

172854

P. 4.617

OL. 39100 - Case A-896

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



12 MAR 1946

MEMORIA DESCRIPTIVA 172854

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de GENERAL ANILINE & FILM CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 230 Park Avenue, Nueva York, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCIR CIANINAS IMINO-  
"LICAS TRINUCLEARES".

---

Este invento se refiere a tintes de cianina iminocianina trinuclear y a un procedimiento de prepararlos.

Ya se conocen tintes de cianina que contienen más de dos nucleos. Los tintes de esta clase se describen, por ejemplo, en la Patente de los EE.UU. 2.276.554 y en la patente británica 489.335. Se observará que, en los tintes mencionados en estas Patentes, el nucleos que aparece en el tinte,



172854

además de los dos núcleos heterocíclicos de nitrógeno terminales, es de carácter heterocíclico y del tipo conocido por núcleo de rodanina. Pero en estos tintes el núcleo heterocíclico central sirve para suministrar los terminales de dos sistemas resonadores distintos.

Hemos descubierto ahora una nueva clase de tintes de cianina iminólica trinuclear, en los cuales dos núcleos de nitrógeno heterocíclicos están enlazados por un radical monometínico, y en los cuales el tercer núcleo de nitrógeno heterocíclico, aunque unido a la cadena monometínica, porta un terminal común a un sistema resonador repartido que comprende los otros dos núcleos. Estos nuevos tintes tienen ciertas propiedades significativas que no poseen los tintes conocidos. Por ejemplo, los tintes son no solo excelentes sensibilizadores para emulsiones de halogenuro de plata, sino que forman sales de plata estables con iones de plata. Estas propiedades no solo hacen los tintes valiosos como tintes sensibilizadores, sino también como tintes de filtro y de anti-halo para emulsiones de halogenuro de plata.

Por tanto, es un objeto del presente invento crear una nueva clase de tintes de cianina iminólica trinuclear.

Otro objeto es un procedimiento de preparar estos tintes.

Otro objeto es crear un elemento fotográfico que comprende una emulsión de halogenuro de plata que contiene un tinte de cianina iminólica trinuclear.

Otro objeto es crear tintes de cianina iminólica trinuclear y sales de metales pesados de los mismos, que se añe-



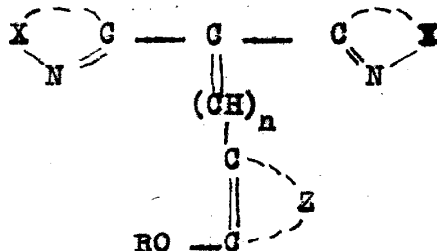
172854

den a las emulsiones fotográficas, o se aplican sobre ellas como una cubierta.

Otros objetos y ventajas del invento aparecerán en la descripción siguiente, en la cual se especifican sus detalles y realizaciones preferidos.

Hemos descubierto que cuando un bis-azól de metileno se condensa con un sistema de anillo heterocíclico de cinco o seis miembros, en presencia de un agente condensador básico, se forman tintes de cianina iminónica trinuclear que no solo son excelentes sensibilizadores para emulsiones fotográficas sino que son también excelentes tintes de filtro y anti-halo para dichas emulsiones.

Los tintes de cianina trinuclear preparados según el presente invento se caracterizan por la siguiente fórmula general:



donde X e Y son iguales o diferentes y representan los átomos necesarios para completar un sistema de anillo heterocíclico del tipo usual en los tintes de cianina, por ejemplo, indoleninas, lepidinas, oxazoles, oxazolininas, selenazoles, selenazolininas, piridina, quinolina, tiazoles, tiazolininas, sustituidos o no sustituidos; diazoles y quinazolininas y las correspondientes combinaciones policíclicas sustituidas o no sustituidas, tales como benzotiazoles, benzoselenazoles, naftotiazoles, naftoselenazoles, diacinas y similares; Z representa los átomos



172854

necesarios para completar un núcleo heterocíclico de cinco o seis miembros, por ejemplo, un ácido barbitúrico, ácido tio-barbitúrico, rodanina, oxazolidona, tiazolona, pirazolona, imidazolona, imidazolidona y similares; sustituidos o no sustituidos; -n- representa un entero impar positivo no mayor de 5, y R es hidrógeno o un metal pesado, por ejemplo, plata, plomo, mercurio y similares.

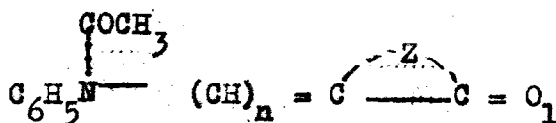
El procedimiento de preparar las cianinas iminólicas trinucleares mencionadas comprende calentar en un baño de vapor o en condiciones de reflujo una solución alcohólica de un bis-azol de metileno con un intermediario heterocíclico de cinco o seis miembros derivado del ácido barbitúrico, ácido tio-barbitúrico, rodanina, hidantoina, (imidazolona), tio-hidantoina (imidazolidona), oxazolidona, tiazolona, o pirazolona, que tiene un grupo acetanilídico reactivo enlazado con un átomo de carbono de anillo contiguo a un grupo cético de este intermediario en presencia de un agente condensador alcalino.

