

173412

P.- 4821.-

OL. Nº. 39750.-Case E-139.-



-31

-3 MAY. 1946

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

MEMORIA DESCRIPTIVA 173412

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de GENERAL ANILINE & FILM CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 230, Park Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCIR IMAGENES DE TINTE AZO EN ELEMENTOS FOTOGRAFICOS".

El presente invento se refiere a la fotografía en colores y más especialmente a un procedimiento de producir imágenes de tinte azo en elementos fotográficos, y a elementos fotográficos que contienen nuevos componentes formadores de color.

5

Uno de los procedimientos ampliamente propuestos para su uso en la actualidad para producir imágenes fotográficas en color implica el llamado procedimiento de revelado formador de color. Por este procedimiento, se producen in situ tintes de quinoneimina y azo-metina con una imagen de plata haciendo reaccionar un componente formador de color, tal como un fenol, o una combinación que tenga un grupo de metileno reactivo con los productos de oxidación de un revelador amino-aromático primario. La mayor parte de los tintes que se producen por estos

10



1946

173412

métodos no son lo bastante resistentes a la luz para dar imágenes de buenas propiedades duraderas. Otros tintes son muy sensibles a los ácidos y se desvanecen o pierden sus valores de color cuando se someten a los materiales ácidos que pueden resultar de descomposición de la película de base o que pueden estar presentes en la atmósfera.

Es sabido que los tintes azo son en general más estables a la luz y a los materiales ácidos que la mayoría de los tintes de quinoneimina o azo-metina que resultan del método de revelado formador de color. Los tintes azo tienen además la ventaja de que es posible, cuando se usan los mismos, producir un campo insólitamente ancho de imágenes de color, aumentando así la posibilidad de obtener una reproducción fotográfica fiel del color fotografiado. Como consecuencia, se han hecho tentativas para tratar películas en color produciendo las imágenes de color de tintes azo.

Estos métodos pueden en general clasificarse en dos grupos: 1º. en el cual los tintes azo se emplean para teñir previamente las emulsiones fotográficas siendo luego los tintes destruidos en los lugares definidos por la imagen de plata, y 2º. en los cuales las imágenes de tinte azo se producen de componentes sin color durante el tratamiento de la película.

El primero de estos dos métodos se conoce por método de viraje de tinte de plata, y su método de aplicación se describe, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos, 2.020.775. Muchas ramificaciones del segundo método se han propuesto en la técnica anterior. Una de ellas (véase patentes de los Estados Unidos 1.758.572) implica la incorporación a la emulsión de componentes de azo o acoplamiento insolubili-



173412

- 3 -

zados y aminos diazotizables. Después de la exposición y el revelado, la emulsión se somete a la acción de un baño de viraje que endurece la emulsión en los lugares definidos por la imagen de plata. Tratando luego la emulsión con un baño de diazotización, el baño actúa sólo donde la película ha sido desendurecida para efectuar así la diazotización y acoplamiento de los componentes presentes en la emulsión.

Otro método (véase patente de los Estados Unidos 1.963.197) se vale del hecho de que las combinaciones de diazonio pueden formar antidiazoatos de plata. Según este procedimiento, una imagen de plata se vira y trata con un antidiazoato alcalino para producir la reacción entre la imagen de plata virada y el antidiazoato, para formar el antidiazoato de plata. El antidiazoato alcalino soluble en agua se quita luego por lavado. Sometiendo la emulsión tratada a la acción de una combinación de acoplamiento en presencia de un agente ácido, el diazoato reacciona con ella para producir una imagen de tinte.

Otro procedimiento (véase patente de los Estados Unidos 2.313.875) implica la conversión de las imágenes de plata en imágenes de sal de plata insolubles que a su vez se convierten en imágenes de sal de cinc insolubles. Estas últimas se emplean luego para producir sales dobles de cinc y diazonio que son adecuadas para producir tintes azo en el acoplamiento por un componente azo.

Otro método (patente de los Estados Unidos 2.333.126) propone incorporar a una emulsión un componente acoplador, impresionar, revelar y fijar la emulsión, y luego acoplar el componente acoplador con una combinación de diazonio en presencia

= 314



173412

de una sal de metal pesado. Por mediación de la sal de metal pesado se forma el tinte en las áreas libres de la imagen de plata.

5 Todos estos procedimientos, según revela el estudio, tienen ciertos defectos que han militado contra la adopción de los mismos por la técnica para fines prácticos. Por ejemplo, el procedimiento de viraje de tinte de plata es inadecuado para usarlo en la toma de películas debido al hecho de que las capas de emulsión previamente teñidas actúan como capas de filtro, impidiendo la debida exposición de la película. Los otros métodos son en general lentos, de difícil ejecución, y de interés en general más teórico que práctico. Rara vez dan una reproducción exacta de los colores originales en el sujeto fotográfico, debido a las muchas operaciones que implican.

15 Se ha descubierto ahora que pueden formarse imágenes de tinte azo en elementos fotográficos sencillamente por el uso con los componentes de acoplamiento de tinte azo habituales, de N-acil-N-aril-hidracinas como reveladores de color. Recurriendo a esta clase de combinaciones, se ofrece un medio para vencer muchas de las dificultades previamente encontradas al preparar las imágenes de tinte azo. Como los componentes son incolores cuando se incorporan a la emulsión propiamente dicha no actúan como capas de filtro como en el método de viraje de tinte de plata. Por otra parte, el procedimiento participa de la simplificación del método de revelado formador de color, pero da, en lugar de los tintes de azo-metina y quinonimina, los más duraderos tintes azos. Con este procedimiento pueden obtenerse negativas fotográficas en color, positivas o copias que comprendan una o más capas, con un alto grado de



exactitud sin encontrar los problemas inherentes al uso de los métodos conocidos.

Es, pues, un objeto del presente invento producir imágenes de tinte azo empleando N-acil-N-aril-hidracinas como reveladores de color.

Es otro objeto del presente invento producir imágenes de tinte azo sometiendo una emulsión impresionada a la acción de un revelador de color que comprende una N-acil-N-aril-hidracina y un componente de acoplamiento.

Es otro objeto del invento producir imágenes de tinte azo de una emulsión que contiene un componente de acoplamiento azo no difusor, sometiendo la emulsión después de la exposición al revelado en un revelador alcalino que contenga una N-acil-N-aril-hidracina.

Es otro objeto del presente invento producir imágenes positivas de tinte azo por el procedimiento inverso empleando N-acil-N-aril-hidracinas como revelador de color.

Es otro objeto del invento producir imágenes de tinte azo empleando una N-acil-N-aril-hidracina como revelador de color y como componente de acoplamiento.

Es otro objeto del invento producir imágenes de tinte azo en una emulsión que contiene como componentes de color una N-acil-N-aril-hidracina y un componente de acoplamiento azo no difusor y revelar la película por medio de una solución alcalina.

Otro objeto de este invento es una emulsión fotográfica que contiene una N-acil-N-aril-hidracina como componente formador de color.

Otro objeto del invento es una emulsión fotográfica



173412

que contiene un componente de acoplamiento y una N-acil-N-aril-hidracina como componente de revelado.

Otros importantes objetos del invento se verán conforme avance la descripción.

