174021

P. 4.938

OL. 40644-Case A.914

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

174021

22 OCT. 1946

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 21 de junio de 1946, con el Nº 174.021

en

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 AMERICA, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LOS ELEMENTOS FO-
"TOGRAFICOS".

Este invento se refiere a tintes de filtro y anti-halo para materiales fotográficos y especialmente a sales de tinte de xantilio como tintes de filtro y anti-halo fotográficos.

Es sabido en el arte de preparar materiales fotográficos, tales como películas en color de capas múltiples, que la separación de colores por las varias capas se facilita por el uso de filtros, bien incorporados directamente a las capas de la emulsión, bien añadidos como capas contiguas en el orden adecuado. Por ejemplo, la luz azul que pasa por la capa sensible al azul no sensibilizada debe ser absorbida por un filtro sin azul (esto es, amarillo), antes de llegar a las capas sensible verde y sensible roja, que también son sensibles a la luz azul. Similarmente, a menudo se desean filtros absorbentes verdes para obtener una mejor separación entre las capas sensibles verde y roja. En ocasiones se usan otros filtros de características especiales, según la absorción que se desee.

De manera análoga, se usan con frecuencia capas absorbentes de luz coloreadas junto a un soporte fotográfico para impedir que la luz se difunda o que se acasionen efectos de halo por la reflexión de los rayos de luz del soporte en la capa sensible. Estas capas se llaman comunmente capas anti-halo.

Para realizar sus funciones deseadas, las capas de filtro y anti-halo deben ser estables en un portador coloidal. Deben ser no difusoras y fáciles de quitar en los baños de tratamiento ordinarios. Además es esencial que no surtan efectos perjudiciales, tales como una acción veladora o desensibilizadora, sobre las capas de emulsión. La mayoria de los tintes propuestos en el pasado como adecuados para capas de filtro no llegan a cumplir por completo todas las

condiciones expuestas.

El objeto primario del presente invento es ofrecer una clase de sales de xantilio adecuadas como capas de filtro y capas anti-halo para materiales fotográficos.

Otro objeto es ofrecer elementos fotográficos teñidos con sales de tinte de xantilio, cuyo color se puede descargar fácilmente en los habituales baños de tratamiento fotográfico.

Otro objeto es ofrecer capas de filtro y anti-halo que no producan efectos perjudiciales sobre las propiedades fotográficas de la película.

Otros objetos y ventajas de este invento se verán con referencia a la siguiente especificación en que se describe sus detalles y realizaciones preferidas.

Se ha descubierto que los tintes que tienen estructura de xantilio y contienen un radical ácido inorgánico u orgánico son particularmente adaptables a materiales fotográficos como capas de filtro y anti-halo. El resultado deseado puede conseguirse por el uso de una sal de tinte de xantilio, no sustituida o sustituida por un grupo hidroxi, dialkilamino, alcoxi etc. Las sales de tinte de xantilio son de color muy intenso, y por tanto pueden usarse con tintes fotográficos de filtro y anti-halo en cantidades menores que los tintes usualmente empleados. Además, son completa e irreversiblemente decolorados en los baños de tratamiento fotográficos, esto es, que el color de los tintes no reaparece en susbsiguientes operaciones de tratamiento. La solubilidad de las sales de tinte de xantilio puede ser efi-

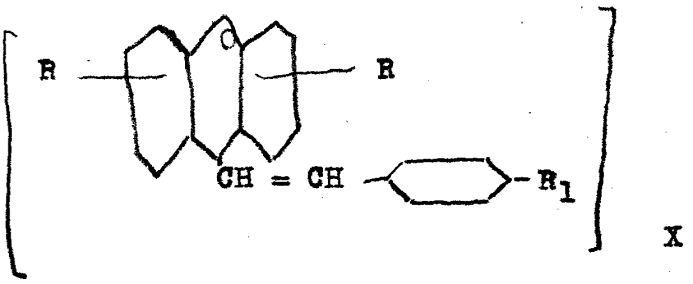
cazmente controlada variando el anión. Esta caracteristica es de importancia, por cuanto la solubilidad de los tintes debe variarse para adaptarse al uso de los mismos en medios especiales. Por ejemplo, si los tintes se han de usar en hidroxi-etil-celulosa u otros medios permeables al agua, se desea la solubilidad del tinte en agua. Para este fin, la sal de cloruro, que por ejemplo es más soluble en agua que el perclorato, se recomendaría para el uso. Por otra parte para las capas de resina soluble en álcali se desea la solubilidad en alcohol, y esto puede conseguirse usando una radical ácido orgáncio, tal como, por ejemplo, el acetato.

