



P. 4.988 :

OL. nº 40721.- Case A-906

174552

174552

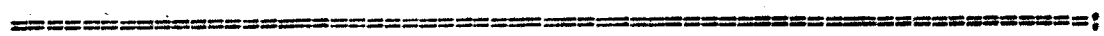
MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

12 ABR. 1947

MEMORIA DESCRIPTIVA
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, N. Y. ESTADOS UNIDOS DE AMERICA, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE
"IMAGENES COLOREADAS EN ELEMENTOS FOTOGRAFICOS MEDIANTE REVELADO FORMADOR DE COLOR".



Este invento se refiere a la producción de imágenes coloreadas en elementos fotográficos por medio de revelado formador de color, y especialmente a negativas en colores que contiene imágenes enmascaradas para la corrección del color por el uso de compuestos de copulación azo susti-



74552

tuidos, y a un procedimiento de producir dichas negativas en colores.

5 En la producción de copias en colores partiendo de diapositivas o negativas en colores, la diapositiva de capas múltiples o la negativa en colores se compone de imágenes amarilla, magenta y cian en las diferentes capas. La imagen cian representa el rojo, la imagen magenta el verde y la imagen amarilla representa el registro azul del sujeto original. Pueden obtenerse copias en colores
10 partiendo de dichas diapositivas o negativas en colores mediante la copia directa sobre una película o papel reversibles de capas múltiples para la fotografía en colores, o sobre una película o papel positivos de capas múltiples, respectivamente, o haciendo negativas de separación de los colores las cuales se usan para preparar las
15 copias positivas en colores.

En la fotografía en colores, es bien sabido que se forman imágenes de tinte mediante una reacción de copulación de un revelador a base de amina aromática primaria oxidado con un compuesto orgánico adecuado que posea un grupo metilénico activo o de etanol reactivo. A medida que avanza el revelado, se forman "in situ" con la imagen de plata los tintes de azometina o indofenol correspondientes. En los procesos habituales de copulación
20 del tinte, se consigue fácilmente el control de la velocidad y de la gradación, pero se tropieza con dificultades en la debida selección de los tintes y en los defectos inherentes de los tintes de que se dispone. Los tintes
25



174552

5 cian y magenta de que actualmente se dispone, no son ideales en sus características de absorción para dar reproducciones en color que sean perfectamente reales en sus matices. Como quiera que no ha sido posible encontrar tintes que tengan características ideales de absorción, se han desarrollado numerosos métodos para llevar a cabo correcciones en la imperfecta absorción de dichos tintes. En general, es un asunto sencillo hallar tintes o pigmentos amarillos que posean características de absorción aceptables y que no requieran corrección en los procesos de copia en colores. Sin embargo, ello no es cierto en cuanto a los tintes cian y magenta. Los tintes magenta además de su fracaso en absorber completamente la región verde del espectro muestra usualmente una considerable absorción azul en el sentido de la imagen, que es de lo más indeseable en las subsiguientes operaciones de copia en colores en las cuales interferirá con la calidad de la imagen final, o la degradará. Los tintes cian disponibles son también imperfectos en sus características de absorción y, en general, muestran una absorción considerable en las regiones azul y verde. Para compensar estas deficiencias en la absorción por los tintes cian y magenta, es necesario aplicar la corrección de color o los llamados "métodos de enmascaramiento" con el fin de obtener copias en colores con valores tonales reales.

Un método bien conocido de obtener tal corrección del color consiste en hacer una positiva débil de un registro monocromo y superponer esta máscara positiva sobre



74552

5 el registro de un segundo color al copiar desde el último registro. En este caso, son precisas una película adicional y otra operación de copia para proporcionar la máscara de corrección del color. Además, el problema de garantizar la debida coincidencia de las dos imágenes hace que este método sea complicada, por lo menos. También se ha propuesto incorporar en una película de capas múltiples que contiene componentes formadores de color, una capa separada de emulsión y convertir esta capa separada, mediante operaciones de tratamiento especiales y complicadas, en una capa de enmascaramiento. La complejidad y dificultades inherentes a tales procedimientos son bien conocidas para los profesionales.

15 Un objeto del presente invento es vencer estas y otras indeseables características y desventajas, y crear elementos fotográficos con nuevos formadores de color preferible para las imágenes cian y magenta.

20 Otro objeto es crear formadores de color que no estén sometidos a la degradación inherente en los procesos usuales de copulación de tintes.

Todavía otro objeto es crear un perfeccionamiento en el rendimiento cromático en los procesos de copulación de colores que implican la formación de tintes de azo-
matina y de indofenol.

25 Otros objetos y ventajas de este invento serán evidentes con referencia a la descripción que sigue, en la cual se mencionan sus detalles y realizaciones preferidos.

Se ha descubierto que las material colorantes



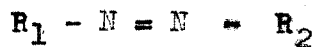
74552

que consisten en componentes de copulación que contienen un grupo azo en la posición reactiva de copulación del color, cuando se utilizan como formadores del color en emulsiones de halogenuro de plata, se disocian durante el revelado para proporcionar componentes reactivos con los productos de oxidación del revelador, para dar imágenes coloreadas ~~substitutivamente~~ de tintes de azometina e indofenol. El color de estas imágenes de tinte dependerá de los grupos reactivos particulares presentes en los formadores de color azo substituidos, es decir, de los grupos metilénico y etenol activos. Se ha descubierto además, y esto constituye uno de los aspectos más importantes del invento, que los formadores de color originales azo substituidos, situados en las porciones no expuestas del elemento fotográfico, no son afectados por los baños de tratamiento y quedan retenidos en su estado original en la película tratada final. Esto significa que, después de tratar la película, hay presente en la emulsión tratada una imagen positiva de colorante azo y una imagen negativa de colorante de azometina o indofenol. Esta peculiaridad de los componentes de copulación azo substituidos es la que permite su utilización para la preparación de negativos o diapositivas enmascaradas, como se expondrá más claramente a continuación.

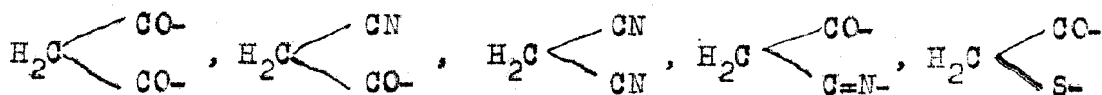
De acuerdo con el presente invento, los citados objetos se consiguen creando elementos fotográficos con formadores de color, preferentemente para las imágenes cian y magenta, representados por la fórmula siguiente:



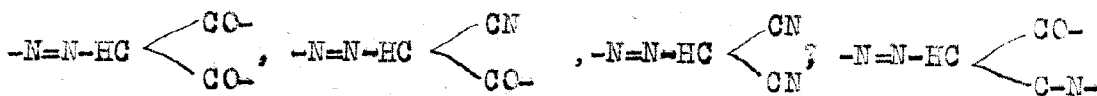
174552



donde R_1 es un radical aromático, por ejemplo, fenilo, naftilo, difenilo, toliilo, alcoxi, fenilo, es decir, metoxi fenilo y similares, o un sistema de anillo heterocíclico, por ejemplo, indolenina, lepidina, oxazol, piridina, quinolina, tiazol, pirazol, substituidos o no substituidos y les correspondientes combinaciones policíclicas substituidas o no substituidas, tales como benzotiazol, benzoxazol, naftotiazol y similares, y R_2 es un formador de color que contiene, bien un metileno activo unido directamente al grupo azo, bien un grupo etanol reactivo que contiene el substituyente azo en el átomo de carbono en posición para con respecto al grupo oxhidrilo. Un grupo metilénico activo formador de color constituye comunmente un grupo CH_2 activado por grupos próximos, como por ejemplo:



