

PATENTE ESPAÑOLA

168440

MEMORIA 168440

descriptiva sobre "Procedimiento para la obtención de imágenes

fotográficas en colores, según el método subtractivo tricolor

por medio del revelado cromógeno"

POR

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft.

DE

Frankfurt a/Main

ALEMANIA.

PATENTE DE INVENCION

Film. 3176

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

168440

168440

16 DIC. 1911



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la obtención de imágenes fotográficas
"en colores segun el método subtractivo tricolor, por medio
"del revelado cromógeno".

Solicitantes: I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
domiciliados en Frankfurt a/Main, Alemania.

- Se conoce el hecho de que, para la obtención de imágenes fotográficas en colores segun el método subtractivo tricolor, por medio del revelado cromógeno, se consideran particularmente oportunos como colorante purpúreo, aquellos
5. colorantes que muestran con un máximo entre 520 y 560 m μ , flancos de absorción empinados y una transparencia lo más elevada posible para los rayos de luz azules. Colorantes purpúreos que no cumplen estas exigencias y que sobre todo debilitan los rayos azules, conducen a una falsificación
 10. de color. Por ejemplo, el colorante purpúreo tiene que absorber en el negativo solamente los rayos verdes, de forma que al copiar sobre el material usual de tres capas, la capa sensible al azul y la capa sensible al rojo queden expuestas por la totalidad de la luz que les corresponde.
 15. Si ahora posee el colorante purpúreo una capacidad adicio-

168440



- 2 -

nal de absorción para la zona azul del espectro, la capa del positivo sensible al azul recibe demasiado poca luz y de acuerdo con ello se formará en dicha capa demasiado poco colorante, de forma que predominará de un modo desproporcionadamente fuerte el colorante de la capa sensible al rojo; con otras palabras, en la copia se producirá una falsificación de color.

En un positivo, una absorción adicional de azul del colorante purpúreo se traduce en un empeoramiento general del color. Como substancias generadoras de colorante para púrpura se han propuesto por ejemplo pirazolonas.

Los colorantes correspondientes a estas pirazolonas poseen todos aquella capacidad adicional de absorción para el azul que solo en casos bien determinados podrá reducirse a un grado menor mediante sustitución adecuada, pero sin que por ello quede del todo anulada. También las isoxazolonas, oxindoles, hidrazidas de ésteres acetoacéticos, etc., poseen dicha indeseable absorción para el azul. Las w-cianacetofenonas, que fueron ya descritas por Fischer y Siegrist, en la Photographische Korrespondenz 1914, pág. 21, como copuladores de colorantes para el revelado cromógeno, dan cierto es, colorantes con buena transparencia para el azul; pero, esta ventaja queda nuevamente compensada por el hecho de que el máximo de absorción de dichos colorantes se encuentra a unos 500 m μ , de forma que el flanco de absorción que de por sí desciende en realidad uniformemente, abarca ya una parte considerable de la fracción azul en el espectro.

Con objeto de conseguir un máximo en la calidad del color, se necesita no solo que los flancos de absorción sean empinados, sino también que el máximo de absorción del colorante purpúreo no esté situado por debajo de 520 m μ . Resulta más favorable, especialmente para el proceso del negativo, que el máximo de absorción del colorante purpúreo esté desplazado aun más en dirección a los rayos

168440

- 3 -



de onda larga. Substancias generadoras de colorante, cuyos colorantes correspondientes cumplan estas exigencias, forman el objeto de la presente invención.

- Ya se ha propuesto emplear , para el revelado cromógeno ésteres del ácido aminoisoftálico y sus productos de sustitución, que se condensaron, en presencia de álcali, con acetonitrilo, como substancias generadoras de colorante para el rojo, produciendo colorantes rojos que están situados particularmente favorable en sentido espectral.
55. Ahora bien, hemos hecho el sorprendente descubrimiento de que los productos de reacción procedentes de todos los derivados de los ésteres del ácido isoftálico por un lado y, por otra parte, del acetonitrilo, obtenidos en presencia de álcali, como por ejemplo metal alcalino, amida sódica, acetilato sódico, etilato sódico, propilato sódico, representan substancias generadoras de colorante, cuyos colorantes de púrpura correspondientes muestran flancos de absorción con un descenso empinado y uniforme y un máximo de absorción ,segun el sustituyente, a por lo menos 520 m.μ. Estas nuevas substancias generadoras de colorante, contrariamente a los w-cianacetofenonas sustituidas antes citadas, son fácilmente y con buen rendimiento accesibles y se distinguen por una excelente solubilidad en álcali diluido . Son ejemplos de derivados de ésteres del ácido isoftálico, en el sentido de la presente invención:
60. ésteres del ácido oxiiisoftálico y sus éteres, respectivamente ésteres, como por ejemplo los ésteres del ácido metoxiiisoftálico, etoxiiisoftálico, dodeciloxiiisoftálico, esteariloxiiisoftálico, fenoxiiisoftálico, ciclohexilisoftálico, acetiloxiiisoftálico, estearoiloxiiisoftálico; el mono y diéster del ácido oxiiisoftálico y de ácidos policarboxílicos, como por ejemplo, ácido succínico, maléico, octadecileno succínico, ftálico y trimetílico. Tambien mediante enlace en otra forma se pueden introducir en el grupo hidroxilo sustituyentes valiosos,
65. como por ejemplo mediante reacción con isocianatos para
- 70.
- 75.
- 80.
- 85.



obtener uretanos, o con aldehidos para producir acetales.