Una vez que el tinte soluble se mezcla con un portador coloidal adecuado, puede añadirse una pequeña cantidad de una solución de sal inorgánica tal como $MaClO_4$, KAI o NH_4SCN. Esto sirve para reducir la solubilidad en agua de los tintes y asegurar así que los mismos sean detenidos más tenazmente por el portador coloidal.

También se ha descubierto que las sales de tinte de xantilio tienen "cortes" bruscos en sus curvas de absorción. Esta caracteristica los hace particularmente útiles en la preparación de filtros de luz en forma de hojas no gelatinosas u otras sustancias adecuadas formadoras de película conocidas en la técnica para el uso en fotografía o en aplicaciones industriales en que se desea luz de una calidad definida.

Las sales de tinte de xantilio a que se refiere el presente invento se caracterizan por una estructura que

corresponde a la siguiente fórmula general:



donde R es hidrógeno o un grupo hidroxi, R_1 puede ser alcoxi, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, etc. alkilamino, por ejemplo metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, etc, dialkilamino, por ejemplo, dimetilamino, dietilamino, dipropilamino y similares y X representa un radical ácido, por ejemplo, Cl, Br, I, SO_4, ClO_4, $C_2H_3O_2$, SO_3CH_2 COOH, SO_3 $C_6H_4CH_3$, $FeCl_4$, etc.

El procedimiento para la preparación de las sales de tinte de xantilio se describe por Atkinson y Heilbron en J.C.S. pag. 682-684, 1926. El procedimiento consiste en condensar una sal de xantilio que contiene un grupo metilico reactivo en posición para con el átomo de oxigeno del anillo de xantilio con un aldehido aromático en presencia de un ácido.

Las sales típicas de xantilio que contiene un grupo metilico reactivo que se puede emplear en la condensación con un aldehido aromático son cloruro 7-metil-xantilico, cloruro 3,9-dihidroxi-7-metilxantilico, cloruro 3-hidroxi-7-metilxantilico y similares.

Como ejemplos típicos de aldehidos aromáticos que pueden usarse para preparar las sales de tinte de xantilio

pueden mencionarse benzaldehido, p-dimetilaminobenzaldehido p-hidroxibenzaldehido, p-metoxibenzaldehido, p-dietilaminobenzaldehido, 2,4-dehidroxi-benzaldehido, p-anisaldehido, vainillina y similares. En vez de aldehido aromáticos, pueden usarse los intermedios conocidos en el arte dela fabricación de tintes de cianina, por ejemplo, etioduro 2-(β-acetanilidovinil) benzatiazol-2-formilmetina-1,3,3-indolina, ortoformato etilico, β-etoxiacrolein-dietil-acetal y similares.

Las sales de tinte de xantilio pueden incorporarse a un medio portador tal como ésteres orgánicos de celulosa, por ejemplo, hidroxi-etil-celulosa, sales solubles en agua de ésteres de celulosa del ácido dicarboxilico descritos en la patente de los Estados Unidos 1.884,035; poliésteres, poliamidas, resinas sintéticas tales como resinas de acetato vinilico resinas de pólivinil-acetaldehido acetal y resinas de acetato parcialmente hidrolizadas descritas en las patentes de los Estados Unidos 1.939.422 y 2.036.092; alcohol polivinilico, alcohol polivinilico mezclado con resorcinol, propionaldehido polivinilico; productos de polimerización tales como ácido poliacrilico, ácido polistireno acrilico, ácido poliacrilico-cloruro polivinilico, y nitrilo del ácido poliacrilico-ácido polistireno carboxilixo descrito en la patente de los Estados Unidos 2.077.789; resinas solubles en alcali en las cuales los grupos ácidos tienen la forma de grupos anhidridos según se describen en la patente de los Estados Unidos 2.161.788 etc.

