. Al elaborar las capas según ejemplo 1, se obtienen imágenes de colorante que corresponden a las del ejemplo 1.

EJEMPLO 6 .

260. A 1 kilo de emulsión de halogenuro de plata se adicionan 15 gr. del producto de condensación preparado en



265. forma análoga a ejemplo 1, partiendo de 40 gr. de ácido oxi-antracencarboxílico y 20 gr. de polietilenimina. Al elaborar las capas segun ejemplo 1, se obtienen imágenes de colorante que en su tonalidad de color se parecen a las del ejemplo 1.

EJEMPLO 7.

270. Se adicionan a 1 kilo de emulsión de halogenuro de plata 15 gr. del producto de condensación obtenido en forma análoga a ejemplo 1, partiendo de 40 gr. de ácido 2,3-oxinaftóico y 20 gr. de metilen-urea. Despues de exponer la emulsión derramada, se transforma la imagen de halogenuro de plata, de un modo conocido, en una imagen de antidiazotato, de la que se obtiene - segun el diazo-componente - una imagen roja hasta violeta de colorante azóico.

275.

EJEMPLO 8.

280. A 1 kilo de emulsión de halogenuro de plata se adicionan 15 gr. del producto de condensación obtenido en forma análoga a ejemplo 1, partiendo de 40 gr. de ácido 2,6-fenoldicarboxílico y 20 gr. de polietilenimina. Al elaborar estas capas de acuerdo con ejemplo 1, se obtienen imágenes de colorante que, en cuanto a tonalidad y rendimiento , corresponden a las de ejemplo 1.

285. Los cuerpos obtenidos segun los ejemplos 2, 4, 5, 6 y 8 podrán mejorar aún su solubilidad en álcalis diluidos disolviéndolos en ácido sulfúrico concentrado, a 40 - 50° introduciéndolos agitando en hielo y precipitándolos nuevamente.

EJEMPLO 9.

290. Se adicionana 1 kilo de emulsión de halogenuro de plata 15 gr. del producto de condensación obtenido en forma análoga a ejemplo 1, partiendo de 40 gr. de ácido α -oxinaftóico y 20 gr. del producto de polimerización de ácido adípínico y exametilendiamina. Al elaborar

295. las capas de acuerdo con ejemplo 1, se obtienen imágenes de



Colorante que corresponden a las del ejemplo 1.

EJEMPLO 10.

300. A 1 kilo de emulsión de halogenuro de plata se adicionan 15 gr. del producto de condensación obtenido en forma análoga a ejemplo 1, partiendo de 40 gr. de ácido Xilenoicarboxílico y 20 gr. del producto de polimerización de Caprolactam. Si se elaboran las capas de acuerdo con ejemplo 1, se obtienen imágenes de colorante que corresponden a las del ejemplo 1.

305. EJEMPLO 11.

310. A 1 kilo de emulsión de halogenuro de plata se adicionan 15 gr. del producto de condensación obtenido en forma análoga a ejemplo 1, partiendo de 40 gr. de ácido 2-oxi-difenil-carboxílico y 10 gr. del producto de polimerización de ácido sebácico y octilendiamina. Al elaborar las capas análogamente a ejemplo 1, se obtienen imágenes de colorante que se parecen a las del ejemplo 1.

EJEMPLO 12.

315. A 1 kilo de emulsión de halogenuro de plata se adicionan 15 gr. del producto de condensación obtenido en forma análoga a ejemplo 1, partiendo de 40 gr. de ácido 1-oxi-2-metil-4-bromobenzol-6-carboxílico y 20 gr. de metilenurea.

Al elaborar las capas según ejemplo 1, se obtienen imágenes de colorante que se parecen a las del ejemplo 1.

320. EJEMPLO 13.

A 1 kilo de emulsión de halogenuro de plata se adicionan 15 gr. del producto de condensación obtenido en forma análoga a ejemplo 1, partiendo de 40 gr. de ácido 1-fenil-3-metil-5-pirazolon-3'-carboxílico y 40 gr. de polietilenimina.

325. Al elaborar las capas, según ejemplo 1, se obtienen imágenes de colorante rojo respectivamente amarillo.

EJEMPLO 14.