5

La base en que se funda el presente invento es el descubrimiento de que cuando las N-acil-N-aril-hidracinas se someten en un agente alcalino a la acción de un agente oxidante en presencia de un agente de acoplamiento habitual en la formación de tintes azo, se produce un tinte azo. Así se ha

10

descubierto que, añadiendo una pequeña cantidad de 2-fenil-semicarbacida a una solución de carbonato sódico de sal R e incorporando a la solución una pequeña cantidad de un agente oxidante tal como unos pocos cristales de periodato potásico, se forma inmediatamente un tinte rojo en la superficie de los

15

cristales del agente oxidante. Actuando sobre este descubrimiento, se hicieron tentativas para comprobar si un halogenuro de plata impresionado podría sustituir al agente oxidante y acondicionar la N-acil-N-aril-hidracina para coplamiento con el componente de acoplamiento. Se descubrió que el fenómeno

20

previamente mencionado se realizaba tratando un halogenuro de plata impresionado con una N-acil-N-aril-hidracina, en presencia de un componente de acoplamiento. La N-acil-N-aril-hidracina opera para convertir el halogenuro de plata impresionado en plata y simultáneamente se acondiciona para el acoplamiento

25

con el componente de acoplamiento. Se comprobó además, que este resultado se conseguía sin tener en cuenta la naturaleza de la imagen de plata latente que intervenía, esto es, si era una imagen latente original, una imagen latente invertida o una imagen de halogenuro de plata virada. En cada caso, el efecto oxi-



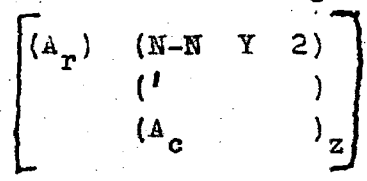
173412

dante producido al tratar la imagen latente con N-acil-N-aril-hidracina actuó sobre la hidracina para hacerla adecuada para el acoplamiento con un componente de acoplamiento con el fin de producir una imagen de tinte azo in situ con una imagen de plata.

5

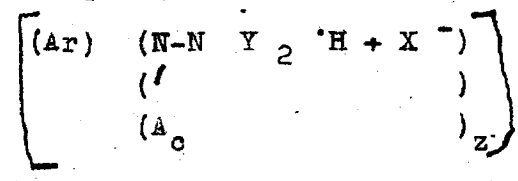
Las N-acil-N-aril-hidracinas cuyo uso propone el presente invento tienen la siguiente fórmula estructural:

10



y pueden usarse como tales o en forma de sus sales, que tienen la constitución siguiente:

15



20

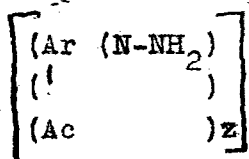
En estas fórmulas Ar es un radical mono-o polivalente derivados de una combinación que tiene estructura aromática, tal como benceno, naftaleno, antraceno, fenantreno, pirazol, tiazol, pirrol, fureno, tiofeno o similares, Ac es un grupo acílico o un grupo de caracter similar tal como -COR, -CON^R, -COOR, -CN, -CSN^R, -SO₂R, -C^R_M (= NR), -SO₃⁻M⁺, en la cual R es hidrógeno, alkilo tal como etilo, metilo, propilo, butilo, amilo, octilo, decilo, estearilo y similares, aralkilo, tal como bencilo y similares, o aromático tal como fenilo, toluilo, metoxifenilo, naftilo, difenilo, antrilo, fenantrilo, pirazolilo y similares, M es un catión metálico o un catión de una base inorgánica, esto es, amonio y similares o una base orgánica tal como piridinio, morfolinio y similares, Z es un entero de 1 a 3, e Y es hidrógeno o un grupo que se separa fácilmente por modi-

30



ficación del pH de la solución tal como $-CO.O^{-}M^{+}$, $-SO_3^{-}M^{+}$, y similares, teniendo M los valores antes referidos, y X representa un anión de un ácido tal como $-Cl^{-}$, $-SO_4 = HSO_4 =$, $-I-$, y similares. Las combinaciones de la fórmula anterior en todo caso se convierten fácilmente en la estructura de N-acil-N-
 5 aril-hidracina, correspondiente a la siguiente fórmula meramente cambiando el pH de la solución respectiva:

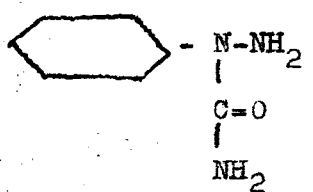
10



Ejemplos de N-acil-N-aryl-hidracinas que caen dentro de la categoría anterior y que han resultado eficaces para el objeto son:

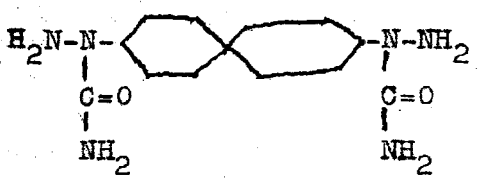
2-fenil-semicarbácida de la fórmula

15



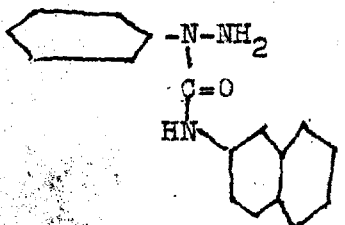
bis-2-2'-(4.4'-bifenileno)-semicarbácida de la fórmula

20



4- -naftil-2-fenil-semicarbácida de la fórmula

25

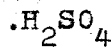
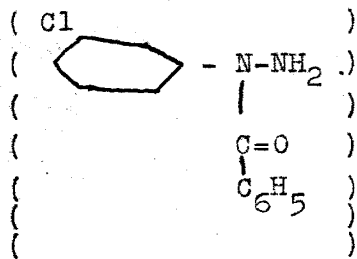


sulfato de N-benzoil-N-(3-clorofenil)-hidracina de la fórmula

9 -
**MALA REPRODUCCION
 POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

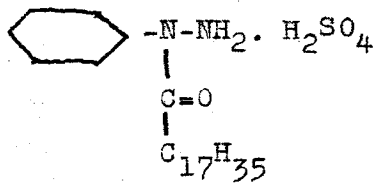


173412

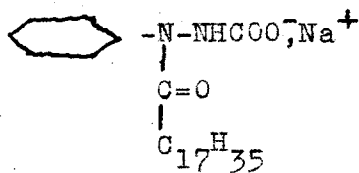


2

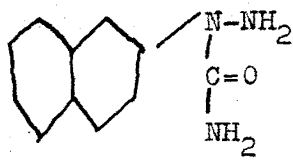
Sulfato de N-fenil-N-estearoil-hidracina de la fórmula



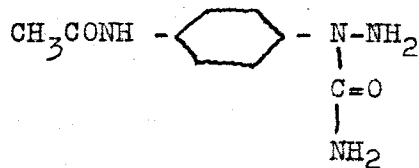
10 N-Fenil-N-estearoil-N'-carboxilato sódico de la fórmula



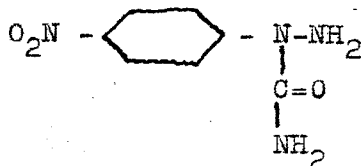
15 2- -naftilsemicarbacida de la fórmula



2-(4-acetamidofenil)-semicarbacida de la fórmula



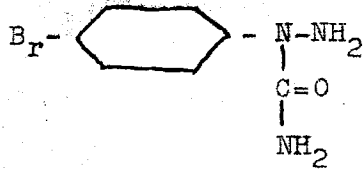
2-(4-nitrofenil)-semicarbacida de la fórmula