Los bis-azoles de metileno simétricos usados en la preparación de los nuevos tintes del presente invento se describen en el "Journal of the Chemical Society" 121, p. 464, 1922, y los bis-azoles de metileno no simétricos se describen en la Patente de los EE.UU. 2.323.503.

Los intermediarios heterocíclicos de cinco miembros derivados de rodanina, tiazolona, hidantoina, oxazolidona y pirazolona se describen en la Patente de los EE.UU. 2.186.608, y se representan por la fórmula general



172854



5 donde Z y n tienen los mismos valores que se indican arriba en la fórmula general. Más especialmente, las combinaciones representadas por esta fórmula general son como sigue:

4-(γ-acetanilidoalilideno)-1-benzotiazolil-3-metil-  
-5-pirazolona, 4-(γ-acetanilidoalilideno)-3-metil-1-fenil-5-  
-pirazolona, 5-acetanilidometileno-3-alilrodanina, 5-acetani-  
10 lidopropadienilideno-3-alilrodanina, 5-acetanilidometileno-3-  
-fenilrodanina, 5-acetanilidometileno-3-etilrodanina, 5-aceta-  
nilidometileno-3-etil-2-tio-2,4(3,5-oxazolediona, 5-(γ-aceta-  
nilidoalilideno)-2-difenilamino-4(5)-tiazolona, 5-(γ-acetani-  
15 lidoalilideno)-3-etil-2-tio-2,4(3,5)-oxazolediona, 5-(γ-ace-  
tanilidoalilideno)-3-etil-1-fenil-2-tiohidantoina, 5-(5-ace-  
tanilido-Δ 2,4-pentadienilideno)-3-etilrodanina.

Como agentes condensadores empleados en la prepara-  
ción de los nuevos tintes del presente invento pueden emplear-  
se los siguientes: bases nitrogenadas heterocíclicas tales co-  
20 mo piridina, dimetil-piridina, etil-piridina, etil-metil-piri-  
dina, trimetil-piridina, quinolina y similares, usando cata-  
lizadores básicos tales como trietil-amina, tributil-amina, car-  
bonato sódico o potásico ó agentes condensadores ácidos tales  
como ácido acético o anhídrido acético. En general, la can-  
25 tidad de agente condensador empleado puede variar dentro de  
amplios límites, por ejemplo, de 1 a 25 mols. Se prefieren  
las concentraciones comprendidas entre 1 mol y unas 15 mols.

Cuando 1 mol de un bis-azol de metileno se condensa



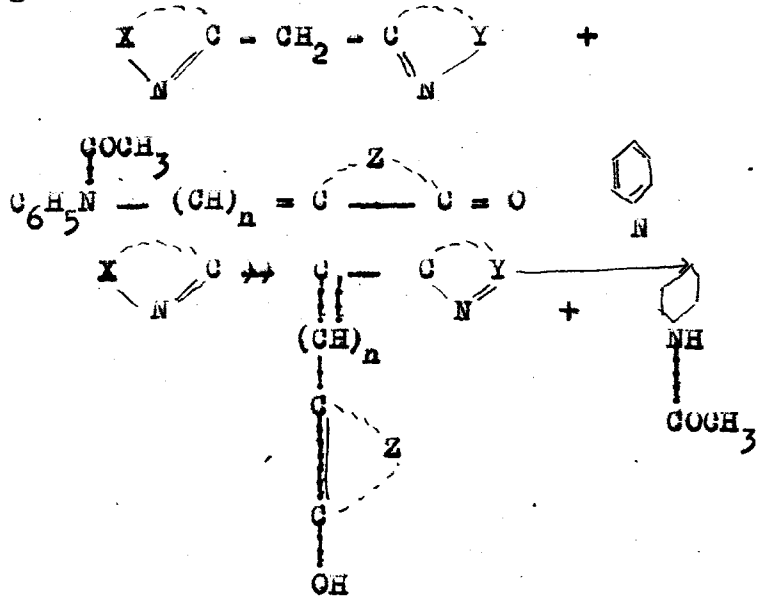
MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

12 MAR 1946

172854

con 1 mol de un intermediario heterociclico de cinco o seis miembros en presencia de un agente condensador, por ejemplo, piridina, sobreviene una reaccion que pueda escribirse como sigue:

5



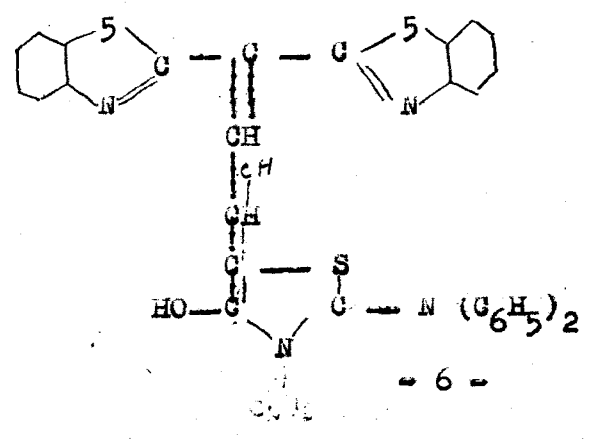
Los siguientes ejemplos describen en detalle los procedimientos para realizar los objetos anteriores, pero debe entenderse que se insertan meramente a los fines de ilustración y que no deben interpretarse como limitadores de la finalidad del invento.