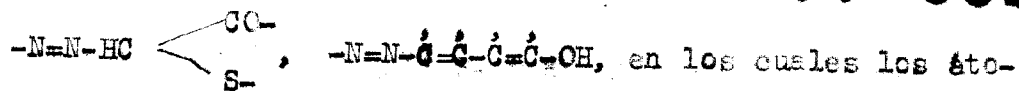
y similares. Por grupo "etanol reactivo" se entiende el grupo $-C-OH$ presente en los copuladores fenólicos que tienen reactividad de copulación del color en la posición para con respecto a la posición del grupo oxhidrilo. Los mencionados grupos típicos metilénico activo y de etanol reactivo que puedan estar presentes en el substituyente R_2 con su enlace apropiado con el grupo azo en la citada fórmula general pueden ser representados como sigue:



MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



74552



mos de carbono forman una parte de un anillo aromático,
y similares. Más específicamente, el sustituyente R_2 ,
que contiene un grupo activo formador de color, puede ser
5 alifático, tal como β -queto ésteres, aromático, como fenoles,
o heterocíclico, como las pirazolonas, de acuerdo con
los copuladores de color comúnmente conocidos, mientras en
ellos esté contenido el debido enlace azo como arriba se
ha descrito. Los grupos R_1 y R_2 pueden contener una varia-
10 dad de otros sustituyentes convencionales, tales como un
halógeno, por ejemplo, cloro, bromo o yodo; un alcohol, por
ejemplo, metilo, etilo, propilo y similares; un alcoxi, por
ejemplo, metoxi, etoxi, etc.; grupos amino, nitro, hidro-
xi; ácidos, por ejemplo, ácido arsénico, carboxílicos o
15 sulfónico o cualquier otro grupo convencional que no inter-
fiere con la actividad copuladora de los compuestos forma-
dores de color azo sustituidos.

Cuando los nuevos formadores de color del presen-
te invento se incorporan en emulsiones fotográficas de halo-
20 genuro de plata, es deseable que los sustituyentes en R_1
o R_2 , o en ambos, sean tales que impidan que los formadores
de color emigren de una capa a otra, pues de otra modo re-
sultaría una distorsión cromática al revelar con formación
del color. Se han propuesto varios métodos para impedir
25 la emigración de los formadores de color de las capas de
emulsión de halogenuro de plata, haciendo dichos formado-
res de color "resistentes a la difusión en gelstins". Es-
te resultado puede conseguirse de varios modos, por ejemplo,



346

174552

substituyendo los grupos R_1 o R_2 , o ambos, por grupos adecuados que comuniquen características substantivas a los formadores de color que se combinan permanentemente con la gelatina u otros materiales coloidales de la emulsión de halogenuro de plata, o ampliando los grupos substituyentes de los formadores de color, por ejemplo, con un radical alcohólico de cadena larga, de modo que el formador de color sea incapaz de difundirse desde la gelatina u otro material coloidal. Ejemplos de métodos de esta clase que hacen que los formadores de color sean resistentes a la difusión comunicándoles características substantivas se describen en la patente norteamericana Nº. 2,179.228. Ejemplos de formadores de color que se hacen resistentes a la difusión ampliando los grupos substituyentes, se describen en las patentes norteamericanas números 2.178.612; 2.179.234; 2.179.238; 2.179.239; 2.179.244; 2.186.045; 2.186.719; 2.186.732; 2.186.733; 2.186.734; 2.186.849; 2.186.851; 2.186.852; 2.200.306; 2.280.722; 2.292.575; 2.303.928 y 2.307.399.

Con referencia a las últimas patentes, se observará que los formadores de color son modificados por la inclusión de radicales de resinas, polipéptidos, sistemas anulares hidrogenados, carbohidratos, alcoholes de cadena larga, y haciendo que el radical substituyente se repita cierto número de veces en la molécula final. Los formadores de color en los cuales R_1 contiene un grupo de no difusión se preparan fácilmente copulando una amina diazotizable no difusiva con un copulador de color tal como, por ejemplo, 1-naftol



74552

como se ilustra por el ejemplo 16. Alternativamente, el grupo no difusivo puede introducirse en una operación final después de la copulación, por ejemplo, p-nitrofenilina diazotizada con 1-naftol, reduciendo el grupo nitro seguido por la introducción de un grupo estearoilamínico con ayuda de cloruro estearoilico, como se ilustra mediante el ejemplo 15. Debe entenderse que los grupos substituyentes de los formadores de color del presente invento, además de los mencionados anteriormente, incluyen grupos substantivos o grupos ampliadores moleculares con el fin de hacer que los formadores de color sean resistentes a la difusión. Los mejores resultados se aseguran cuando, para este fin, se emplean los alcoholes de cadena larga, y se prefiere hacer uso de tales radicales para impedir la emigración de los formadores de color.

En lugar de hacer resistentes a la difusión los formadores de color azo substituidos del presente invento, mediante cualquiera de los citados métodos, los formadores de color pueden ser confinados o localizados en una sola capa, es decir, hacerse resistentes a la difusión incorporándolos en una emulsión sensible y asociándolos con una resina o goma, como se describe en las patentes norteamericanas números 2.269.158; 2.266.443; 2.272.191; 2.284.877; 2.289.803; 2.304.940 y 2.311.020.

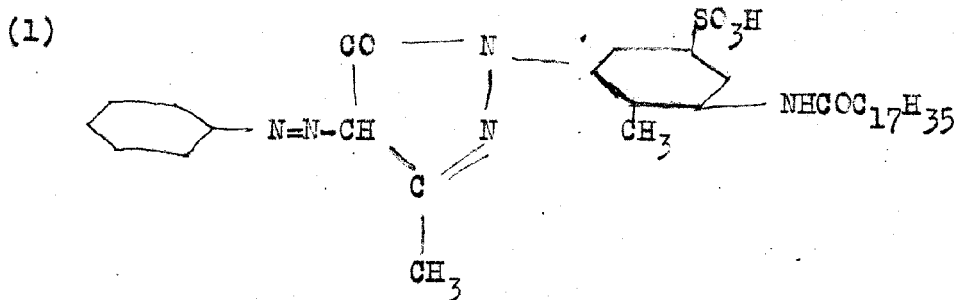
El procedimiento para sintetizar los compuestos azo substituidos que contienen uno o más grupos no difusivos o ampliadores de la molécula, es hacer reaccionar los formadores de color bien descritos en las patentes