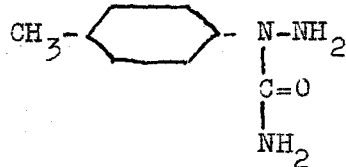
2-(4-bromofenil)-semicarbacida de la fórmula



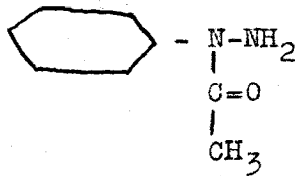
173412



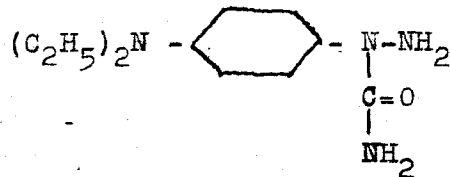
2-p-tolil-semicarbácida de la fórmula



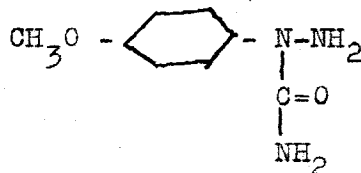
N-acetil-N-fenil-hidracina de la fórmula



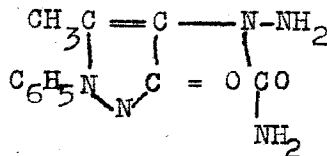
2-(4-dietilaminofenil)-semicarbácida de la fórmula



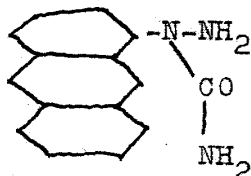
2-(4-metoxifenil)-semicarbácida de la fórmula



2- 4-(3-queto-5-metil-1-fenilpirazolil) -semicarbácida de la fórmula



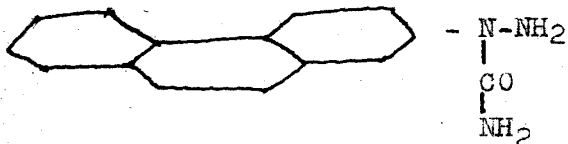
2-(1-antril)-semicarbácida de la fórmula



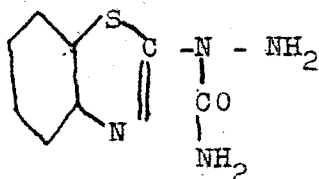


173412

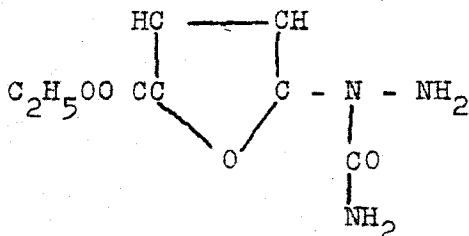
2-(2-fenantril)-semicarbacida de la fórmula



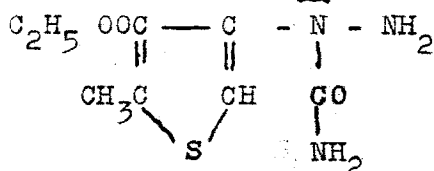
5 2-(2-benzo-tiazolil-)-semicarbacida de la fórmula



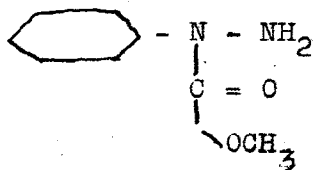
10 2- [2-(5-carbetoxifuril)] -semicarbacida de la fórmula



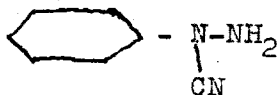
15 2- [4-(3-carbetoxi-2-metiltienil)] -semicarbacida de la fórmula



20 N-fenil-N-carbometoxi-hidracina de la fórmula



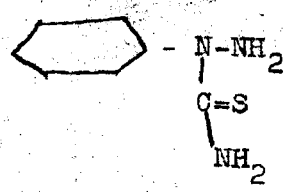
N-fenil-N-ciano-hidracina de la fórmula



25 2-fenil-tiosemicarbacida de la fórmula

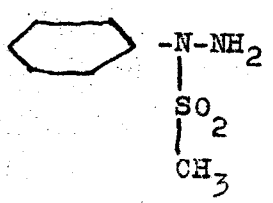


173412.



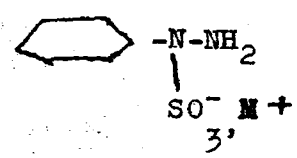
N-fenil-N-metil-sulfonil-hidracina de la fórmula

5

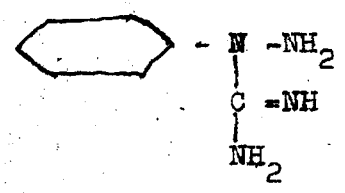


N-fenil-N-hidracina-sulfonato sódico de la fórmula

10



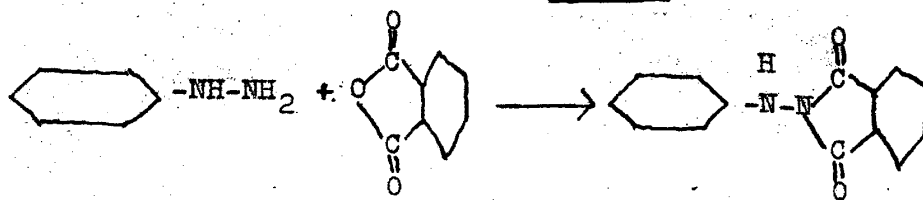
N-amin-N-fenilguanidina de la fórmula



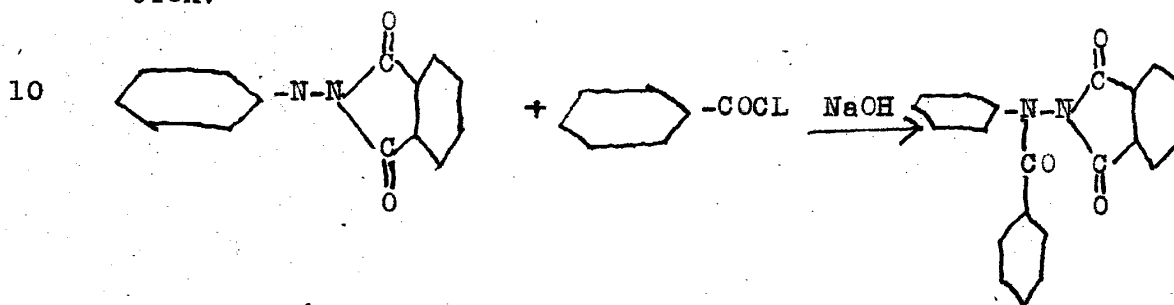
15

Como ilustración de la manera como pueden prepararse ciertas N-acil-N-aril-hidracinas, puede mencionarse la reacción de una aril-hidracina con anhídrido ftálico (con el fin de bloquear el átomo de β -nitrógeno) seguido de sustitución del átomo de α -hidrógeno remanente en la combinación anilino resultante por el deseado sustituyente acílico y luego disociando el grupo ftálico para obtener el producto final deseado. Por ejemplo, si el producto deseado es N-benzoil-N-fenil-hidracina, se funde fenil-hidracina con anhídrido ftálico a temperatura de 140 a 150° para producir N-anilino-ftalinila según la siguiente ecuación