330. A 1 kilo de emulsión de halogenuro de plata se adicionan 15 gr. del producto de condensación obtenido en forma análoga a ejemplo 1, partiendo de 40 gr. de ácido

148133

- 11 -



acetoacetil-aminofenil-4-carboxílico y 40 gr. de polietilena. Al elaborar las capas segun ejemplo 1, se obtienen imágenes de colorante amarillo.

EJEMPLO 15.

335. A 1 kilo de emulsión de halogenuro de plata se adicionan 15 gr. del producto de condensación obtenido en forma análoga a ejemplo 1, partiendo de 40 gr. de ácido α -oxinaftóico y 40 gr. de un producto de polimerización de formaldehid-anilina, obtenido por tratamiento de formaldehid-anilina con ácido clorhídrico, segun "Revue générale des matières plastiques" 14, nº 9, 1938, pág.217. Al elaborar las capas segun ejemplo 1, se obtienen imágenes de colorante que corresponden a las del ejemplo 1.

EJEMPLO 16.

345. A 1 kilo de emulsión de bromuro de plata se adiciona el producto de condensación de ácido 1-2-3-4-xilenol-carboxílico y 40 gr. de un producto de polimerización de formaldehido y di-(fenilamidina)-oxalato, o del compuesto correspondiente de hidracina (descrito en P.I. 492.776). Al elaborar las capas, segun ejemplo 1, se obtienen imágenes de colorante que corresponden a las del ejemplo 1. Cuerpos que se preparan de acuerdo con los ejemplos 15 y 16, se disuelven en álcalis diluidos. Podrá mejorarse la solubilidad, disolviéndolos en ácido sulfúrico concentrado, calentando a 60-100°, introduciéndolos agitando en hielo y precipitándolos nuevamente.

N O T A

360. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. Tambien se hace constar que este invento corresponde a una patente presentada en Alemania con fecha 24 de Marzo de 1939, bajo el número I 64 176 IVa/57b. acogiéndose , por lo tanto

365.



- a los beneficios que conceden los Convenios internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención, por veinte años en España: "Procedimiento para la obtención de imágenes fotográficas en colores por medio de generadores de colorantes indifusibles"; caracterizándose por lo siguiente:
370. 1º.= Procedimiento para la obtención de imágenes fotográficas en colores por medio de generadores de colorantes indifusibles, caracterizado porque se emplea como substancia generadora de colorante, el producto de reacción de componentes de colorante de por sí conocidos, con una cadena azóica y productos de polimerización que contengan grupos amínicos primarios o secundarios.
375. 2º.= Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplea como substancia generadora de colorante, el producto de reacción de componentes de colorante de por sí conocidos, con los productos de polimerización de un ácido dicarboxílico con una diamina.
380. 3º.= Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplea como substancia generadora de colorante, el producto de reacción de componentes de colorante de por sí conocidos, con los productos de polimerización de un dihalogenuro con una diamina.
385. 4º.= Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplea como substancia generadora de colorante, el producto de reacción de componentes de colorante de por sí conocidos, con los productos de polimerización de un ácido aminocarboxílico, o de sus derivados equivalentes.
390. 5º.= Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplea como substancia generadora de colorante, el producto de reacción de componentes de colorante de por sí conocidos, con un producto de condensación de urea-formaldehído.
395. 400.

148133 - 13 -



405. 6º.= Procedimiento segun reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplea como substancia generadora de colorante, el producto de reacción de componentes de colorante de por sí conocidos, con los productos de polimerización de etilenimina, o de sus homólogos.

410. 7º.= Procedimiento segun reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplea como substancia generadora de colorante, el producto de reacción de componentes de colorante de por sí conocidos, con productos de polimerización mixta que se obtienen por polimerización mixta de las materias citadas en las reivindicaciones 2-6, o por polimerización mixta de una o varias de las materias citadas en estas reivindicaciones, con un monómero libre de nitrógeno y susceptible de polimerización.

415. "Procedimiento para la obtención de imágenes fotográficas en colores por medio de generadores de colorantes indifusibles"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 7 de Marzo de 1940.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

FOR POWER

[Handwritten signature]