10

EJEMPLO I

2-difenilamino-4-hidroxi-5- $\omega, \omega$ -dibenzotiazolil-butadienil-(1,3) tiazolina.

15



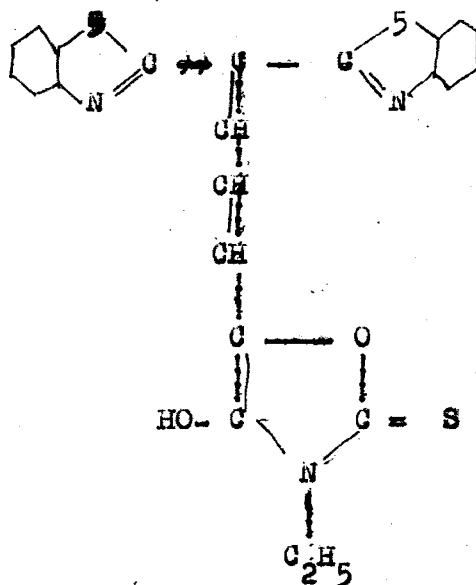


172854

2,8 g (1 mol) de bis-benzotiazol de metileno y 4.4 g (1 mol.) de 5-( $\gamma$ -acetañilidoalilideno)-2-difenilamino-4(5)-tiazolona se mezclaron en 20 cm<sup>3</sup> de piridina seca que contenía 1 cm<sup>3</sup> de trietilamina. La mezcla se hirvió bajo reflujo durante 1 1/2 horas, se enfrió y se diluyó con 5 cm<sup>3</sup> de agua. La mezcla se agitó vigorosamente durante unos cuantos minutos y luego se diluyó con 10 cm<sup>3</sup> de agua. En reposo se separó un aceite que por decantación se quitó del líquido que sobrenadaba. El aceite se disolvió en una cantidad mínima de metanol y se diluyó con solución de ácido perclórico al 5%. El tinte que se separó se hirvió dos veces con alcohol etílico al 95 % y luego se secó.

EJEMPLO II

2-tio-3-etil-4-hidroxi-5- $\omega, \omega'$ -dibenzotiazolil-butadienil-(1,3)-dihidroxazol.



2.8 g (1 mol) de bis-benzotiazol de metileno y 3.3 g (1 mol.) de 5-( $\gamma$ -acetañilidoalilideno)3-etil-2-tio-2,4

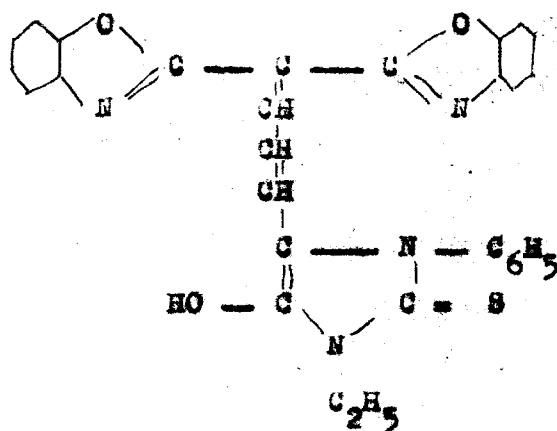


172354

(3.5)-oxazolona se mezclaron con 20 cm<sup>3</sup> de piridina seca que contenía 1 cm<sup>3</sup> de trietilamina. Se hirvió la mezcla en reflujo durante 1 1/2 horas, se enfrió y se diluyó con 5 cm<sup>3</sup> de agua. La mezcla se agitó vigorosamente durante unos cuantos minutos, y se diluyó más con 10 cm<sup>3</sup> de agua. En reposo se separó un aceite que por decantación se quitó del líquido que sobrenadaba. El aceite se disolvió en una cantidad mínima de metanol y se diluyó con solución de ácido perclórico al 5 %. El tinte que se separó se hirvió dos veces con alcohol etílico al 95 % y luego se secó.

EJEMPLO III

1-fenil-2-tio-3-etil-4-hidroxi-5- $\square_{w,w}$ -dibenzoxazolil-butadienil (1,3) $\square$  dihidrimidazol



15 2,5 g (1 mol) de bis-benzoxazol de metileno y 3.6 g (1 mol) de 5- ( $\gamma$ - acetanilidealilideno)3-etil-1-fenil-2-tiohidantoina se mezclaron con 20 cm<sup>3</sup> de piridina seca que contenía 1 cm<sup>3</sup> de trietilamina. La mezcla se hirvió en reflujo durante 1 1/2 horas, se enfrió y se diluyó con 5 cm<sup>3</sup> de agua. La mezcla se agitó vigorosamente durante unos pocos minutos y se diluyó más con 10 cm<sup>3</sup> de agua. En el reposo se separó