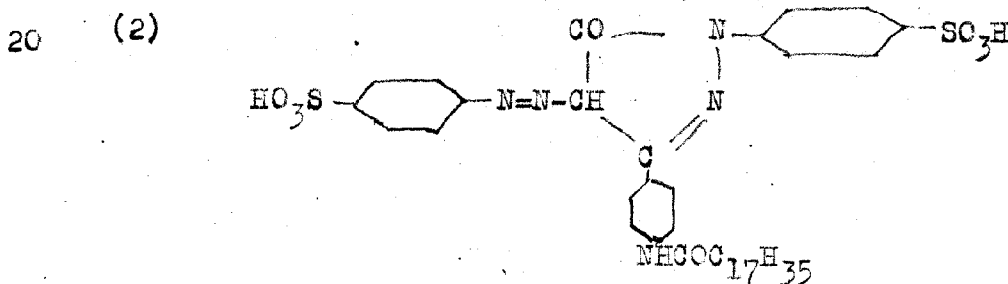
174552

tesamericanas números 2.156.821; 2.179.239; 2.224.329;
 2.357.394; 2.357.395 y los formadores de color magenta
 descritos en las patentes norteamericanas números 2.179.239;
 2.186.045 y 2.200.306 con una sal de diazotio tal como, por
 ejemplo, cloruro de p-sulfofenil diazonio, cloruro de p-
 5 carboxifenil diazonio, cloruro de 5,7-disulfonaftalen-1-
 diazonio, cloruro de 4-sulfonaftalen-1-diazonio cloruro
 de tiazol diazonio, cloruro de benzendiazonio y simila-
 res.

10 Los formadores de color cian y magenta azo subs-
 tituidos, resistentes a la difusión, preparados según el
 mencionado procedimiento son los siguientes:



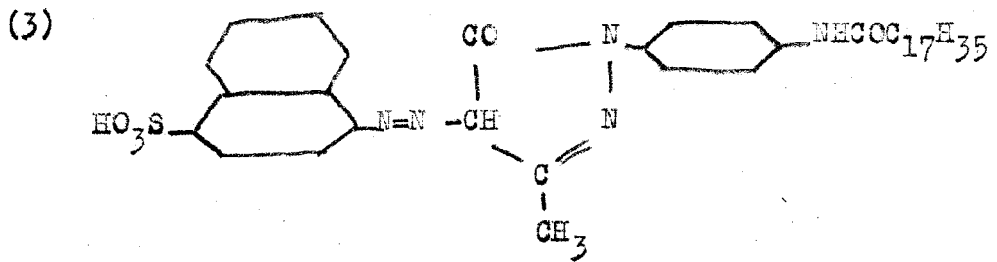
1- [3'-sulfo-5'-stearoilamino-6'-metil fenil] -3-metil-4-
 fenilazo-5-pirazolona



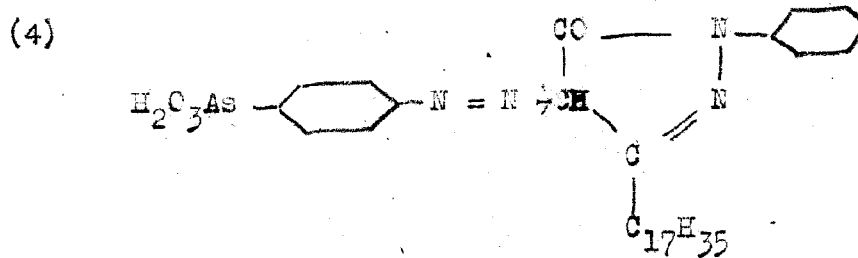
-1- [4'-sulfofenil] -3- [4''-stearoilaminofenil] -4- [4'''-
 sulfofenilazo]-5-pirazolona



74552

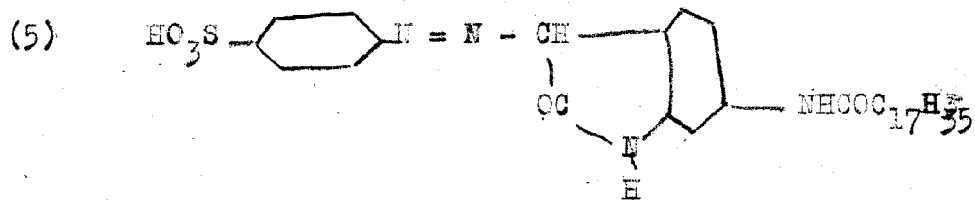


5 1- [4'-stearoilaminofenil] -3-metil-4- [4"-sulfo-naftale-
neazo] -5-pirazolona



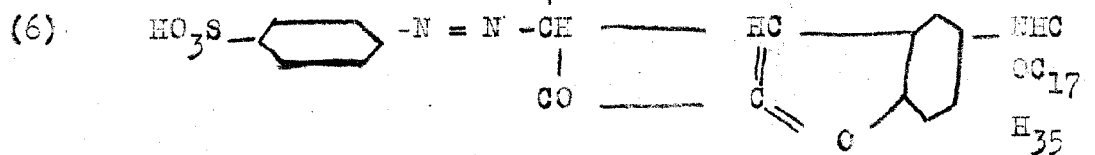
19

1-fenil-3-heptadecoil-4- [4'-ácido arsénico fenilazo] -5-pi-
razolona



25

3- [4'-sulfofenilazo] -6-stearoilamino -2-indolinona

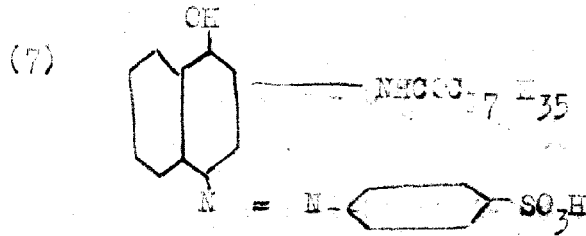


20

2- [2(4'-sulfofenilazo)] cianacetil-5-stearoilaminocuma-
rona

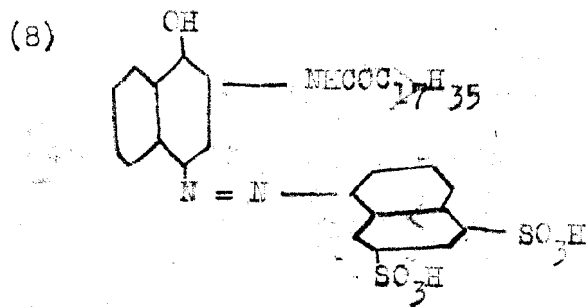


74552
74552



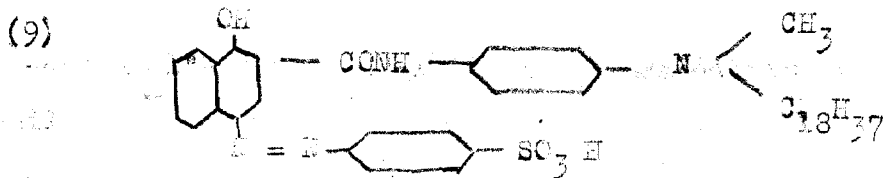
4- [4'-sulfofenilazo] -2-stearoilamino-1-naftol