Otros derivados en el sentido de la presente invención son ,por ejemplo:

90. ácido halogenoisoftálico, como por ejemplo ácido cloro o bromo isoftálico y ácido cianoisoftálico. Estos productos se obtienen , ya sea mediante halogenación del ácido isoftálico, o bien partiendo de ésteres del ácido aminoisoftálico, según Sandmeier.

95. Otros derivados según la invención son los ácidos alquilo o ariloisoftálicos, respectivamente sus ésteres, tales como se describen en los "Berichte" n.º 22, pág. 1 283 , y "Berichte" 24, pág 1 750. Particularmente valiosos son en este caso derivados de los ésteres del ácido isoftálico que contienen al lado de sustituyentes neutros, todavía cualquier átomo, o agrupación de átomos, cuya capacidad reactiva permite la reacción con otros sustituyentes para formar sustancias generadoras de colorante de propiedades especialmente deseables.

100.

105. Las sustancias generadoras de colorante según la invención pueden ser adicionadas a las soluciones de revelador cromógeno, de modo que se obtenga, en forma conocida, la imagen de color durante el revelado de capas de halogenuro de plata expuestas, o bien se incorporan, después de haber rebajado de una manera adecuada su tendencia a la difusión, ya durante el proceso de preparación a las capas de halogenuro de plata, de modo que se obtenga, al tratar estas capas de halogenuro de plata expuestas con la solución alcalina de una sustancia de revelador cromógeno, en forma conocida una imagen de color. Tales sustituyentes que rebajan la

110.

115. tendencia a la difusión se conocen muchos y se describen por ejemplo en la "Photographische Korrespondenz" 1938, pág 21, y 1939, pág. 107.

120. Dichos sustituyentes, o bien pueden introducirse en el producto de reacción resultante de los derivados de ésteres del ácido isoftálico y del álcali -acetoniitrilo,

168440

NO DIC.



- como por ejemplo, mediante preparaci3n del 6ster estearo6lico si se emplea el producto de reacci3n entre 6ster diet6lico del 6cido oxiiisof6tico y acetoniitrilo s3dico, o dichos sustituyentes est6n ya contenidos en el derivado de 6ster del 6cido isof6tico antes de su reacci3n con acetoniitrilo,
125. como por ejemplo al emplear el 6ter dodec6lico del 6ster diet6lico del 6cido oxiiisof6tico. Esta 6mplia posibilidad de sustituci3n permite influir a voluntad sobre las propiedades de dichos componentes , especialmente en cuanto a color,
130. solubilidad, rendimiento, indifusibilidad, etc. De la introducci3n de grupos que facilitan particularmente la solubilidad en el agua, en los representantes indifusibles de las sustancias generadoras de colorante segun la invenci3n, se podr6 prescindir en la mayoria de los casos
135. tambien a consecuencia de la excelente solubilidad en 6lcali. Pero, ella resultar6 posible sin m6s dificultad mediante tratamiento ulterior con agentes de sulfonaci3n, saponificaci3n parcial y especialmente procediendo a la introducci3n del radical indifusible simult6neamente con la introducci3n
140. del sustituyente que facilita la solubilidad en el agua, mediante reacci3n de los derivados que contienen grupos amino y oxi, de los derivados de 6steres del 6cido isof6tico segun la invenci3n, con aquellos anh6dridos de 6cidos plurib6sicos que lleven un radical que impide la difusi3n,
145. como por ejemplo, con anh6rido del 6cido octadecilosucc6nico.

La obtenci3n de las sustancias generadoras de colorante, segun la invenci3n, citadas a continuaci3n en los ejemplos, se realiza con ventaja segun el principio de reacci3n antes mencionado , del siguiente modo:

150. En un disolvente inerte, como por ejemplo 6ter, benzol, bencina, toluol, o nafta, "solvent", se suspenden 2 mol. de etilato s3dico, pudiendo emplearse en este caso tambien otro alquilalquilato; a esto se adiciona 1 mol. del ^{derivado} de 6ster del 6cido isof6tico, en forma de 6ster de un
155. alcohol cualquiera, luego se agregan 2 mol. de acetoniitrilo,

16844 Q⁶ DIC



calentando la mezcla de reacción durante 80 horas, agitando, sobre el baño de vapor. Se aspira, eventualmente después de diluir con éter y se lava con metanol y éter. Tratándose de derivados muy difícilmente solubles del ácido isoftálico, conviene reemplazar el disolvente inerte, total o parcialmente por piridina, tetrahidrofurano, dioxano o disolventes similares, que han de probarse para cada caso.

EJEMPLO 1.