Es bastante sorprendente que las sales de tinte

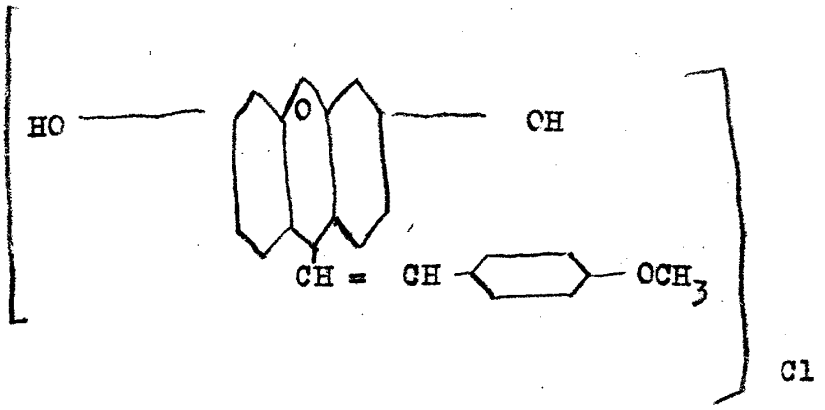
de xantilio sean incompatibles con la gelatina, esto es que el color de los tintes resulte o degradado o destruido en parte. Por esta razón se excluye el uso de gelatina como agente portador, y por consiguiente los materiales portadores que pueden emplearse se llamarán en adelante agentes portadores de no gelatina.

Un agente activo superficial tal como el ácido oleico sulfatado, el bencenosulfonato monosódico alkilado, el éster di-hexilico de sulfosuccinato sódico, la sal sódica de un ácido alkil-naftaleno-sulfónico, la sal sódica del ácido tetrahidronaftaleno-sulfónico, fosfato de glicerina y calcio, glicol, alkil-fenil-polietilénico, ester del ácido oleico del ácido hidroxi-etano-sulfónico y ácidos carboxi primaria o secunderiamente alifáticos, aromáticos y ciclo-alifáticos sulfonados de mas alto peso molecular, pueden añadirse el agente portador del filtro para efectuar un revestimiento más liso. Pero debe observarse que puede emplearse cualquier agente activo superficial de que se disponga en el comercio. La naturaleza del agente activo superficiales indiferente siempre que tenga propiedades humectantes, dispersantes y emulsionantes, y que sus soluciones sean incoloras o solo ligeramente teñidas.

Los siguientes ejemplos describen en detalle los procedimientos para realizar el objeto anterior, pero debe entenderse que sólo se insertan al efecto de ilustración, y que no deben interpretarse como, limitativos de la finalidad del invento. Las partes son de peso mientras no se diga lo contrario.

Ejemplo I

Cloruro 3,9-dihidroxi-6-p-metoxistirilxantilico.

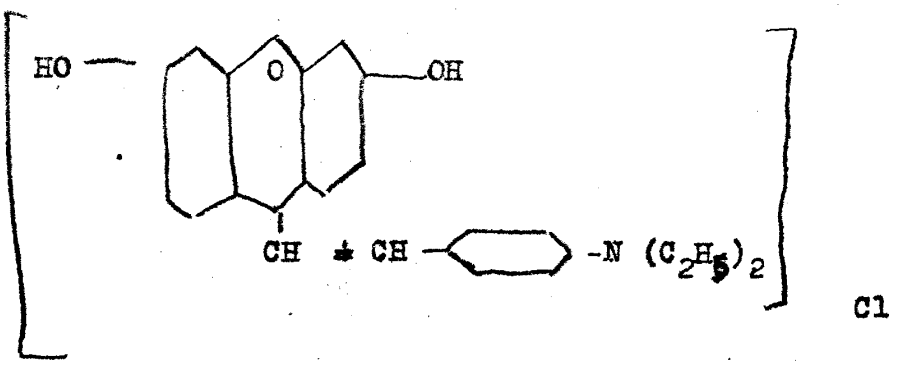


Una mezcla de 1 parte de cloruro 3,9-dihidroxi-6-metilxantílico, 0.5 partes de p-anisaldehido , 3 partes de volumen de ácido acético y 2 partes de volumen de anhidrido acético se calentó en reflujo durante 15 minutos. Después de reposar toda la noche el tinte se precipitó con éter. Una solución del tinte en metanol es rojo-naranja.

Un revestimiento de resina (polimerizado mixto de cloruro vinílico y anhidrido del ácido maleico) se hizo añadiendo una parte de volumen de una solución del tinte en metanol al 1%, 8 partes de volumen de una solución de 5 a 8% de resina en alcohol y aplicandola a una base de película. La capa así obtenida es rojo-naranja. El color se descarga fácilmente cuando la capa se sumerge en un revelador fotográfico común, y no vuelve en presencia de una corta permanencia en ácido o en hiposulfito.