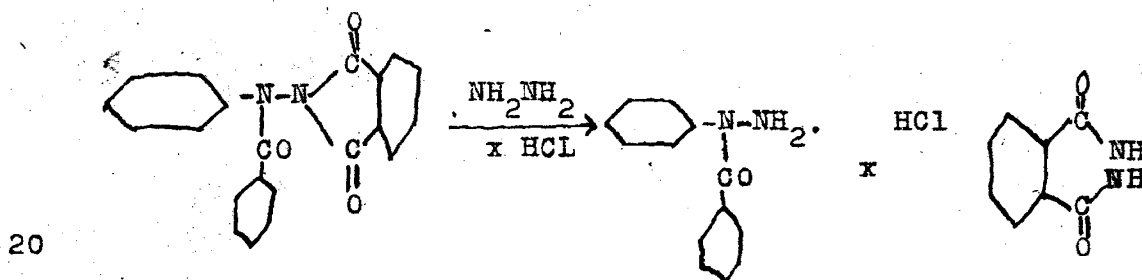
25



5 Una vez separada la N-fenilftalhidracida isomérica que también se ha formado, la N-anilino-ftalinida se acila con cloruro benzoílico calentando en presencia de hidróxido sódico para producir el derivado N-benzoílico según la siguiente ecuación:



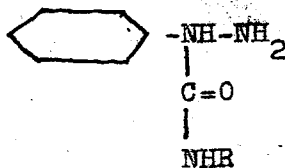
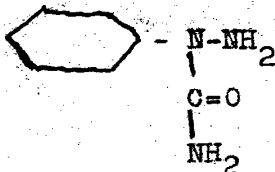
15 El grupo ftalilo se disocia luego tratando la ftalinida acilada con hidracina y luego con cloruro de hidrógeno, teniendo lugar la reacción como sigue:



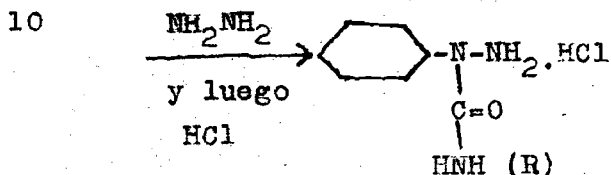
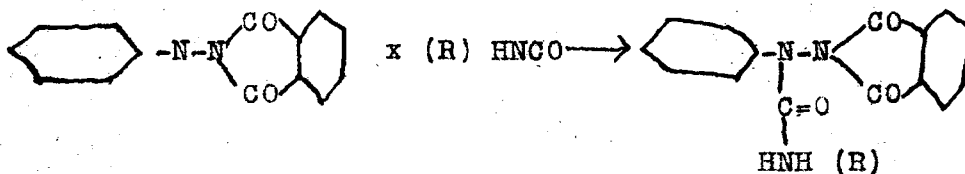
25 Esta reacción variará, por supuesto, según el grupo acilo particular que se desee en la N-acil-N-aril-hidracina, o según el grupo arilo particular que deba estar presente en la misma. Si, por ejemplo, el grupo arilo es naftilo, la reacción original se realizará con una naftil-hidracina en vez de fenil-hidracina. Por otra parte si se desea una α -carbamil (o carbamil sustituido) aril-hidracina, tal como



175412

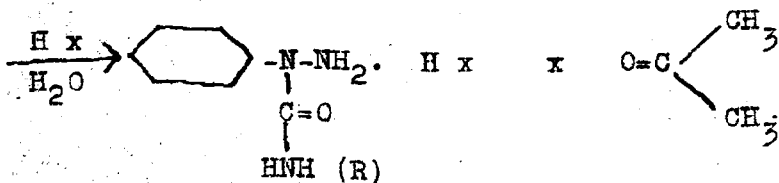
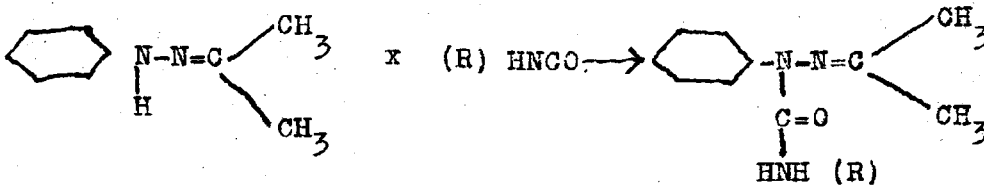


5 la N-anilinoftalimida arriba descrita puede tratarse con ácido isocianico o con un ester del mismo, tal como un isocianato alquilico, aralkilico o arilico, separando después el grupo ftalilo del átomo de β -nitrógeno de la hidracina, así:



15 En tales casos, sin embargo, no siempre es necesario emplear el grupo ftalilo para bloquear el β -nitrógeno de la aril-hidracina. Las aril-hidrascinas derivadas de aldehidos y ketonas comunes han resultado en muchos casos útiles como materiales de partida, por ejemplo, la acetona-fenilhidrazona puede tratarse con ácido isocianico o un ester del mismo, seguido de separación del grupo isopropilideno como acetona para dar una semicarbacida 2-o 2,4-sustituída así

20

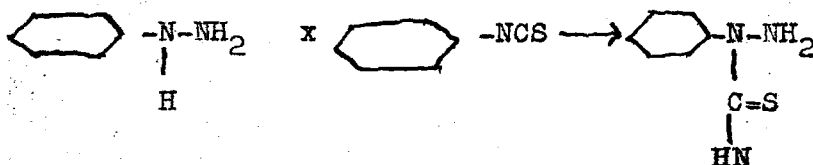




173412

Cuando se desean tiosemicarbácidas, el ácido isotiocianúrico o sus ésteres pueden reemplazar al ácido isocianúrico o sus ésteres. Debe mencionarse que cuando se buscan los derivados de tiocarbamilo no es tan importante que el β -nitrógeno esté bien bloqueado, es decir, que pueden prepararse muchas tiosemicarbácidas 2- o 2,4-sustituidas directamente de una acilhidracina y ácido isotiocianúrico o un éster del mismo. Por ejemplo, puede prepararse 2,4-difeniltiosemicarbácida haciendo reaccionar fenilhidracina con isotiocianato fenílico así:

10

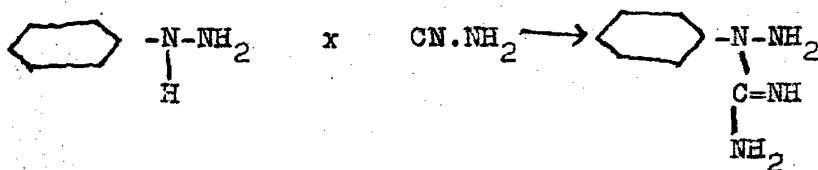


En los casos en que se desean derivados de α -sulfo- nilo, pueden tratarse N-anilino-ftalínidas con un cloruro o al- kil aril-sulfonílico, con subsiguiente separación del grupo

15

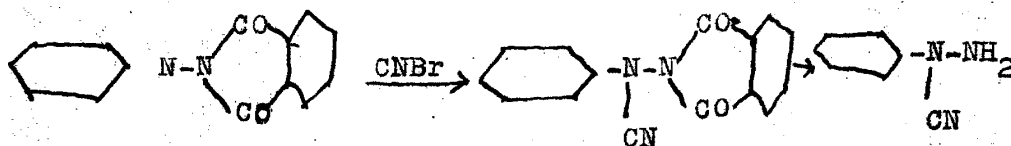
β -ftalilo.