5



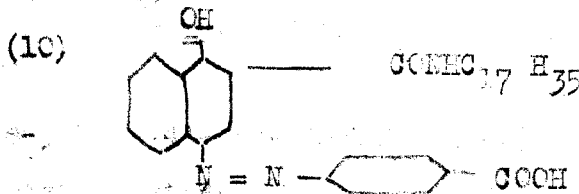
4- [5',7'-disulfonaftaleno-1-azo] -2-stearoilamino-1-naftol

10



4- [4'-sulfofenilazo] -1-hidroxi-2- [naftoil- (4"-metil-4"-octadecilamino anilida)]

15

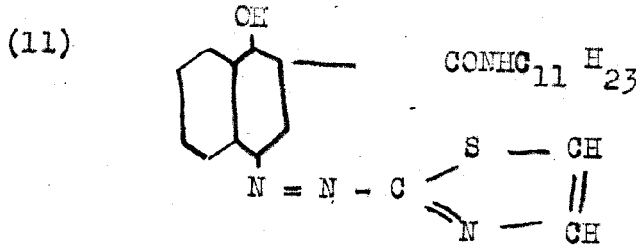


4- [4'-carboxifenilazo] -1-hidroxi-2-naftoil heptadecilamida

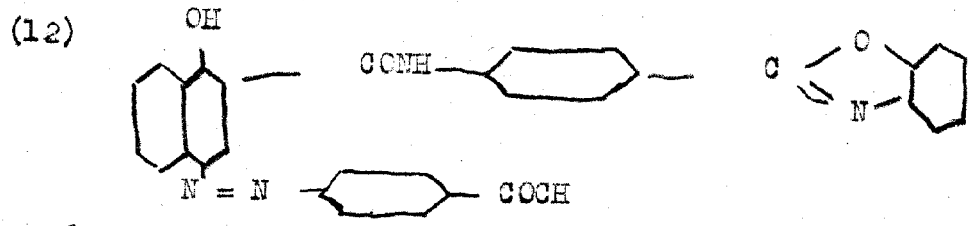
20



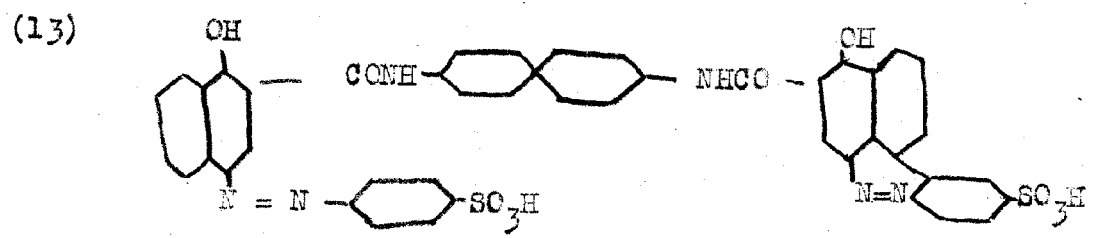
1046 74552



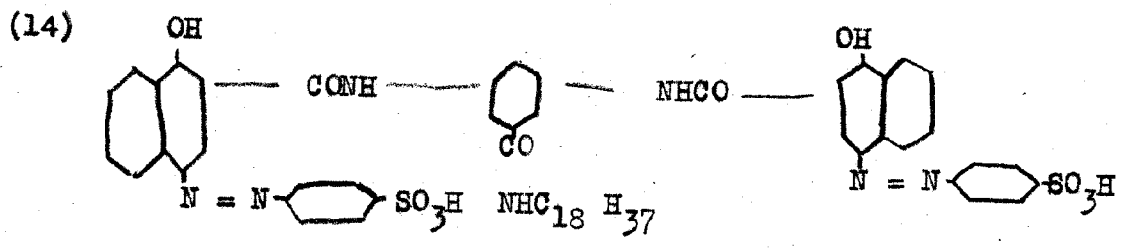
5 4- [tiazol-2'-azo] -1-hidroxi-2-naftoil undecilemida



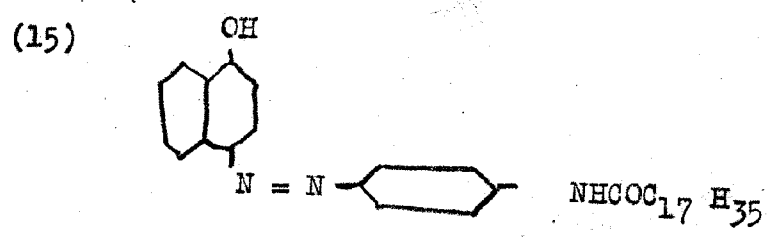
10 4- [4'-carboxifenilazo] -1-hidroxi-2- [naftoil-(4"-benzoxazol (2''') anilida)]



15 Bis-4,4'- [1"-hidroxi-4"-sulfofenilazo] -2"-naftoilamino] -bi-fenilo



20 Bis-3,5- [4'-(4"-sulfofenilazo)-1'-hidroxi-2'-naftoilamino] -benzoi octadecilamina

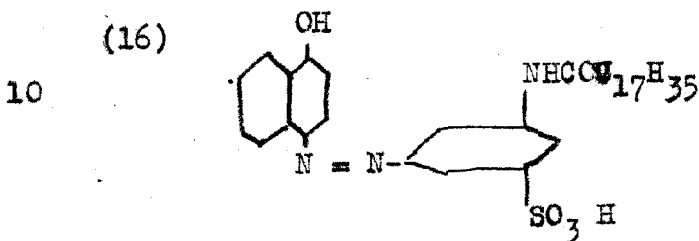




74552

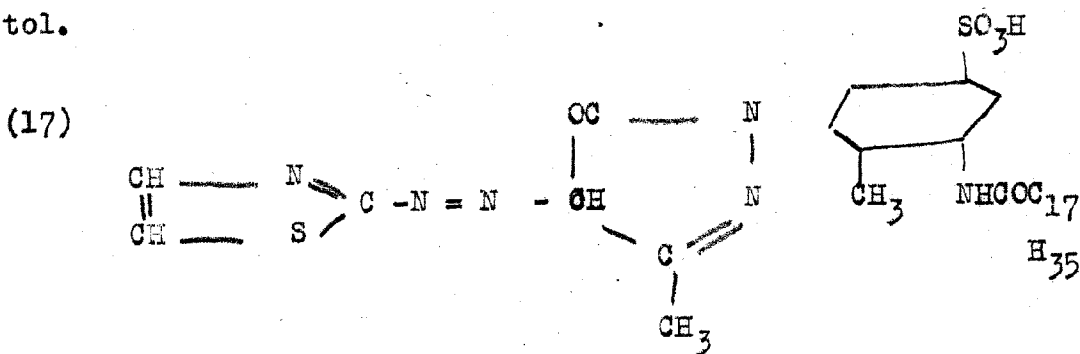
4- [4'-stearoilaminofenilazo] -1-naftol

Esta combinación puede prepararse haciendo reaccionar cloruro de p-nitrofenildiazonio con α -naftol, reduciendo el grupo nitro del tinte azo resultante con polisulfuro de amonio o por hidrogenación en la forma habitual y haciendo reaccionar luego el producto resultante con cloruro de stearoilo en un disolvente tal como piridina.