Ejemplo II.

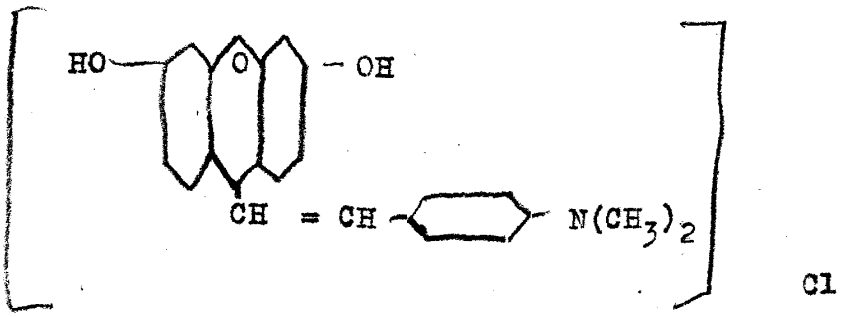
Cloruro 3,9-dihidroxi-6-p-dietilaminostirilxantilico.



Una mezcla de 1.3 partes de cloruro 3,9-dihidroxi-6-metil-xantilico, 0.9 partes de p-dietilaminobenzaldehido, 4 partes de volumen de ácido acético y 4 partes de volumen de anhidrido acético se calentó en reflujo durante 10 minutos. La mezcla de reacción se enfrió a la temperatura de la habitación y se añadieron 50 partes de volumen de éter agitando hasta obtener un semi-sólido viscoso. El tinte es soluble en alcohol y puede incorporarse a una resina para dar un revestimiento de respaldo de color azul intenso.

Ejemplo III.

Cloruro 3,9-dihidroxi-6-p-dimetilaminostirilxantilico



Una mezcla de 0.67 partes de cloruro 3,9-dihidroxi-6-metil-xantilico 0.4 partes de p-dimetilaminobenzaldehido, 4 partes de volumen de ácido acético y 3 partes de vo-

lumen de anhidrido acético se calentó en reflujo durante 15 minutos. La mezcla de reacción se enfrió a la temperatura ambiente y el tinte se precipitó con eter. La sal de tinte es soluble en alcohol y puede incorporarse a una resina para dar un revestimiento de respaldo de color azul.

Al preparar capas de filtro y anti-halo a base de medios portadores no resinosos, pueden usarse varios agentes activos superficiales, plastificadores etc, como es práctica corriente en la industria de la fotografía. Debe observarse que el pH de la composición de revestimiento no resinosa necesita regularse para adaptarse a la sal especial de tinte de xantilio que se use. En general se aumenta la estabilidad a un pH más bajo. Los cambios en el pH pueden emplearse ventajosamente para variar el matiz de color.

Para la producción de capas anti-halo, las sales de tinte de xantilio del presente invento se incorporan a un agente portador no gelatinoso permeable al agua, y las dispersiones así obtenidas aplicadas en la forma conocida como capas debajo de la capa de emulsión, como capa intermedia entre el soporte y la emulsión o como capa de respaldo sobre la superficie posterior del soporte de la emulsión o como revestimiento de la parte superior de la emulsión cuando el material se destina a ser impresionado al través del soporte.

La concentración de sal de tinte de xatilio empleada según el presente invento variará un tanto según el color deseado. En general, la cantidad de sal de tinte de xantilio variará desde 1-2 gramos por kilogramo aproximada-

NO LA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

mente de una solución acuosa en alcohol o en acetona acuosa al 8-10% de agentes portadores no gelatinosos en la preparación de capas anti-halo. En la preparación de filtros de luz y bases de película en colores la concentración dependerá de la intensidad del color deseado y puede fácilmente determinarse por unos cuantos experimentos prácticos.

En el dibujo adjunto las diversas figuras son vistas en corte ampliadas de elementos fotográficos que tienen capas de filtro y anti-halo hechas con arreglo el invento.

Como se ve en la figura 1, el soporte 1 está provisto de una capa anti-halo 3 que contiene una sal de tinte de xantilio. La capa de emulsión sensible a la luz 2 va sujeta a la capa anti-halo 3.