Pueden prepararse N-aril-N-aminoguanidinas añadien- do cianamida a una aril-hidracina, así:



20

En casos en que se desea una α -ciano-aril-hidraci- na, puede usarse un halogenuro de cianógeno con una aril-hidra- cina, que tenga un β -nitrógeno bien bloqueado con subsiguien- te separación del grupo no deseado, así:





173412

Las β -bloqueadas aril-hidracinas pueden sulfonarse en la posición α por fusión con un bisulfato metálico o por otro medio bien conocido.

5 El efecto de las N-acil-N-aril-hidracinas puede realizarse de diversos modos. En uno de ellos, se añade un componente de acoplamiento de tinte azo soluble a la solución reveladora de N-acil-N-aril-hidracina. En otra modificación, el componente de acoplamiento hecho resistente a la difusión puede incorporarse a la emulsión. En otra modificación, tanto
10 el componente de acoplamiento como la N-acil-N-aril-hidracina hecha resistente a la difusión pueden incorporarse a la emulsión. En este último caso el grupo NH_2 activo de la N-acil-aril-hidracina es bloqueado convirtiéndolo antes de la incorporación a la emulsión en un grupo tal como $-\text{NHCOO}^-\text{M}^+$, $-\text{NHCOOR}$,
15 $-\text{NHSO}_3^-\text{M}^+$, o $-\text{NH}_3^+\text{HX}$, donde R, M y X tienen los valores antes expresados. Estos grupos antes de acoplarlos para formar los tintes azos se reconvierten en el grupo NH_2 activo sometiendo la emulsión a una solución acuosa y regulando el pH por la adición de un ácido o álcali. Por ejemplo, cuando el grupo
20 amino es bloqueado por un grupo de sal ácida, se emplea un álcali, al paso que cuando se emplea una sal carbámica, se usa una cantidad controlada de ácido para producir el grupo libre $-\text{NH}_2$.

25 Los componentes de acoplamiento que se utilizan para producir los tintes azo por reacción con la N-acil-N-aril-hidracina en las condiciones de oxidación existentes pueden ser los usuales en la formación de tintes azo, tales como fenoles, naftoles, pirazolona, derivados de ácido acetoacético y similares. Combinaciones que caen dentro de esta clasifi-



5 cación son beta-naftol, 1-amino-2-hidroxi-4-sulfo-naftaleno, sal G, ácido H, ácido K, ácido gamma, ácido J, ácido cromotrópico, ácido naftionico, resorcinol, acetoacético-o-toluidida, sal R, ácido salicílico, ácido o-creosotínico, anilida del ácido 2-hidroxi-3-naftoico, 3-metil-1-fenil-5-pirazolona, acetoacetanilida y similares.

10 El componente de acoplamiento y la N-acil-N-aril-hidracina pueden hacerse resistentes a la difusión por los procedimientos revelados en las patentes de los Estados Unidos 2.179.228, 2.178.612, 2.179.224, 2.186.045, 2.186.719, 2.186.732, 2.186.849 y 2.186.734. Pero el procedimiento preferido es incluir en las combinaciones una larga cadena alquilica tal como el radical dodecilo, un radical estearilo o similares. Como ejemplos de combinaciones de acoplamiento que se han hecho re-
 15 sistentes a la difusión por este método puede mencionarse la sal N-estearoil-H, 5-estearamido-naftol-1, (4'-dodecil)-5-pirazolona y similares. Las N-acil-N-aril-hidracinas arriba mencionadas que contienen un radical estearilo son ejemplos de estas combinaciones que tienen la propiedad de ser resistentes
 20 a la difusión en gelatina.

25 Algunas de las N-acil-N-aril-hidracinas pueden utilizarse no sólo como agente revelador sino también como agente de acoplamiento. Las combinaciones que poseen estas características son las de la fórmula anterior, en la cual Ac es -CONHR y -COOR en la cual R es un radical de una combinación capaz de acoplamiento para producir un tinte azo. En estas combinaciones R puede, por ejemplo ser naftilo, o grupos derivados de un naftol, una pirazolona, un éster del ácido acético etc. Ejemplos de estas combinaciones son 4- β -naftil-2-fe-

-3 MAY
- 18 -



1,5412

nil-semicarbácida, 4-(5-hidroxi-1-naftil)-2-fenil-semicarba-
cida, 4-acetoacetil-2-fenil(semicarbácida, 2-fenil-4-(1-fenil-
5-queco-3-pirazolil)-semicarbácida y similares. Aparentemen-
te estas combinaciones bajo la influencia del halogenuro de
5 plata impresionado y del medio alcalino se oxidan y reordenan
para formar combinaciones que se disocian para dar una combi-
nación diazo y una combinación de acoplamiento. Por ejemplo,
en el caso de las 4- β -naftil-2-fenil-semicarbácida, parece
que esta combinación se reordena en un éster diazo de la fór-
mula $C_6H_5N=N OOCNH C_{10}H_7$. Este éster luego se disocia dando
10 una combinación diazo que es capaz de acoplarse con la porción
de naftilamina de la molécula original,

Hay varios métodos para tratar películas de color
utilizando las N-acil-N-aril-hidracinas del presente invento.
15 Uno de estos métodos comprende exponer un elemento fotográfico,
revelarlo en negro y blanco con revelador ordinario tal como
metil-hidroquinona, lavar, invertirlo exponiendo a la luz el
halogenuro de plata residual y tratar el elemento fotográfico
con un revelador alcalino que contiene la N-acil-N-aril-hidra-
cina y un componente del tipo azo arriba mencionado. Después
20 de virar y fijar de la manera usual se obtiene una imagen de
tinte positiva del tinte azo resultante de combinar la combi-
nación de hidracino con el componente de acoplamiento.

Otro método que puede utilizarse comprende incorpo-
25 rar en un elemento fotográfico un componente de acoplamiento
resistente a la difusión en gelatina, por ejemplo, un naftol
que contenga una larga cadena alquílica. Luego la emulsión se
impresiona y revela en la forma habitual. El halogenuro de
plata residual se impresiona subsiguientemente y la emulsión



1.3412

se trata con un revelador alcalino que contiene una N-acil-N-aril-hidracina. Después de lavar, virar y fijar, se forma en la emulsión un tinte azo positivo.

5 Otro procedimiento supone la inclusión en la emulsión de halogenuro de plata de la N-acil-N-aril-hidracina y de un componente de acoplamiento azo no difusor, del tipo antes citado. Después de la exposición, la emulsión se revela colocándola en una emulsión alcalina. Después del revelado la emulsión se lava, la plata reducida se vira y las sales de
10 plata se fijan. Como resultado de este procedimiento se forma en la emulsión una imagen de tinte azo negativo.

Otra modificación es una en la cual las N-acil-N-aril-hidracinas pueden colocarse en la emulsión y los componentes de acoplamiento de tinte en el revelador alcalino, procediendo como arriba se dice se produce también en la emulsión
15 un tinte azo negativo.