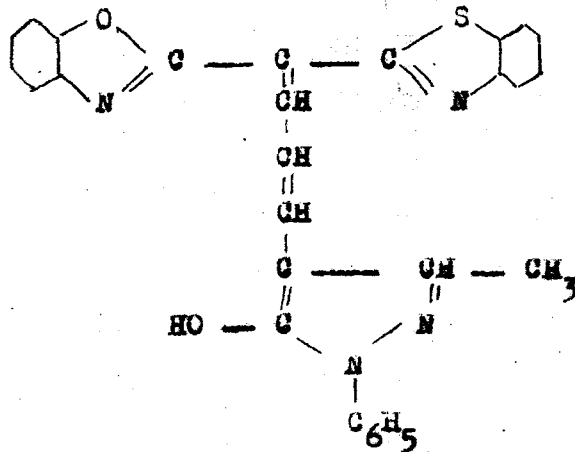
172854



un aceite que por decantación se quitó del líquido que sobrenadaba. El aceite se disolvió en una cantidad mínima de metanol y se diluyó con solución de ácido perclórico al 5%. El tinte que se separó se hirvió dos veces con alcohol etílico al 95 % y luego se secó.

EJEMPLO IV

1-fenil-3-metil-5-hidroxi-4-<sup>[w,w]</sup>-bensoxa-benzotiazolil-butadienil (1,3)-pirazol



10 2,6 (1 mol) de 2,2'-bensoxazolil-benzotiazolil-metano y 3.4 g (1 mol) de 4-(γ-acetamididoalilideno)-3-metil-1-fenil-5-pirazolona se mezclaron con 20 cm<sup>3</sup> de quinolina seca que  
 15 contenía 1 cm<sup>3</sup> de trietilamina. La mezcla se hirvió en reflujo durante 1 y 1/2 horas, se enfrió y se diluyó con 5 cm<sup>3</sup> de agua. La mezcla se agitó vigorosamente durante unos pocos minutos y se diluyó mas con 10 cm<sup>3</sup> de agua. En reposo se separó un aceite que por decantación se quitó del líquido que  
 20 sobrenadaba. El aceite se disolvió en una cantidad mínima de metanol y se diluyó con solución de ácido perclórico al 5%. El tinte que se separó se hirvió dos veces con alcohol



R. 1946

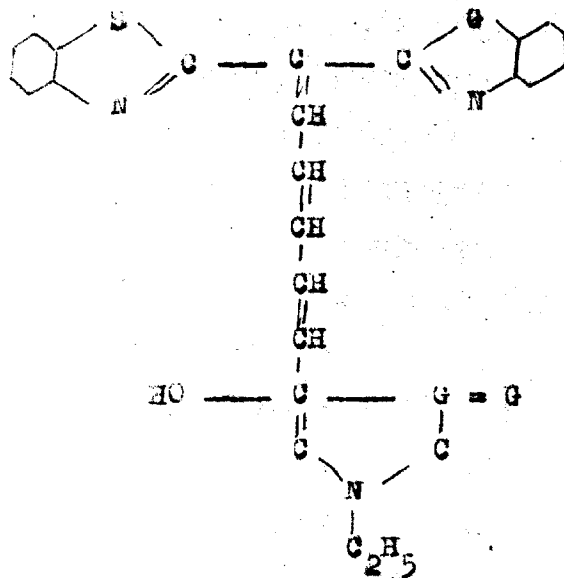
172854

MILA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

etilico al 95 % y luego se secó.

EJEMPLO V

5 2-tio-3-etil-4-hidroxi-5- $\left[ \begin{array}{l} w, w \\ \text{dibenzotiazolil-hexa-} \\ \text{trienil (1,3,5)} \end{array} \right]$  dihidrotiazol



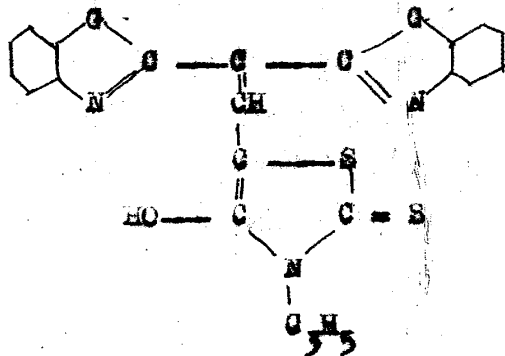
2.8 g (1 mol) de bis-benzotiazol de metileno y 3.6 g (1 mol) de 5-(5-acetanilido) $\Delta$  2,4-pentadienilideno)3-etilroanina se mezclaron en 20 cm<sup>3</sup> de piridina etilica seca que contenía 1 cm<sup>3</sup> de tributilamina. La mezcla se hirvió en reflujo durante 1 1/2 horas, se enfrió y se diluyó con 5 cm<sup>3</sup> de agua. La mezcla se agitó vigorosamente durante unos cuantos minutos y luego se diluyó con 10 cm<sup>3</sup> de agua. En reposo se separó un aceite que por decantación se quitó del líquido que sobraba. El aceite se disolvió en una cantidad mínima de metanol y se diluyó con solución de ácido perclórico al 5 %. El tinte que se separó se hirvió dos veces con alcohol etílico al 95 % y luego se secó.



112054

E J E M P L O VI

2-tio-3-alil-4-hidroxi-5-( $\beta, \beta$ -dibenzoitiazolil-eteril)dihidrotiazol.