Se disuelven 3 grs. del producto de reacción procedente de éster del ácido metoxisoftálico, de acuerdo con la descripción anterior, con acetonitrilo, se condensa en 1 litro de solución de sosa al 5% y se agregan 3 grs. de p-aminodimetilanilina. Si se revela en dicha solución una imagen de halogenuro de plata expuesta, se obtiene al lado de la imagen de plata una imagen de colorante purpúrea que puede aislarse en forma conocida mediante eliminación de la plata con un amortiguador del tipo Farmer.

EJEMPLO 2.

Se disuelven 3 grs. del producto de reacción, obtenido como antes se ha indicado, partiendo de acetonitrilo y éter bencílico del ácido oxisoftálico (en forma análoga a B. 22, pág. 2188), en 1000 cm. cúb. de solución de sosa al 5%, y se agregan 3 grs. de p.aminodimetilanilina. Si se revela en esta solución una imagen de halogenuro de plata expuesta, se obtiene al lado de la imagen de plata, una imagen de colorante purpúrea que puede aislarse en forma conocida mediante eliminación de la plata con un amortiguador del tipo Farmer.

EJEMPLO 3.

Se disuelven 3 grs. del producto de reacción, esterificado con ácido esteárico, según descripción anterior, obtenido partiendo de éster dietílico del ácido oxisoftálico y acetonitrilo, en 300 cm. cúb. de agua, a 50° C., adicionando 10 cm. cúb. de lejía de m-sosa cáustica 10 veces normal, agregando dicha solución a 500 cm. cúb. de

7
MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

168440



16 DIC

195. emulsión de halogenuro de plata. Después de secarse y exponerla, se revela esta emulsión de halogenuro de plata con una solución de 3 grs. de p-dimetilaminoanilina en 1000 cm.cúb. de solución de sosa al 5%. Se obtiene una imagen de colorante roja que podrá aislarse en forma conocida.

EJEMPLO 4.

200. El producto reducido, procedente de la reacción de éster dietílico del ácido p-nitrobenciloxisoftálico y acetonitrilo, se pone en reacción, en forma conocida, con anhídrido del ácido dodecilenosuccínico, rompiendo el ciclo de anhídrido, para obtener un enlace de amida de ácido y un grupo carboxílico libre. 3 grs. de dicho producto se introducen en 150 cm.cúb. de agua, adicionando 10 cm.cúb. de lejía de n-sosa cáustica 10 veces la normal y 300 cm.cúb. de emulsión de halogenuro de plata. Después de secarse y exponerla, se revela esta emulsión de halogenuro de plata con una solución de 3 grs. de p-dimetilaminoanilina en 1000 cm.cúb. de solución de sosa al 5%. Se obtiene una imagen de colorante roja que se podrá aislar en forma conocida.

210. EJEMPLO 5.

205. Se pone en reacción, en la forma antes descrita, éster del ácido furfurisoftálico, obtenido según "Berichte" 24, pág.1752, con acetonitrilo. Se elaboran 3 grs. de dicho producto de reacción según se indica en el ejemplo 1. Se obtiene una imagen de colorante roja.

EJEMPLO 6.

215. Se pone en reacción, en la forma descrita, éster di-etílico del ácido fenilisoftálico, obtenido según "Berichte" 24, pág.1750, con acetonitrilo. La ulterior elaboración se realiza según ejemplo 1. Se obtiene una imagen de colorante roja.

EJEMPLO 7.

220. En forma análoga se puede obtener y elaborar, en lugar del éster de ácido fenilisoftálico, el éster del ácido nitro, respectivamente, aminofenilisoftálico. El
- 225.

168440

- 8 -



196 DIC 1944

grupo amino se presta en forma conocida para la introducción de un radical que impide la difusión y las imágenes de colorante obtenidas pueden elaborarse de acuerdo con el ejemplo 3.

230.

N O T A

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 en cuanto no altere su

235.

principio fundamental. También se hace constar que dicho invento corresponde a una patente presentada en Alemania con fecha 11 de agosto de 1943 nº I 75 673 IVa/57b, accogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la

240.

esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención, por 20 años en España: "Procedimiento para la obtención de imágenes fotográficas en colores, según el método subtractivo tricolor, por medio del revelado cromógeno"; caracterizándose por lo siguiente:

245.

1º.- Procedimiento para la obtención de imágenes fotográficas en colores, según el método subtractivo tricolor, por medio del revelado cromógeno, caracterizándose porque se emplean como sustancias generadoras de colorante productos de reacción de ésteres del ácido isoftálico, con excep-

250.

ción de aquellos ésteres del ácido isoftálico que llevan en el núcleo generador un grupo amino y por lo demás ningún otro sustituyente, reaccionando dichos productos con acetonitrilo, en presencia de álcali.

255.

2º.- Procedimiento para la obtención de imágenes fotográficas en colores según el método subtractivo tricolor, por medio del revelado cromógeno"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de ocho hojas escritas por una sola cara.

Madrid 16 de diciembre de 1944.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft.
Por Poder de J. GÓMEZ ACEBO