4- [3'-stearoilamino-5-sulfofenilazo] -1-naftol

Este compuesto se prepara diazotando 5-sulfo-3-stearoilaminosnilina y copulando directamente con α -naftol.



20 1- [3'-sulfo-5'-stearoilamino-6'-metil fenil] -3-metil-4 [tiazol-2"-azo] -5-pirazolona

Los citados formadores de color cian y magenta son añadidos a cualquiera de los diversos tipos de coloides orgánicos conocidos en la técnica como portadores de



174552

halogenuro de plata, preferentemente a emulsiones de gelatina y halogenuro de plata, en forma de una solución o suspensión en un disolvente adecuado, tal como hidróxido sódico o potásico alcohólico IN, acetona, alcohol etílico, alcohol isopropílico, etc. Al preparar la suspensión de los formadores de color pueden usarse dispersores tales como ácido naftaleno-sulfónico isopropílico o cualquiera de los dispersores descritos en la patente norteamericana número 2.186.717.

10 Durante el revelado en color con una amina aromática primaria tal como, por ejemplo, p-fenilendiamina, mono etil-p-fenilendiamina, dietil-o-fenilendiamina, 4,4'-diamino-difenilamina, anilinas p-amino-dialcoólicas, por ejemplo, anilinas p-amino-dimetílicas y anilinas p-amino-dialcoólicas, los formadores de color magenta azo substituidos son convertidos en tintes azometínicos y los formadores de color cian azo substituidos son convertidos en tintes de indofenol por la acción del agente revelador oxidado, con un desplazamiento en el sentido de la imagen del enlace azo por el grupo imínico de la imagen de tinte revelada.

20 Como se representa en la figura 1 de los dibujos adjuntos, una película convencional de capas múltiples para fotografía en colores consiste usualmente en una base 1 sobre la cual se superponen tres capas de emulsión de halogenuro de plata. La capa 2 está sensibilizada a la luz roja, la capa central 3 a la verde, y la capa superior 5 a la luz azul. Entre la capa superior y la capa



74552

central o la llamada "capa magenta", hay una capa de filtro 4 de gelatina, que contiene un tinte amarillo o una dispersión de plata coloidal. En la patente norteamericana número 2.220.187 se describen capas de filtro adecuadas de plata coloidal.

5 La capa sensible al rojo contiene un componente copulador del color, no difusivo, capaz de ser revelado para formar una imagen de tinte cian con un agente revelador a base de una amina aromática primaria. Se producen imágenes adecuadas de tinte cian partiendo de los componentes de color descritos en las patentes norteamericanas números 10 2.179.238; 2.186.733 y 2.224.329. Ejemplos específicos de tales componentes de color son, por ejemplo, el 3.5-di (fenilamino) fenol, abietil-amino-naftol, sulfonato 1-N-stearil 15 -4-N-(1-hidroxi-2'-naftoil)-fenilen-diamino-sódico y similares. La capa sensible al verde contiene un componente copulador del color capaz de formar una imagen de tinte magenta con un revelador adecuado de color, como antes se ha dicho. Componentes adecuados de color para la imagen 20 de tinte magenta son los componentes no difusivos descritos en las patentes norteamericanas números 2.178.612 y 2.179.238. Ejemplos de tales componentes son el producto de condensación de meta-amino-fenil-metil-pirazolona y el polimero mixto de cloruro vinílico y anhídrido maleico, 25 y similares. La capa sensible al azul contiene un componente copulador de color, capaz de formar una imagen de tinte amarillo con una revelador de color, como antes se ha dicho. Componentes adecuados para esta capa son los componentes de

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**



74552

color amarillo no difusivos descritos en las patentes norteamericanas números 2.179.238 y 2.224.329, ejemplos de los cuales son el ácido tereftaloil-bisacético ácido anilido-p'-carboxílico y similares.

5 Como ejemplo específico de una película convencional de capas múltiples para la fotografía en colores antes descrita, un soporte o base, por ejemplo, una película de acetato de celulosa, lleve en su anverso una capa sensible al rojo, en la cual va incorporada 1-hidroxil-2-naftoil-heptadecilamida, como formador de color cian.
10 Sobre esta capa hay una emulsión sensible al verde en la cual va incorporada 1-[5'-stearoilamino-6'-metil-3'-sulfenil]-3-metil-5-pirazolona, como formador de color magenta. La capa superior está sensibilizada al azul y contiene ácido tereftaloil-bisacético ácido anilido-p'-carboxílico, como formador de color amarillo. Entre la capa superior y la capa media hay una capa de filtro de gelatina que contiene plata coloidal, que impide que la luz azul llegue a las dos capas inferiores.

20 La película original constituida como arriba se ha descrito se expone a un sujeto coloreado y luego se revela en un revelador del color, de la composición siguiente:

- 25 Diethyl-p-fenilendiamina.....2.0 gr.
 Carbonato sódico (anhidro).....50.0 gr.
 Sulfito sódico (anhidro).....2.0 gr.
 Bromuro potásico.....0.2 gr.
 Agua, para hacer.....1 litro
- Este revelado en color produce imágenes negativas



74552

en plata y en color en las partes expuestas de la película de capas múltiples. La capa superior contiene en esta fase un imagen de tinte amarillo de azometina junto con una imagen de plata negativa y halogenuro de plata no expuesto. La capa de filtro no ha sido afectada. La capa magenta contiene una imagen negativa magenta de azometina, una imagen de plata negativa y halogenuro de plata sin exponer. La capa cian contiene una imagen negativa cian de indofenol, una imagen de plata negativa y halogenuro de plata sin exponer. Después del revelado en color, la película se trata para eliminar las imágenes de plata negativas, sometiéndola a la acción de un baño adecuado de blanqueo de la plata tal, como por ejemplo, reductor de Farmer o bicromato potásico en solución ácida con lo cual la capa de filtro de plata coloidal y las imágenes de plata desarrolladas en las tres capas son eliminadas. El halogenuro de plata restante, en las tres capas, se fija luego en un baño fijador que no perjudique las imágenes coloreadas substractivamente. Para esta finalidad, se empleó un baño fijador de la fórmula siguiente:

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$20 gr.

Agua, para hacer100 cc.

El material se lava luego y después de secar queda listo para la copia en colores sobre papel o película positivos de capas múltiples para la fotografía en colores, o para otros fines de copia o impresión en colores.

Al copiar con la película negativa en colores



74552

5 así preparada, las imágenes de tintes cian y magenta no son ideales en sus características de absorción para permitir reproducciones en colores que sean perfectamente reales en sus maticos cromáticos. La imagen cian muestra una absorción considerable en el azul. La imagen magenta absorbe luz verde en proporción a la densidad de la imagen, y también ocurre una absorción proporcional secundaria de luz azul debida a las deficiencias inherentes del tinte magenta desarrollado. Estos defectos no pueden ser
10 eliminados fácilmente durante las operaciones de copia con el resultado de que los "azules" y los "verdes" de la copia final están considerablemente degradados.

El invento se comprenderá más fácilmente cuando se lea en relación con el dibujo adjunto, en el cual:

15 La figura 1 representa en sección una película convencional de capas múltiples para la fotografía en colores, que contiene copuladores formadores de color cian y magenta azo substituidos en lugar de los copuladores corrientes cian y magenta.