La figura 2 representa una película en que el soporte 1 está revestido de una capa de emulsión sensible a la luz 2 y al lado de la última se dispone una capa de filtro 3 que contiene una sal de tinte de xantilio.

La figura 3 representa una película cuyo soporte 1 tiene en un lado la capa de emulsión sensible a la luz 2 y por otro lado una capa anti-halo 3 que contiene una sal de tinte de xantilio.

La figura 4 representa una película o placa cuyo soporte 1 está provisto de la capa de emulsión no gelatinosa sensible a la luz 2 que contiene como tinte de filtro una sal de tinte de xantilio.

Las capas de filtro y anti-halo preparadas como arriba se describe se ha comprobado que tienen propiedades

de filtro y anti-halo especialmente buenas y que no surtem efecto sobre las propiedades de conservación normales de las capas sensibles a la luz.

Aunque el presente invento se ha descrito en considerable detalle con referencia a ciertos procedimientos materiales y usos preferidos, debe entenderse que la clase de sales de tinte de xantilio y su uso como tintes de filtro y antihalo no se limita a ellos, y que pueden hacerse muchas variantes y modificaciones descritas en la memoria anterior. Por ejemplo, una mezcla de dos o más sales de tinte de xantilio puede incorporarse en una capa para obtener diferentes matices o una mayor intensidad neutra. También debe entenderse que agentes coloidales no gelatinosos teñidos con sales de tinte de xantilio pueden revestirse en uno o más elementos de capas múltiples empleados para la fotografía en colores, que usualmente comprenden una base revestida de dos o tres emulsiones sensibles a la luz, cada una de las cuales impresiona una de las regiones espectrales deseadas. Todas estas modificaciones y variaciones están dentro de la finalidad del invento según se describe en las reivindicaciones anexas.

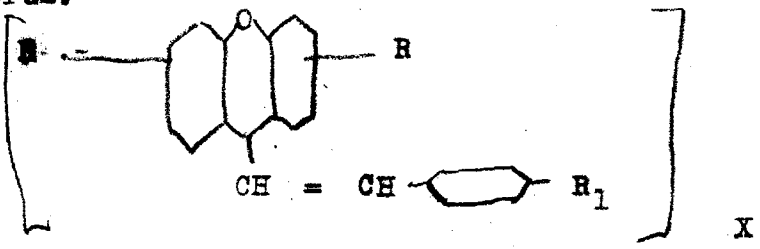
Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 21 de junio de 1945, bajo el número 600.692 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.

- o - N O T A - o -

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

1º.- Mejoras introducidas en los elementos fotográficos caracterizadas por el hecho de que están provistos de una capa de filtro o anti-halo no gelatinosa teñida con un producto de condensación de un aldehido aromático con una sal de xantilio que tiene un grupo metilico reactivo.

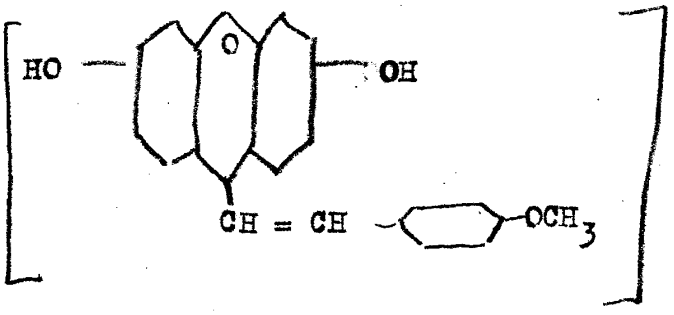
2º.- Mejoras introducidas en los elementos fotográficos según se reivindican en el punto 1º, caracterizadas porque están provistos de una capa de filtro o anti-halo no gelatinosa que contiene una sal de tinte de xantilio de la fórmula general:



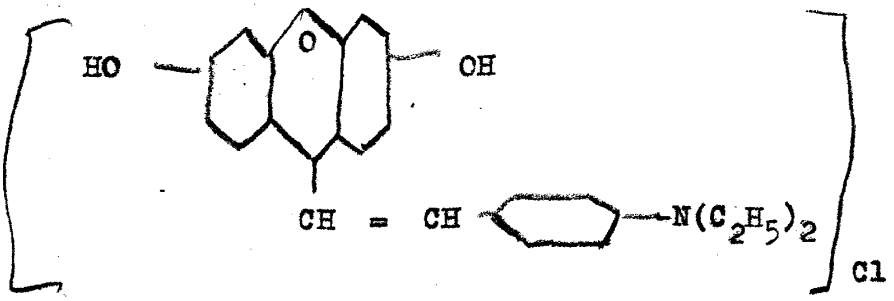
donde R representa un átomo de hidrógeno o grupo hidroxi, R_1 representa un grupo alcoxi, alkilamino o dialkilamino, y X representa un radical ácido.