Otra realización supone el uso de las N-acil-N-aril-hidracinas que funcionan como combinaciones diazo y como acopladoras. Una emulsión de halogenuro de plata y gelatina mantenida a un pH en el lado ácido lleva incorporado, por ejemplo,
20 sulfato de 4- β -naftil-2-fenil-semicarbácida. Impresionando la emulsión y revelándola en un baño alcalino, virándola y fijándola se obtiene en la emulsión una imagen de tinte negativa. Como alternativa de este método, la hidracina puede estar
25 en el baño de revelado, y en tal caso puede utilizarse para revelar una imagen de plata latente negativa o positiva.

Debe entenderse que el invento no se limita al uso de una sola emulsión de halogenuro de plata. Así pueden usarse películas o placas con varias capas de emulsión lo mismo que



5 elementos de varias capas. Las placas pueden estar o no todas en el mismo lado de la base de la película. Además, pueden usarse los llamados elementos fotográficos bipaquetes y tripaquetes. También puede emplearse el invento para producir pruebas en color y para producir diapositivas.

El invento se explica más detalladamente en los siguientes ejemplos, aunque debe tenerse en cuenta que los mismos son ilustrativos y no limitativos. Las partes son de peso salvo que se diga lo contrario.

10

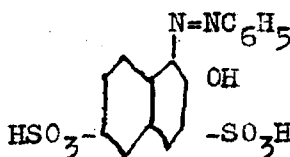
Ejemplo I.

15

Una película fotográfica con emulsión de gelatina y bromuro de plata se impresiona en una cámara fotográfica y se revela en negro y blanco en un revelador de Amidol. Luego la película se lava bien, se expone a la luz y se coloca en una solución reveladora de color que contiene 45 partes de agua, 2.5 partes de carbonato sódico, 1 parte de sal R (sal sódica del ácido 2-hidroxi-naftaleno-3,6-bisulfónico) y 15 partes de 2-fenil-semicarbácida $[C_6H_5N(CONH_2)NH_2]$. No se deja que la temperatura suba de 20° C. Este procedimiento de revelado en color se continúa durante 20-30 minutos. Al cabo de ellos la película se lava bien y se pone en un baño virador de plata que contiene ferricianuro potásico manteniéndose en él hasta que toda la plata de la película se ha convertido en sales de plata. Las sales de plata se separan luego por tratamiento con un baño fijador de tiosulfato. Después de lavar, la película contiene una imagen de tinte rojo brillante que probablemente tiene la siguiente estructura.

20

25



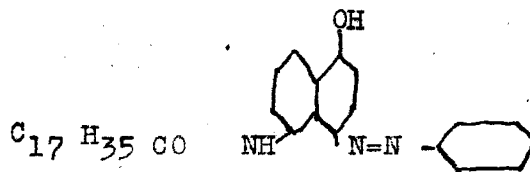


173412

Ejemplo 2.

Se preparó una emulsión de bromuro de plata y gelatina que contenía 3% de peso de 5-estearamidonaftol-1. Esta se aplicó en un soporte adecuado y se impresionó en una cámara. El elemento impresionado se revela en un revelador de metol-hidroquinona, se lava, y se le da una exposición general a la luz. Para la operación de revelado en color se emplea un baño compuesto de 92 partes de agua, 3 partes de 2-fenil-semicarbacida $C_6H_5N(CONH_2)NH_2$ y 5 partes de carbonato sódico. Se continúa el revelado durante 20 minutos en los cuales no se deja que la temperatura suba de 18° C. Cuando el revelado esté completo, el elemento se vira y fija. Después de lavar y secar, se ve que la película contiene una imagen de tinte magenta. Esta imagen tiene la siguiente estructura probable:

15



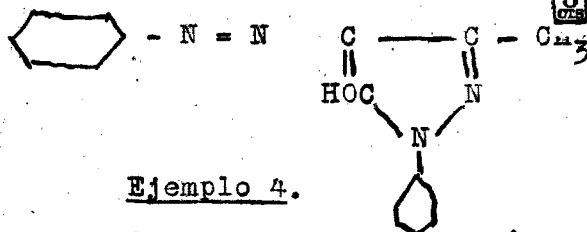
Ejemplo III.

Una emulsión de halogenuro de plata y gelatina sensible a la luz se impresiona en una cámara y se revela en un baño compuesto de 90 partes de agua. 2 partes de 3 metil-1-fenil-6(5-pirazolona), 5 partes de carbonato sódico y 3 partes de 2-fenil-semicarbacida $[C_6H_5N(CONH_2)NH_2]$. El revelado se continúa durante 30 minutos, cuidando de que la temperatura no rebase los 18° C. Después de lavar, virar en un baño de ferricianuro, y fijar, el elemento contiene una imagen de tinte amarillo negativa. Este tinte tiene la siguiente estructura probable.

25



173412

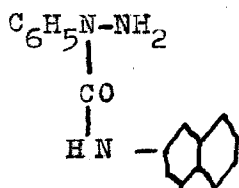


Ejemplo 4.

Se prepara una emulsión de gelatina y halogenuro de plata que contiene 4% de peso de sal N-estearoil-H (ácido bisódico-8-estearamido-1-naftol-3,6-bisulfónico). Este preparado se extiende en una base adecuada y el elemento sensible a la luz que resulta se impresiona en una cámara y se revela durante 25 minutos a 18° C en un baño de 5 partes de $[H_2N(H_2NCO)NC_6H_4C_6H_4N(CONH_2)NH_2]$ y 7 partes de carbonato sódico. Después de este revelado el elemento se lava, vira y fija, dejando una imagen de tinte negativa coloreada de azul claro.

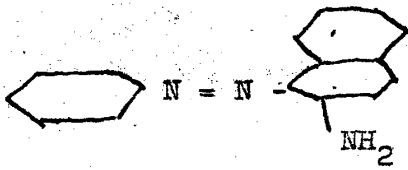
Ejemplo V.

Un elemento con emulsión sensible a la luz de gelatina y bromuro de plata se impresiona y revela en un revelador del tipo de metil-hidroquinona. Después de lavar se da al elemento una exposición general a la luz y se somete a un segundo revelado en un baño que contiene 93 partes de agua, 5 partes de carbonato sódico y 2 partes de 4-β-naftil-2-fenil-semicarbacida.



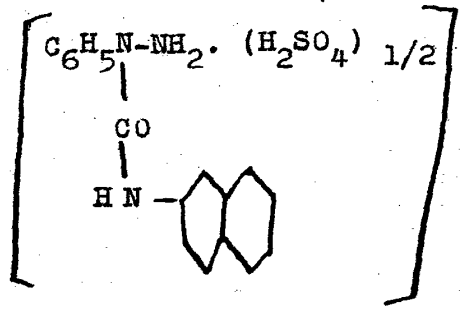
Este segundo revelado o "de color" se continua durante media hora, cuidando de mantener la temperatura por debajo de 20° C. Después de lavar, virar y fijar como en el ejemplo I el elemento resulta contener una imagen de tinte azo positiva amarillo pardusco que tiene la probable estructura

173412



Ejemplo VI.