1.4 g de bis-benzoitiazol de metileno y 1.6 g de 3-alil-5-acetamidometileno-redúmina se disolvieron en 15 cm<sup>3</sup> de piridina seca que contenía 1 cm<sup>3</sup> de trietilamina. La mezcla se sometió a reflujo durante 1 1/2 horas, se enfrió y se diluyó con 5 cm<sup>3</sup> de agua. La mezcla se agitó vigorosamente y luego se siguió diluyendo con 10 cm<sup>3</sup> de agua. El aceite que se separó espesó pronto y la porción de líquido se decantó. El aceite se disolvió en una cantidad mínima de metanol y se diluyó ampliamente con solución de ácido perclórico al 5 %. El tinte que se separó se hirvió dos veces con alcohol etílico.

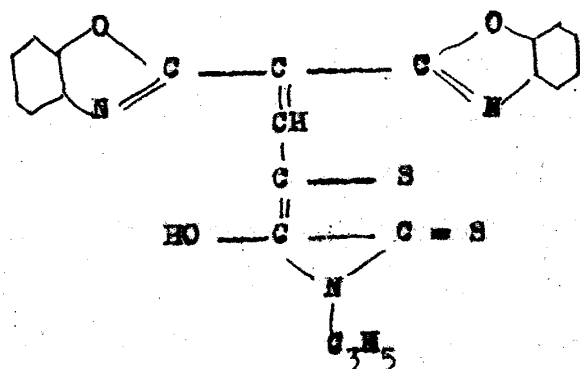
Una solución de alcohol etílico de 20 mg del tinte se incorporó a 1 kg de emulsión de cloruro de plata que contenía una pequeña cantidad de bromuro de plata y tenía un contenido total de 4-5 % de halogenuro de plata. El tinte comienza una sensibilidad de aproximadamente 650 m $\mu$  con una sensibilidad máxima de 600 m $\mu$  aproximadamente.

E J E M P L O VII

2-tio-3-alil-4-hidroxi-5-( $\beta, \beta$ -dibenzoitiazolil-eteril)dihidrotiazol.



172854



5 5 g de bis-benzoxazol de metileno y 6.4 de 3-allyl-5-acetanilidonetileno-rodamina se disolvieron en 30 cm<sup>3</sup> de piridina seca y se añadieron 5 g de acetato sódico anhidro. La mezcla se sometió a reflujo durante 3 horas, se enfrió y se añadió agua para precipitar al tinte como un aceite. La mezcla enfriada se dejó en reposo una noche y el aceite solidificado se separó por filtración y se lavó con agua. El tinte bruto se disolvió de nuevo en 60 cm<sup>3</sup> de piridina y se diluyó cuidadosamente con agua hasta que se volvió nebuloso. La solución de piridina diluida se enfrió durante 4-5 horas, y los materiales no reaccionados se separaron por filtración. El filtrado se trató con solución de ácido perclórico al 5 % hasta ponerse nebuloso, y en reposo se separaron los cristales de tinte. El tinte se lavó con agua y se secó.

20 Una solución en alcohol etílico de 20 mg del tinte se incorporó al kg de emulsión de cloruro de plata que contenía una pequeña cantidad de bromuro de plata y tenía un contenido total de 4-5 % de halogenuro de plata. El tinte da una sensibilidad de unas 630 mμ, con una sensibilidad máxima de unas 570 mμ.

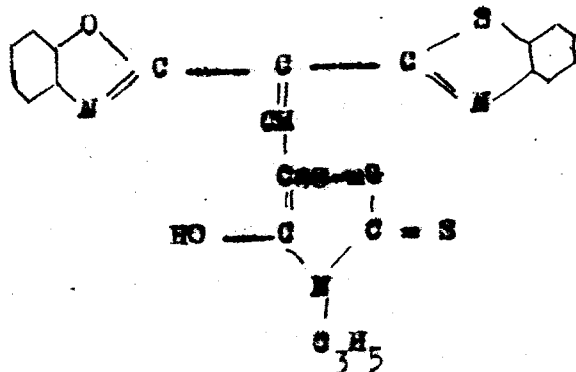
25

EJEMPLO VIII



172854

2-tio-3-alil-4-hidroxi-5-( $\beta,\beta$ -benzenotiazolil-  
eteal) dihidrotiazol.



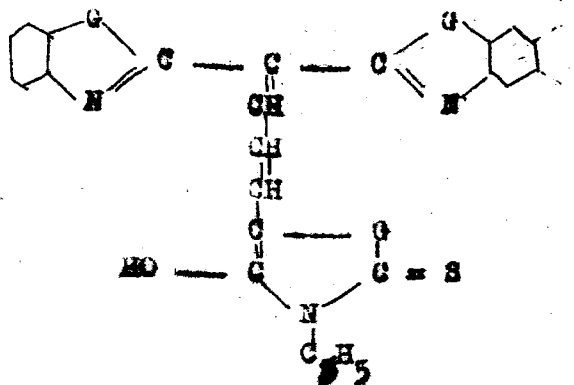
5 El procedimiento para la preparación del tinte anterior fué el mismo que el del ejemplo VII, con la excepción de que se emplearon como materias de partida 2.7 g de 2,2'-benzotiazolil-benzotiazolil-metano y 3.2 g de 3-alil-5-acetanilidometileno-rodamina.