20 La figura 2 representa la película de capas múltiples de la figura 1 después del revelado en un revelador del color.

25 La figura 3 representa la película de capas múltiples de la figura 2 para la fotografía en colores después del blanqueo, fijado y eliminación del halogenuro de plata.

La figura 4 es una diagrama clave que identifica las marcaciones distintivas adoptadas en las figuras 1 a 3. A designa la imagen de plata sin exponer; B designa la



174552

imagen de plata revelada; C designa el tinte amarillo azo; D designa el tinte rojo azo; E designa el tinte magenta de azometina; F designa el tinte cian de indofenol y G designa el tinte amarillo de azometina.

5 Los ejemplos siguientes servirán para ilustrar ciertas formas en las cuales ha sido aplicado el principio del invento, pero los mismos no han de interpretarse como limitativos del invento;

EJEMPLO I

10 Con referencia al dibujo y particularmente a la figura 1, se preparó una película para fotografía en colores similar en su estructura a la antes descrita; con la excepción de que el formador de color incoloro, 1-hidroxi-2-naftoilheptadecilamida en la capa sensible al rojo, 2, se substituyó por un formador de color de tinte rojo azo, 4- [4'-carbóxilfenilazo] -1-hidroxi-2-naftoil heptadecilamida; y el formador de color incoloro, 1- [5'-stearoilamino-6'-metil-3'-sulfófenil] -3-metil-5-pirazolona, en la capa sensible al verde, 3, fué reemplazado por un formador de color de tinte amarillo azo, 1- [3'-sulfo-5'-stearoilamino-6'- metil fenil] -3-metil-4-fenilazo-5-pirazolona.

25 La película de capas múltiples así preparada se expuso a un sujeto coloreado y se reveló en color. Después del revelado en color, como se representa en la figura 2, la capa superior, 5, contiene en esta fase una imagen negativa coloreada en amarillo junto con una imagen de plata negativa. La capa de filtro, 4, no ha sido afectada. La capa magenta, 3, contiene una imagen negativa magenta de azometina,



74552

una imagen negativa de plata y halogenuro de plata sin exponer, junto con una imagen residual de tinte amarillo azo. La capa cian positiva, 2, contiene una imagen negativa cian de indofenol, una imagen de plata negativa, y halogenuro de plata sin exponer, junto con una imagen residual positiva de tinte rojo azo. En la región de la imagen de plata negativa de la capa 3, el grupo azo del tinte amarillo se ha desplazado en el sentido de la imagen por el grupo azometínico del tinte magenta. Análogamente, en la región de la imagen de plata negativa 2, el grupo azo del tinte rojo ha sido desplazado en el sentido de la imagen por el grupo indofenol del tinte cian.

Después de blanquear, fijar y lavar la película revelada, como se representa en la figura 3, la capa de filtro 4 se elimina. La capa superior 5 contiene en esta fase una imagen negativa de tinte amarillo de azometina. La capa magenta 3, contiene ahora una imagen negativa de tinte magenta de azometina, junto con una imagen enmascaradora positiva de tinte amarillo azo; y la capa cian 2 contiene una imagen negativa de tinte cian de indofenol junto con una imagen enmascaradora positiva de tinte rojizo azo. Las imágenes de tinte final de la capa 3, además de absorber la luz verde en proporción a la imagen magenta, absorbían la luz azul uniformemente en toda la capa, independientemente de la densidad del magenta debido a la presencia del tinte amarillo azo residual. Análogamente, las imágenes de tinte finales de la capa 2 absorbían luz



74552

azul uniformemente a través de toda la copia, independientemente de la densidad de la imagen cian, debido a la presencia del tinte residual rojo azo.

5 Al hacer las copias en colores con este material negativo las imágenes de tinte en las copias 2 y 3 no introdujeron la degradación del azul y el verde que es común al material negativo corriente. Mediante un sencillo ajuste del tiempo de impresión y de la graduación de la emulsión, se obtuvo una compensación suficiente para la densidad general de la negativa en colores. 10 Las copias fotográficas en colores hechas a partir de esta negativa coloreada eran superiores a las obtenidas mediante el empleo del material negativo habitual.

Ejemplo II

15 Se repitió el ejemplo I con la excepción de que el formador de color de tinte amarillo azo, 1- [3'-sulfo-5'-stereilamino-6'-metil fenil] -3-metil-4-fenilazo-5-pirazolona, y el formador de color de tinte rojo azo, 4- [4'-carboxifenilazo] -1-hidroxi-2-naftoil heptadecilamida, se substituyeron por 1- [4'-sulfofenil] -3- [4"-stereilaminofenil] -4- [4'''-sulfo-fenilazo] -5-pirazolona 20 y 4- [4'-sulfofenilazo] 1-hidroxi-2- [naftoil- (4"-metil-4"-octadecilamino anilida)] respectivamente. Después del revelado, blanqueo, fijado y lavado usuales, se obtuvo un 25 material negativo similar al del ejemplo I. Las copias fotográficas en colores obtenidas a partir de esta negativa coloreada eran análogamente superiores a las obtenidas mediante el empleo de un material negativo corriente.



74552

Ejemplo III

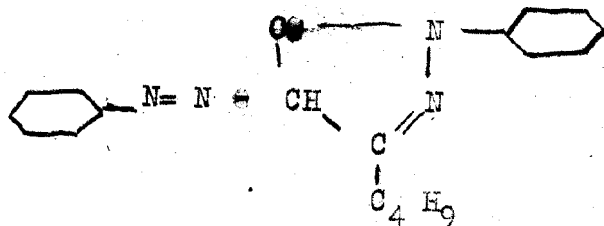
Los siguientes formadores de color de tintes amarillo y rojo azo se emplearon en las capas cian y magenta de películas de capas múltiples, respectivamente, con resultados satisfactorios:

Formadores de color de tinte amarillo azo ilustrados por los ejemplos 1 a 6 y 15 a 16 inclusive.

Formadores de color de tinte rojo azo ilustrados por los ejemplos 7 a 14 inclusive y 17.

10 Ejemplo IV

1-fenil-3-butil-4-fenilazo-5-pirazolona



15

Este compuesto se preparó diazotando anilina y acoplándolo directamente con 1-fenil-3-butil-5-pirazolona.

Medio gramo del citado compuesto se disolvió en 5 cc. de una solución al 5% de colofonia en acetona. La solución se mezcló luego con 100 cc. de una emulsión diluida de halogenuro de plata y la emulsión resultante se aplicó sobre un soporte adecuado, se secó, se expuso y se trató como antes se dice. Después de tratar y secar, la capa de gelatina contenía una imagen negativa magenta de tinte de azomatina, junto con una imagen de enmascaramiento positiva amarilla de tinte azo. Las imágenes de tinte, además de absorber luz verde en proporción a la imagen magenta, absorbían luz

25



174552

azul uniformemente a través de toda la capa, independientemente de la densidad del negante debido a la presencia del tinte residual amarillo azo.