5 Una emulsión de gelatina y halogenuro de plata se prepara con 3% de peso de sulfato de 4-β-naftil-2-fenil-semi-carbácida

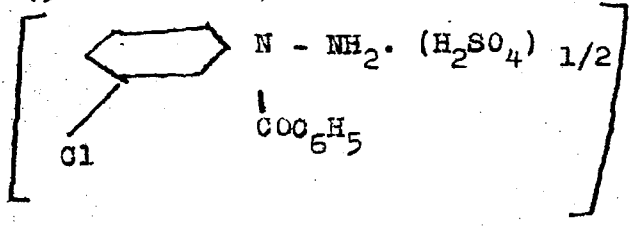


10 Esta emulsión se aplica a un soporte adecuado y el elemento sensible a la luz preparado de este modo se expone en una cámara. Después de colocar este elemento en un baño compuesto de 10 partes de carbonato sódico y 90 de agua se efectúa el revelado. El elemento se lava a fondo, se vira, se fija y se vuelve a lavar, cuidando de impedir que la temperatura suba a más de 13° C.

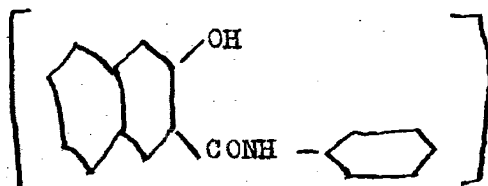
15 El elemento tratado de este modo contiene una imagen de tinte azo negativa amarillo-pardusca cuya estructura química es probablemente la misma que la indicada en el ejemplo V.

Ejemplo VII.

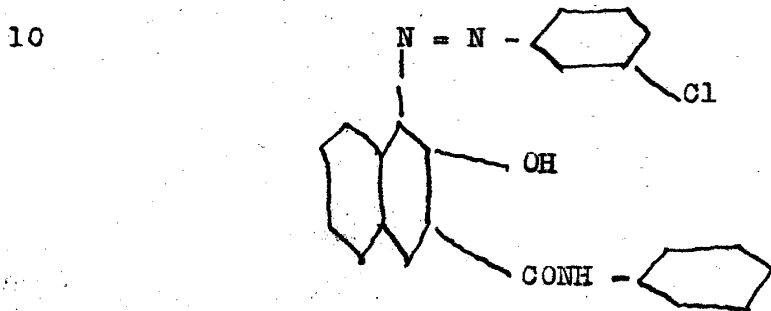
20 Se prepara una emulsión de halogenuro de plata y gelatina, (con un pH de 5) que contiene 3% de peso de sulfato de N-benzoil-N'-(3-clorofenil)-hidracina.



y 4% de peso de anilida del ácido 2-hidroxi-3-naftoico



5 Esta emulsión se esparce en un soporte adecuado y se expone en una cámara. Luego el elemento se revela en una solución de carbonato sódico al 10%. Después de lavar a fondo, virar y fijar y lavar finalmente de nuevo a fondo, el elemento resulta contener una imagen de tinte azo negativa naranja. La probable estructura del tinte es la que sigue:



Ejemplo VIII.

15 Una emulsión de halogenuro de plata y gelatina que contiene 3% de peso de sulfato de N-fenil-N-estearoil-hidracina $[C_6H_5N(COC_{17}H_{35})NH_2 \cdot (H_2SO_4)_{1/2}]$ se aplica a un soporte adecuado y el elemento sensible a la luz así producido se pone en una cámara. Luego se revela este elemento en un baño

20 compuesto de 90 partes de agua, 7 partes de carbonato sódico y 3 partes de sal R durante 30 minutos a temperatura no superior a 18° C. Luego el elemento se lava a fondo. La plata reducida se vira para formar una sal de plata y las sales de plata presentes se fijan con un baño de tiosulfito. Después

25 de lavar queda una imagen de tinte azo negativa de rojo claro. Este tinte tiene la misma estructura probable que la indicada



173412

para la imagen de tinte del ejemplo 1.

Ejemplo IX.

Una emulsión de halogenuro de plata y gelatina se regula a un valor pH de 7.8 añadiendo acetato sódico y 3% de peso de N-fenil-N-estearoil-N'carboxilato sódico $[C_{65}H_{35}N(COC_{17}H_{35})NHCOONa]$. Esta mezcla sensible a la luz se esparce en un material de soporte adecuado. Se impresiona en una cámara y se revela en un baño de revelado alcalino que contiene metol-hidroquinona. Después de lavar a fondo se da al elemento una exposición general a la luz. Luego el revelador de hidracina presente en la emulsión se activa sumergiendo el elemento en un baño ácido. Después de lavar el elemento se revela en un baño que contiene 90 partes de agua, 5 partes de carbonato sódico y 5 partes de sal R durante 30 minutos a no más de 18° C. Después de virar, fijar y lavar el elemento resulta contener una imagen de tinte azo positiva de rojo claro. El tinte tiene la misma estructura probable que la indicada para la imagen de tinte producida por el procedimiento del ejemplo 1.

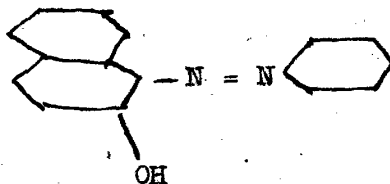
Ejemplo X.

La imagen de plata positiva en una película fotográfica se vira para obtener una imagen de ferrocianuro de plata sumergiéndola en un baño que contiene un ferricianuro. Después de lavar, la imagen de sal de plata así formada se convierte en una imagen de sal de tinte sumergiendo la película en un baño que contenga 90 partes de agua, 5 partes de carbonato sódico, 3 partes de fenil-semicarbacida $[C_{65}H_5N(CONH_2)NH]$ y dos partes de -naftolato sódico. Al cabo de 30 minutos se ha formado la imagen azo y la plata reducida y las sales residuales pueden recuperarse virando de nuevo la película en ferricianuro y



1946 173412

luego fijando y lavando. El tinte de la imagen que es de pardo rojizo tiene la siguiente estructura probable



5

Ejemplo XI.

10

La imagen de plata positiva en una película fotográfica se convierte por baño de la película en una solución que contiene cloruro mercurico. Después de lavada la película la imagen de sal inorgánica se reemplaza bañando la película en una baño que contiene β -naftolato sódico y 2-fenil-semicarbacida como en el ejemplo X. El mercurio y la plata metálicos y sus sales se separan de la película por medio de un viraje de cianuro-férricianuro. Queda en este caso una imagen de tinte pardo rojizo similar a la producida en el ejemplo X.

15

Conocemos la patente de los Estados Unidos 2.339.213, que revela y reivindica el uso de hidracinas aromáticas en conexión con agentes de acoplamiento adecuados para la producción de imágenes de tinte en emulsiones de halogenuro de plata. Pero ahora se ha descubierto, que en comparación, estas hidracinas aromáticas son inferiores a las N-acil-N-aril-hidracinas del presente invento. Las hidracinas aromáticas del tipo $ArNHNH_2$ (donde Ar es un radical arilo) fueron usadas ya por Jacobson en 1885 como reveladores fotográficos (véase patente alemana 34.342). Sin embargo, por sus pobres propiedades de revelado estas combinaciones no llegaron nunca a tener uso práctico. A este respecto procede citar la afirmación de Mees en su libro titulado The Theory of the Photographic Pro-

20

25

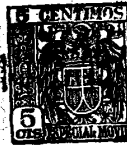


cess (1942), pag. 339, al efecto de que no se había encontrado ningún agente revelador de importancia capital entre estas combinaciones (siendo "estas combinaciones" las hidracinas aromáticas). Estas hidracinas aromáticas son en muchos casos perjudiciales para las emulsiones de gelatina, como se demuestra por la necesidad de emplear bajas temperaturas para el desarrollo y además no son agentes reveladores lo bastante fuertes para revelar imágenes latentes originarias en contraste con imágenes viradas.