10 Una solución en alcohol etílico de 20 mg del tinte se incorporó a 1 k de emulsión de cloruro de plata que contenía una pequeña cantidad de bromuro de plata, y tenía un contenido total de 4-5 % de halogenuro de plata. El tinte comunica una sensibilidad de unas 640 m $\mu$ , con una sensibilidad máxima de unas 590m $\mu$ .

15

EJEMPLO IX

2-tio-3-alil-4-hidroxi-5-[w,w]-dibenzotiazolil-butadienil-(1,3) dihidrotiazol.





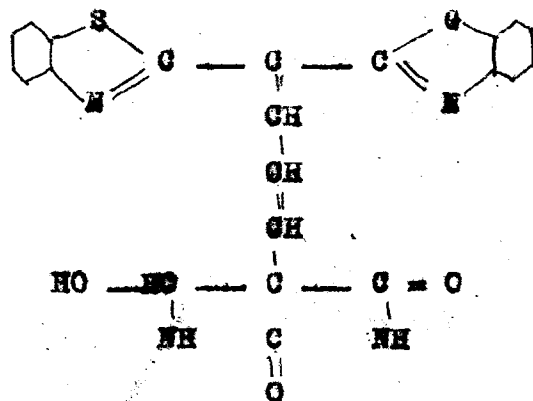
172854

3,4 g de 3-allyl-5-acetanilidopropadienil-1,3-redu-  
 nina, y 3,2 g de bis-benzotiazol de metileno se disolvieron  
 en 30 cm<sup>3</sup> de piridina seca y se añadieron 0,5 cm<sup>3</sup> de trietil-  
 amina. La mezcla se calentó en un baño de vapor durante 30 mi-  
 5 nutos. La mezcla de reacción se diluyó con un volumen igual  
 de agua. En reposo se separó un aceite por decantación que  
 se quitó del líquido que sobrenadaba. El aceite se disolvió  
 en una cantidad mínima de metanol y se diluyó con solución de  
 ácido perclórico al 5%. El tinte que se separó se hirvió dos  
 10 veces con alcohol etílico al 95 %.

Una solución en alcohol etílico de 20 mg de tinte  
 se incorporó a 1 kg de emulsión de cloruro de plata que conte-  
 nía una pequeña cantidad de bromuro de plata y tenía un con-  
 tenido total de 4-5 % de halogenuro de plata. El tinte con-  
 15 tiene una sensibilidad de unas 620 mμ con una sensibilidad mí-  
 nima de unas 570 mμ.

E J E M P L O X

6-hidroxi-5- $\alpha,\alpha'$ -dibenzotiazolil-butadienil (1,3)



2,8 g (1 mol) de bis-benzotiazol de metileno y 2,8 g  
 (1 mol) de 5- $\gamma$ -acetanilidoalilideno)-2,4,6,-trietilamino-  
 hidropirimidina, se mezclaron en 20 cm<sup>3</sup> de piridina seca que



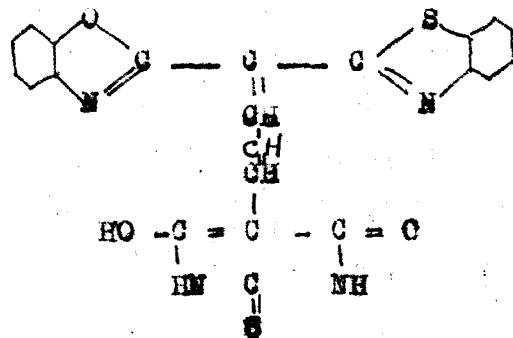
172854

5 contenía 1 cm<sup>3</sup> de trietilamina. La mezcla se hirvió en reflujo durante 1 1/2 horas, se enfrió y luego se diluyó con 5 cm<sup>3</sup> de agua. La mezcla se agitó vigorosamente durante unos minutos y luego se diluyó más con 10 cm<sup>3</sup> de agua. En reposo se separó un aceite que por decantación se quitó del líquido que sobrenadaba. El aceite se disolvió en una cantidad mínima de metanol, y se diluyó con solución de ácido perclórico al 5 %; el tinte que se separó se hirvió dos veces con alcohol etílico al 95 % y luego se secó.

10

EJEMPLO XI

2-tio-4-oxo-6-hidroxi-5- $\square$ W,W-benzoxasolilbutadienil (1,3)  $\square$  tetrahidropirimidina.



15

15 2.7 g (1 mol) de 2,2'-benzoxasolil-benzotiazolil-metano y 2.9 g (1 mol) de 5-( $\gamma$ -acetanilidoalilideno)-2-tio-4,6-dicetohexahidropirimidina, se mezclaron con 20 cm<sup>3</sup> de piridina seca que contenía 1.0 cm<sup>3</sup> de trietilamina. La mezcla se hirvió en reflujo durante 1 1/2 hora, se enfrió y se diluyó con 5 cm<sup>3</sup> de agua. La mezcla se agitó vigorosamente durante unos cuantos minutos y luego se diluyó más con 10 cm<sup>3</sup> de agua. En reposo se separó un aceite que por decantación se quitó del líquido que sobrenadaba. El aceite se disolvió en una cantidad mínima de metanol y se diluyó con solución de ácido per-



12

172854

clórico al 5 %. El tinte que se separó se hirvió dos veces con alcohol etílico al 95 % y luego se secó.