5 Por los ejemplos específicos arriba expuestos, se ha demostrado que los elementos fotográficos de capas múltiples que contienen en las capas sensibles al rojo y en la capa sensible al verde los formadores de color usuales cian y magenta, resistentes a la difusión, substituidos por un grupo azo alifático, aromático o heterocíclico, respectivamente, mejoran notablemente el rendimiento cromático de estas capas al revelar en color.

10 Evidentemente, la práctica del presente invento no está limitada al empleo de los nuevos formadores de color en las capas cian y magenta, siendo tal empleo meramente ilustrativo de la forma de utilizar los formadores de color azo substituidos de este invento. Los formadores de color azo substituidos pueden ser empleadas, bien en la capa amarilla, en la capa magenta o en la capa cian, o en las tres capas, según lo exija la ocasión o lo aconsejen las circunstancias. Análogamente, pueden ser preparadas dos capas magenta separadas, conteniendo una un formador de color magenta incoloro convencional y la otra un copulador magenta amarillo azo. Similarmente, pueden ser preparadas dos capas cian separadas, conteniendo una un formador de color cian incoloro convencional y la otra un copulador cian rojo. En lugar de dos capas magenta separadas o de dos capas cian separadas se puede preparar la capa simple cian o la capa simple magenta, o ambas, pueden contener una mezcla tanto de un formador de color conven-



74552

cional incoloro como de un formador de color azo substituído del presente invento.

5 Se entiende que la expresión "formador de color resistente a la difusión", como se emplea en esta Memoria y en las reivindicaciones anejas, se usa en sentido genérico para incluir formadores de color resistentes a la corrosión, usuales en el arte fotográfico, como se representa por la anterior fórmula general. También se entenderá que el término "rojizo" como se emplea en esta Memoria y en las reivindicaciones anejas, se usa en sentido genérico para incluir los diversos tonos del rojo que oscilan desde el naranja al rojo y rojo azulado que se obtienen por las diversas especies de compuestos copolámeros azo substituídos aquí descritos. Además, su utilidad para los fines del presente invento no depende de la naturaleza de los substituyentes R_1 y R_2 , mientras sean resistentes a la difusión y contengan un grupo metilénico reactivo unido directamente al enlace azo, o un ataral reactivo que tenga un azo substituyente en el carbono en posición para con respecto al grupo metilénico.

15 20 A los profesionales se les ocurrirán diversas modificaciones de este invento y, por consiguiente, se entenderá que la nueva clase de formadores de color azo substituídos y su empleo en elementos fotográficos de copias múltiples no está limitado a los ejemplos citados, sino que podrán hacerse numerosas variaciones y modificaciones.

25 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 11 de Mayo de 1.945 bajo el número 593.144, se concede a los beneficios del artícu-



174552

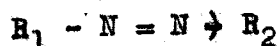
to 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.

NOTA

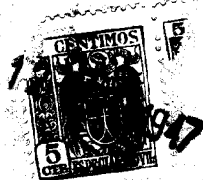
5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

18.- Un procedimiento de producir imágenes coloreadas, que emplea una emulsión fotográfica de halogenuro de plata, caracterizada porque contiene como formador de color, un tinte azo que comprende un grupo reactivo copulador de color seleccionado de la clase que consiste en los grupos metilénico etanol activos substituidos por un grupo azo.

15 29.- Un procedimiento de producir imágenes coloreadas que emplea una emulsión fotográfica de halogenuro de plata, caracterizada porque contiene, como formador de color, un tinte que comprende un componente copulador azo substituido resistente a la difusión, caracterizado por la fórmula general siguiente:



donde R₁ representa un radical aromático o heterocíclico y R₂ representa un formador de color del tipo cian y magenta



074552

usual en la técnica de la fotografía en colores y que contiene un grupo reactivo copulador del color directamente unido al enlace azo.

5 3º.- Un procedimiento de producir imágenes en color que emplea, un elemento fotográfico de capas múltiples que comprenden capas superpuestas de emulsión gelatina y halogenuro de plata sensibles por separado a las regiones roja, y verde y azul del espectro y una de las cuales por lo menos está formada con la emulsión específica en los puntos 1º o 2º.

10 4º.- Un procedimiento de producir imágenes coloreadas que emplea un elemento fotográficos de capas múltiples, según se reivindica en el punto 3º, en el cual una de las capas superpuestas de emulsión de gelatina y halogenuro de plata, contiene como formador de color 4- (4'-carboxifenilazo)-1 hidroxil-2-naftoil heptadecilamida.

20 5º.- Un procedimiento de producir imágenes coloreadas que, emplea un elemento fotográfico de capas múltiples según se reivindica en el punto 3º, en el cual una de las capas superpuestas de emulsión de gelatina y halogenuro de plata contiene como formador de color 4- (4'-sulfofenilazo)-1-hidroxil-2- (naftoil-(4" metil-4" octadecilamino anilida).

25 6º.- Un procedimiento de producir imágenes en color que emplea un elemento fotográfico de capas múltiples según se reivindica en el punto 3º, en el cual una de las capas superpuestas de emulsión de gelatina y halogenuro de plata contiene como formador de color 1- (3'-sulfio-5'-stearoilamino-6'-metil fenil) -3-metil-4-fenilazo-5- pirazolona.



74552

7º.- Un procedimiento de producir imágenes coloreadas que emplea un material negativo transparente de capas múltiples coloreado subtractivamente, que contiene en por lo menos una de las capas cian y magenta, máscaras de corrección seleccionadas del grupo consistente en una imagen negativa cian de indofenol junto con una imagen positiva residual de tinte azo rojizo, y una imagen negativa magenta de azometina junto con una imagen residual de tinte azo amarillo.

8º.- Un procedimiento de producir imágenes coloreadas que emplea un material negativo transparente de capas múltiples coloreado subtractivamente, que contienen en la capa cian una máscara de corrección consistente en una imagen negativa cian de indofenol junto con una imagen positiva residual de tinte rojizo azo.

9º.- Un procedimiento de producir imágenes coloreadas que emplea un material negativo transparente de capas múltiples subtractivamente coloreado, que contiene en la capa magenta una máscara de corrección consistente en una imagen negativa magenta de azometina junto con una imagen residual de tinte amarillo azo.

10º.- Un procedimiento de producir imágenes coloreadas que emplea un material negativo transparente de capas múltiples subtractivamente coloreado, según se reivindica en cualquiera de los puntos 7º, 8º, o 9º, en el cual la máscara o máscaras de corrección está o están constituidas por los productos de oxidación de una amina aromática primaria.

11º.- Un procedimiento de producir imágenes en colores en el cual una emulsión fotográfica de halogenuro de



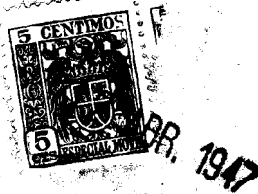
074552

5 plata según se reivindica en el punto 1º, se expone y revela con un agente revelador a base de anima aromática primaria provocando la destrucción del tinte azo en el lugar definido por la imagen latente y copulando el producto de oxidación del revelador con el compuesto que contiene dicho grupo formador de color y que resulta de dicha destrucción.