Las N-acil-N-aril-hidracinas de que aquí se trata, sin embargo, no afectan a las emulsiones de gelatina a temperaturas ordinarias, esto es, de unos 20° C. Además, no es necesario emplear agentes activos superficiales de dispersión o agentes oxidantes para asegurar una acción reveladora satisfactoria. Además pueden revelar imágenes latentes originarias lo mismo que imágenes viradas.

Otra importante ventaja de las N-acil-N-aril-hidracinas, reside en el hecho de que son mucho más estables que las hidracinas aromáticas de la patente de los Estados Unidos 2.339.213, y pueden prepararse y manejarse con mayor facilidad.

Otra ventaja del uso de las N-acil-N-aril-hidracinas está en la doble función de algunas de estas combinaciones para actuar a un tiempo como reveladoras y como componentes de acoplamiento de un tinte azo. En otros términos, la presencia del grupo acilo, en el átomo de α -nitrógeno permite la incorporación de grupos capaces de escisión y reacoplamiento con la porción de hidracina de la molécula para dar un tinte azo. Las N-acil-N-aril-hidracinas cuando se usan como reveladores de color suponen por tanto una mejora muy marcada sobre las hidrác-



173412

nas aromáticas de dicha patente cuando se emplean para el mismo objeto.

5 El término "arilo", como se usa aquí y particularmente al designar, las N-acil-N-aril-hidracinas, significa un radical aromático, esto es un radical hidrocarburo aromático, o un radical de esta clase que tiene grupos sustituyentes.

10 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 24 de Febrero de 1945, bajo el Número 579.681, se acoge a los beneficios del artículo 51 del Estatuto vigente sobre Propiedad Industrial.

=====
====N O T A====
=====

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, son los siguientes:

15 1º. Un procedimiento de producir imágenes de tinte en una emulsión de halogenuro, caracterizado por el hecho de que comprende exponer la emulsión y revelarla en una N-acil-N-aril-hidracina como único agente reductor en presencia de un componente de acoplamiento tal como un componente de acoplamientoazo.

20 2º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., en el cual una imagen de plata o sal de plata virada se revela con una N-acil-N-aril-hidracina como único agente reductor en presencia de un componente de acoplamiento.

25 3º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., en el cual la emulsión de halogenuro de plata después de expuesta se revela en un revelador de negro y blanco, luego



173412

se vuelve a exponer y finalmente se revela con una N-acil-N-aril-hidracina como único agente reductor en presencia de un componente de acoplamiento.

5 4º. Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º. o 2º., en el cual la N-acil-N-aril-hidracina está en la solución de revelado.

10 5º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., en el cual una imagen de ferrocianuro de plata o una imagen de halogenuro mercurioso se revela en una solución de revelado que contiene como único tipo de agente reductor una N-acil-N-aril-hidracina en presencia de un componente de acoplamiento de tinte azo para formar una imagen de tinte.

15 6º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., en el cual la emulsión de halogenuro de plata contiene un componente de acoplamiento de tinte azo resistente a la difusión, y después de la exposición se revela con una N-acil-N-aril-hidracina como único tipo de agente reductor para producir una imagen de plata y tinte.

20 7º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., en el cual la emulsión de halogenuro de plata contiene un componente de acoplamiento de tinte azo resistente a la difusión, y una N-acil-N-aril-hidracina, y después de la exposición se revela con una solución alcalina mientras que al propio tiempo se efectúa una reacción entre la N-acil-N-aril-hidracina oxidada y el componente de acoplamiento para producir un tinte azo.

25 8º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., en el cual la emulsión fotográfica de halogenuro de plata después de la impresión se revela con una N-acil-N-aril-



173412

23
punto 1º., en el cual la emulsión de halogenuro de plata contiene sal N-estearoil-H como componente de acoplamiento y, después de la exposición se revela en color en un revelador que contiene como único agente reductor bis-4.4'-difenileno-2.2'-semicarbámidá.

13º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., en el cual, la emulsión de halogenuro de plata contiene sulfato de 4- -naftil-2-fenil-semicarbácida y después de la exposición, se revela en una solución alcalina.

14º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., caracterizado por el hecho de que implica el uso de una emulsión de halogenuro de plata que, como revelador de color, contiene una hidracina N-acil-N-arílica.

15 15º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 14º., caracterizado por el hecho de que la emulsión de halogenuro de plata en cuestión contiene también un componente copulador de tinte azo resistente a la difusión.

20 16º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 14º., caracterizado por el hecho de que la emulsión de halogenuro de plata en cuestión contiene una hidracina N-acil-N-arílica en la cual el grupo acílico está sustituido por un radical de una combinación capaz de copulación para formar un tinte azo.

25 17º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 14º., caracterizado por el hecho de que la emulsión de halogenuro de plata en cuestión contiene sulfato de 4-5-naftil-2-fenil-semicarbácida.

18º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., caracterizado por el hecho de que implica el uso de un



1946

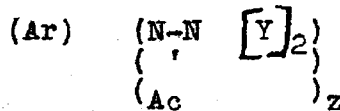
173412

revelador fotográfico que comprende una solución alcalina de una hidracina N-acil-N-arílica, como único agente reductor.

19°. Un procedimiento según se reivindica en el punto 18°, caracterizado por el hecho de que el revelador fotográfico en cuestión contiene también una solución alcalina de un componente copulador de tinte azo.

20°. Un procedimiento según se reivindica en el punto 18°, caracterizado por el hecho de que el revelador fotográfico en cuestión contiene una hidracina N-acil-N-arílica en la cual el grupo acílico está sustituido por el radical de un compuesto capaz de copulación para formar un tinte azo.

21°. Un procedimiento según se reivindica en los puntos 18° o 19°, caracterizado por el hecho de que el revelador fotográfico en cuestión es un revelador de color que, como único agente reductor, contiene una hidracina N-acil-N-arílica, con la siguiente fórmula general:



en la cual Ar es un radical aromático, Ac es un radical seleccionado de la clase compuesta por -COR, -CON_R^{-R}, -COOR, -CN, -CSN_R^{-R}, -SO₂R, -C₁-NR), -SO₃M⁺, siendo R un miembro de la clase



compuesta por el hidrógeno y los radicales alcohólicos, aralcohólicos y aromáticos, M un miembro de la clase compuesta por un catión metálico y un catión de una base nitrogenada, Y un miembro de la clase compuesta por hidrógeno, -CO.O⁻M⁺ y -SO₃⁻M⁺ y Z un entero desde 1 hasta 3, y las sales de dichas combinaciones.



161 73412

22º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 18º. o en el 19º., caracterizado por el hecho de que el revelador de color en cuestión comprende una solución alcalina acuosa de una sal R y 2-fenil semicarbacida.

5 23º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 18º. o en el 19º., caracterizado por el hecho de que el revelador en cuestión comprende una solución alcalina acuosa de bis-4.4'-difenilen-2.2'-semicarbacida.

10 24º. Un procedimiento de producir imágenes de tinte azo en elementos fotográficos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid a

23 OCT. 1941

P. A.

Alberto de Eizaburu

Por Dato