5

En la preparación de emulsiones que contengan estos tintes de cianina iminólica trinuclear, el tinte puede disolverse en alcohol metílico y etílico, y un volumen de esta solución que contenga de 5 a 50 miligramos del tinte puede añadirse a 1 litro de emulsión. Aunque en la práctica general puede no ser necesario añadir el tinte en cantidades mayores que las citadas, en general, para resultados satisfactorios,

10

son suficientes cantidades comprendidas entre 5 y 25 mg para obtener el máximo efecto sensibilizador. Sin embargo, no se quiere limitar el invento a las cantidades que se acaban de indicar, pues en cada caso la cantidad más adecuada se averiguará con unos cuantos experimentos comparativos. Los tintes

15

pueden añadirse a la emulsión en forma de soluciones. Disolventes adecuados, como se indican en los ejemplos, son los alcoholes, por ejemplo metílico o etílico, que pueden ser anhidros o diluidos con un pequeño volumen de agua. En la práctica, los tintes se aplican a la emulsión en cualquier período de su producción, pero con preferencia se añaden a la emulsión terminada antes de aplicarla.

20

Los ejemplos anteriores son solo ilustrativos, y no deben interpretarse como limitativos del invento, ya que será evidente para los profesionales que los tintes del presente invento pueden incorporarse a emulsiones fotográficas por procedimientos distintos de los aquí descritos.

25

Los tintes de este invento se caracterizan además por su capacidad para formar sales insolubles de metales, este



172854

es, sales de plata, de plomo y de mercurio, debido a la presencia de un grupo hidroxilo formador de sales en el núcleo de mercocianina. Así, por ejemplo, en presencia de iones de plata se forman sales de plata insolubles. Además estas sales de plata son solubles en baños de tratamiento fotográfico, tales como el de tiosulfato sódico. Por tanto, los tintes de este invento son prontamente aplicables como tintes de filtro fotográfico no difusivos y de anti-halo en materiales fotográficos, en forma de sus sales de plata. Los tintes pueden incorporarse directamente a la emulsión fotográfica o aplicarse en la forma conocida debajo de la capa de emulsión, como capa intermedia entre el soporte y la emulsión, como una capa de respaldo en la superficie posterior del soporte de emulsión, o como una capa intermedia entre las dos capas de emulsión.

Los ejemplos siguientes ilustran el uso de los tintes de este invento en forma de sales de plata, como filtro y agentes de anti-halo.

#### E J E M P L O   X I I

Se preparó una capa de filtro fotográfico mezclando los ingredientes siguientes para formar una dispersión de sal de plata coloreada, en gelatina:

##### Solución A

2-tio-3-alil-4-hidroxi-5-( $\beta/\beta$ -dibenzoxazolil-eteril)- -dihidrotiazol	2.7 g
Agua	100 cm <sup>3</sup>
Carbonato sódico(anhidro)	2.1 g
Gelatina (solución 10%)	25 cm <sup>3</sup>

##### Solución B

Agua	100 cm <sup>3</sup>
------	---------------------



346

172854

Nitrate de plata

1.7 g

## Solución C

Gelatina (solución 10%)

100 cm<sup>3</sup>

5 La solución B se añadió a la solución A con rápida agitación. Al cabo de varios minutos se añadió la solución C. La plata del nitrato de plata formó una sal de plata con el grupo hidroxilo del tinte en la solución de gelatina. La suspensión de gelatina final así obtenida se aplicó sobre una película fotográfica en la forma ordinaria para servir como una capa de filtro amarillo para la absorción de luz azul.

10 La sal de plata del tinte es difusiva.

La cantidad de sal de plata usada según el presente invento, variará un tanto según el color deseado. En general puede usarse con satisfactorios resultados una cantidad mayor que la dada en el ejemplo XII.

15

Para la producción de capas anti-halo, las sales de plata de los tintes de cianina iminólica trinuclear del presente invento se incorporan en gelatina, se tratan con nitrato de plata, y las dispersiones así obtenidas se aplican en la forma conocida como revestimientos debajo de la capa de emulsión, como capa intermedia, entre el soporte y la emulsión, o como capa de respaldo en la superficie trasera del soporte de emulsión, o como soporte sobre la emulsión, cuando el material está destinado a ser impresionado al través del soporte.

20

25

E J E M P L O XIII

Se preparó una capa anti-halo fotográfica mezclando los siguientes ingredientes para formar una dispersión coloreada de sal de plata, en gelatina.



MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

172854

Solución A

	1-fenil-3-metil-5-hidroxi-4-[w,w]-benzoxa-benzotiazolil-bu-	
	tadienil-(1,3) irazol	7.0 g
	Agua	200 cm <sup>3</sup>
5	Hidróxido sódico (4%)	7.5 cm <sup>3</sup>
	Gelatina (solución 10%)	100 cm <sup>3</sup>

Solución B

	Agua	100 cm <sup>3</sup>
	Nitrato de plata	3.4 g

10

Solución C

	Gelatina (solución 10%)	300 cm <sup>3</sup>
--	-------------------------	---------------------

15

La solución B se añadió a la solución A con rápida agitación. Al cabo de varios minutos se añadió la solución C. La suspensión en gelatina final de la sal de plata así obtenida se aplicó sobre un soporte en la forma acostumbrada, como una capa anti-halo.