10 12º.- El procedimiento de producir imágenes en colores según se reivindica en el punto 11º, en el cual la emulsión revelada se expone y blanquea sin alterar el componente copulador azo substituido en el área no expuesta de dicha emulsión.

15 13º.- Un procedimiento de mejorar el rendimiento cromático de materiales fotográficos de capas múltiples que tienen capas de emulsión de halogenuro de plata sensibles por separado a las regiones roja, verde y azul del espectro siendo una de tales capas, por lo menos una capa de emulsión según se reivindica en el punto 2º, que comprende exponer dicho material y revelarlo con un revelador que contiene una ánima aromática primaria.

20 14º.- Un procedimiento de mejorar el rendimiento cromático de materiales fotográficos de capas múltiples que tienen capas de emulsión de halogenuro de plata sensibles por separado a las regiones roja verde y azul del espectro en las cuales se forman imágenes coloreadas substractivamente, que comprende incorporar en una de las capas 4- (4'-carboxifenil-azo) -1-hidroxi-2-naftoil heptadecilamida, exponer y
25 revelar con un revelador que contenga una anima aromática primaria.



174552

5 15a.- Un procedimiento de mejorar el rendimiento cromático de materiales fotográficos de capas múltiples que tienen capas de emulsión de halogenuro de plata sensibles por separado a las regiones roja, verde y azul del espectro en las cuales se forman imágenes substractivas coloreadas que comprenden incorporar en una de las capas 4- (4'-sulfofenilazo) -1-hidroxi-2- (naftoil (4"-metil-4"octadecilazionanilida) exponer y revelar con un revelador que contenga una anima aromática primaria.

10 16a.- Un procedimiento de mejorar el rendimiento cromático de materiales fotográficos de capas múltiples que tienen capas de emulsión de halogenuro de plata sensibles por separado a las regiones roja verde y azul del espectro y en las cuales se forman imágenes coloreadas substractivamente que comprende incorporar en una de las capas 1- (3'-sulfo-5' staroilamina-6'-metil fenil) -3-metil-4-fenilazo-5- pirazona, exponer y revelar con un revelador que contenga una anima aromática primaria.

20 17a.- Un procedimiento de producir negativas coloreadas substractivamente con máscaras copadoras de corrección a partir de una película de capas múltiples que tiene una base que lleva emulsión de halogenuro de plata sensibilizadas a las regiones azul, verde y rojo del espectro y una de cuyas capas por lo menos es una capa de emulsión según se reivindica en el punto 2a, que comprende exponer dicha película de capas múltiples a un sujeto coloreado y revelarla en colores con una anima aromática primaria capaz de copularse con el formador de color en la capa de forma que se produr-



74552

ca una imagen negativa cian de indofenol junto con una imagen positiva residual de tinte rojizo azo en la capa cian, y una imagen negativa magenta de asometina junto con una imagen residual de tinte amarillo azo en la capa magenta.

5 18.- Un procedimiento de producir negativas coloreadas substractivamente con máscaras copiadoras de corrección partiendo de un elemento fotográfico de capas múltiples según se reivindica en el punto 4^o, que comprende exponer dicha película de capas múltiples a un sujeto coloreado y revelarla en
10 colores con una anima aromática primaria capaz de copularse con dicho formador de color, de forma que se produzca una imagen negativa cian de indofenol junto con una imagen positiva residual de tinte rojizo azo.

15 19.- Un procedimiento de producir negativas coloreadas substractivamente con máscaras copiadoras de corrección partiendo de un elemento fotográfico de capas múltiples según se reivindica en el punto 5^o, que comprende exponer dicha película de capas múltiples a un sujeto coloreado y revelarla en
20 color con una anima aromática primaria capaz de copularse con formador de color, de forma que se produzca una imagen negativa cian de indofenol junto con una imagen positiva residual de tinte rojizo, azo.

25 20.- Un procedimiento de producir negativas coloreadas substractivamente con máscaras copiadoras de corrección partiendo de un elemento fotográfico de capas múltiples según se reivindica en el punto 6^o, que comprende exponer dicha película de capas múltiples a un sujeto coloreado y revelarla en colores con una anima aromática primaria capaz de copularse

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



1947

174552

con dicho formador de color, de forma que se produzca una imagen negativa de acetina junto con una imagen residual de tinte amarillo azo.

5 2º.- Un procedimiento para la producción de imágenes coloreadas en elementos fotográficos mediante revelado formador de color.

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.

10 Esta Memoria consta de 32 hojas escritas por una sola cara.

Madrid 12 ABR. 1947

P. A.
Alberto de Eizaburu

74000 174552



Fig. 1

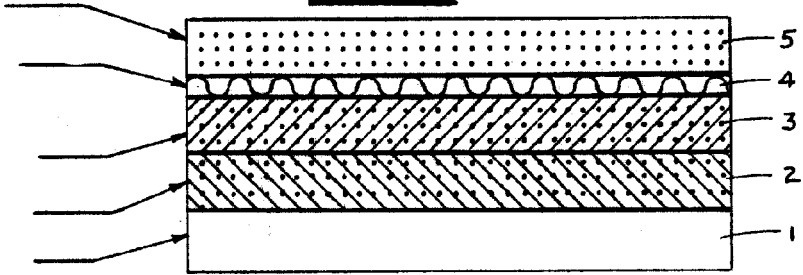


Fig. 2

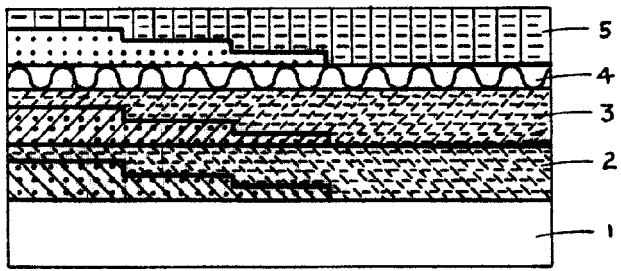
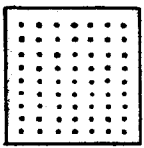
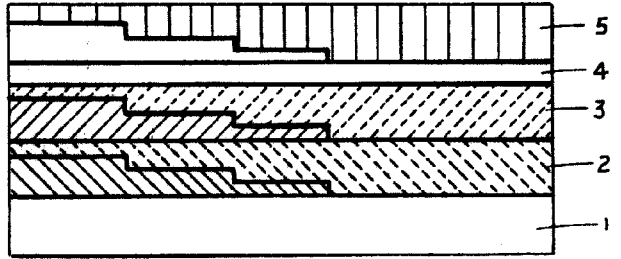
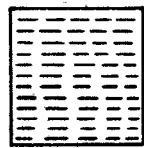


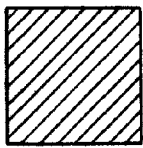
Fig. 3



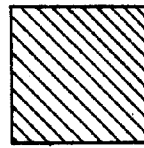
A



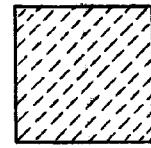
B



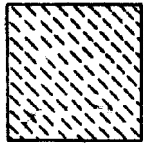
C



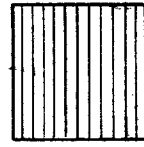
D



E



F



G

Fig. 4

[Handwritten signature]