3º.- Mejoras introducidas en los elementos fotográficos según se reivindican en el punto 1º caracterizadas porque están provistos de una capa de filtro o anti-halo no ge-

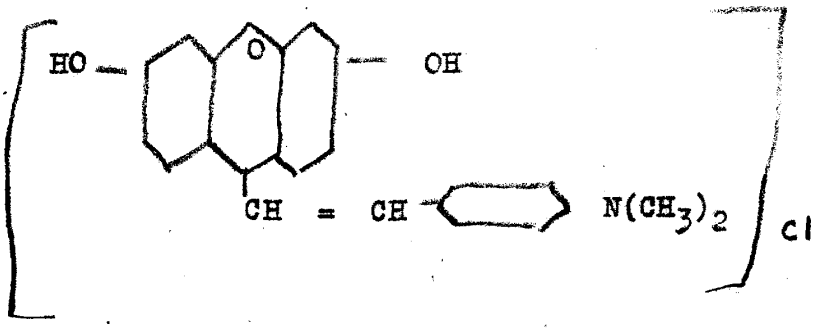
latinosa que contiene una sal de tinte de xantilio de la fórmula:



4ª.- Mejoras introducidas en los elementos fotográficos según se reivindican en el punto 1º, caracterizadas porque están provistos de una capa de filtro o antihalo no gelatinosa que contiene una sal de tinte de xantilio de la fórmula:



5ª.- Mejoras introducidas en los elementos fotográficos según se reivindican en el punto 1º, caracterizadas porque están provistos de una capa de filtro o antihalo no gelatinosa que contiene una sal de tinte de xantilio de la fórmula:



174021

6º.- Mejoras introducidas en los elementos fotográficos según se reivindican en el punto 1º, caracterizadas porque tienen por lo menos una capa de emulsión de halogenuro de plata y por lo menos una capa de filtro o antihalo no gelatinosa que contiene la sal de tinte definida en cualquiera de los puntos 1º a 5º.

7º.- Mejoras introducidas en los elementos fotográficos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 OCT. 1946

P. A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder

Ch/

174021

Fig. 1

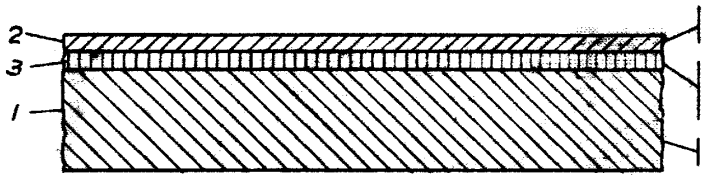


Fig. 2

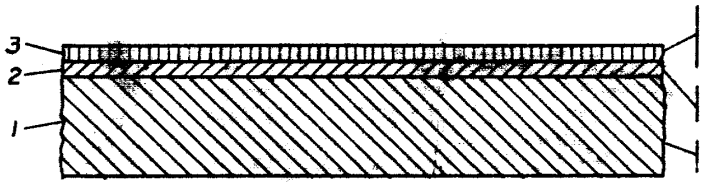


Fig. 3

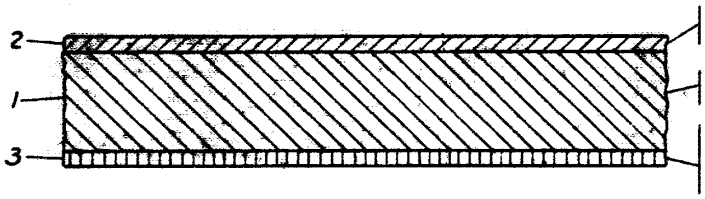
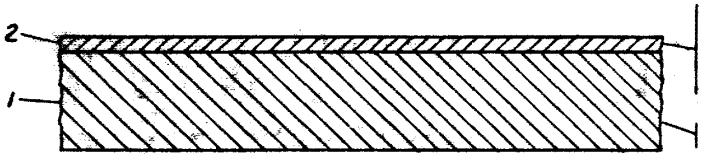



Fig. 4