20

Se ha comprobado que las capas de filtro y de anti-halo preparadas como arriba se describe tienen propiedades de filtro y de anti-halo especialmente buenas, y que no surten efecto sobre las propiedades normales de conservación de la capa sensible a la luz.

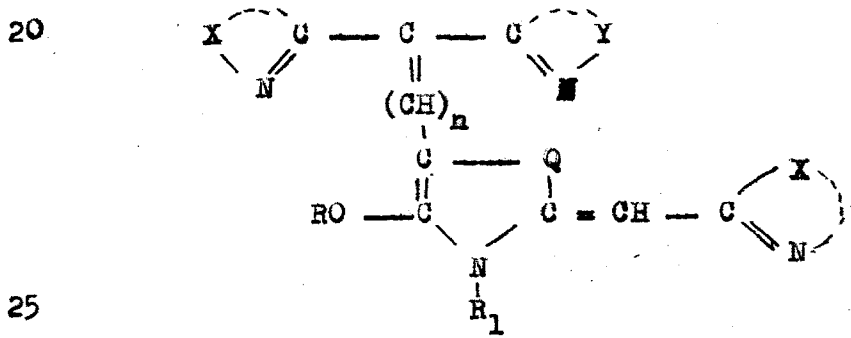
25

Aunque el presente invento se ha descrito con considerables detalles con referencia a ciertos procedimientos, materiales y usos preferidos, debe entenderse que la nueva clase de tintes de cianina iminólica trinuclear y su uso como tintes sensibilizadores, de filtro y de anti-halo, no se limita a aquellos, y que pueden hacerse numerosas variaciones y modificaciones en los ejemplos descritos en la Memoria anterior, por ejemplo, porque los tintes que contienen un núcleo de nereo-



172854

5 cianina, por ejemplo, nucleó de oxazolidona, hidantoina (imidazolona) y rodanina, como se representan en los ejemplos II, III y V a IX inclusivas pueden seguir tratándose con una combinación cuaternizadora, tal como yoduro de metilo. La combinación cuaternizada se condensa luego en condiciones de reflujo con una base o sal de cationio tal como N-metil-2-metil-  
 10 -benzotiazol, que tiene un grupo metílico reactivo en la posición alfa con el átomo de nitrógeno en presencia de un agente condensador tal como piridina, quinolina y similares. En la primera reacción (alcoilación), la cianina iminólica trinuclear se modifica en la medida en que se cuaterniza el átomo de nitrógeno en la posición 3 del anillo de oxazolidona, hidantoina o rodanina, y el átomo de azufre en la posición 2 se convierte en un grupo de tio-éster. En la segunda reacción  
 15 (condensación), la cianina iminólica trinuclear alcoilada se condensa con una base o sal de cationio, con lo cual se obtienen combinaciones nuevas, que son también útiles como agentes sensibilizadores, de filtro y de anti-halo, y que tienen las siguientes fórmulas generales:



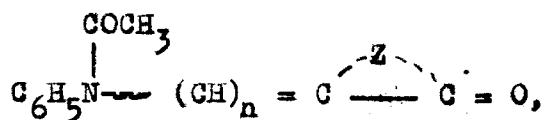




1946

172854

de hacer reaccionar un bis-azol de metileno con una combinación de la siguiente fórmula:



5 donde Z representa los átomos necesarios para completar un miembro seleccionado de la clase compuesta por un sistema de anillo heterocíclico de cinco y seis miembros, y n representa un entero impar positivo de 1 a 5.

10 2º - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., para producir un tinte de cianina iminóica trinuclear, caracterizado por el hecho de que comprende hacer reaccionar una proporción molecular de bis-benzoxazol de metileno con una proporción molecular y de 3-alil-5-acetanilidometileno-rodanina.

15 3º - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., de producir un tinte de cianina iminóica trinuclear, caracterizado por el hecho de que comprende hacer reaccionar una proporción molecular de bis-benzotiazol de metileno con una proporción molecular de 3-alil-5-acetanilidopropodienil-1.3-rodanina.

20 4º - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., de producir un tinte de cianina iminóica trinuclear, caracterizado por el hecho de que comprende hacer reaccionar una proporción molecular de 2.2'-benzoxazolil-benzotiazolil-metano con una proporción molecular de 3-alil-5-acetanilidometileno-rodanina.

25 5º - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., en el cual la reacción se realiza en presencia de una base de nitrógeno heterocíclica que contiene una amina terciaria.

6º - Un procedimiento según se reivindica en el punto



MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

172854

2º., en el cual la reacción se realiza en presencia de piridina que contiene trietilamina.

7º - Un procedimiento de producir cianinas iminólicas trinucleares.

5 Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de veintitres hojas escritas por una sola cara.

Madrid,

12 MAR 1946

P. A.

Alberto de Izabara  
Por Poder