

179657

179657

P.- 6084.-

N.Y. Order Letter 46299.-Case E-257.-



COPIA DE LA COPIA
DEL ORIGINAL

179657
- 8 SEP. 1947

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

179657

a nombre de GENERAL ANILINE & FILM CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 220 Park Avenue, Nueva York, N. Y., Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCIR IMAGENES DE COLORANTE EN ELEMENTOS FOTOGRAFICOS".-

El presente invento se refiere a los procedimientos de virar los tintes de plata y más especialmente a ballos viradores para usarlos en ellos, que son uniformemente capaces de virar tintes azo en conjunción con una imagen de plata en una proporción satisfactoria para los requisitos fotograficos.

5

179657



179657

Es sabido que el proceso de viraje de tintas de plata implica el tratamiento de una emulsión de halogenuro de plata difusamente tenida con un tinte azo y que contiene una imagen de plata, con una solución viradora que en cooperación con la imagen de plata destruye el tinte en los lugares de dicha imagen dando así imágenes de tinte. Si la solución viradora que se emplea es ácida, aparece que el enlace azo se reduce primeramente a un enlace hidrazo del cual los grupos amínicos se escinden subsiguientemente, o que experimenta un nuevo arreglo de semidina o bencidina. Se ha hecho en la técnica muchas proposiciones con respecto a las soluciones de viraje para efectuar la destrucción del tinte azo en la imagen de plata. Una de estas proposiciones implica el uso de hidrosulfito sódico. Pero la experiencia de los técnicos es que esta solución es demasiado potente, no sólo al reducir el tinte en la imagen de plata, sino también en las demás porciones de la capa de emulsión. Hasta ahora ha sido imposible obtener resultados satisfactorios con estas soluciones de viraje.

Otro procedimiento recomienda la utilización como baño de viraje de tiourea en solución ácida. El viraje de tiourea se ha comprobado que es eficaz con un número de tintes azo. Sin embargo, no actúa uniformemente en todos ellos, pues hay algún número de tintes, particularmente del tipo cian que no son afectados por este viraje dentro de límites de tiempo prácticos.

Según los principios físico-químicos generales, se ha reconocido que cualquier reactivo capaz de reducir el

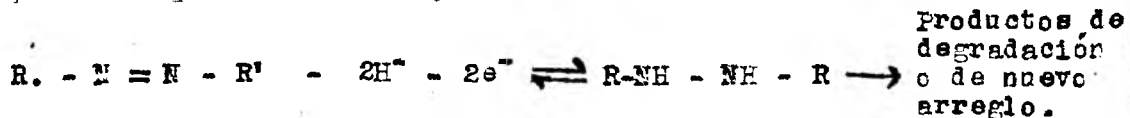


179657

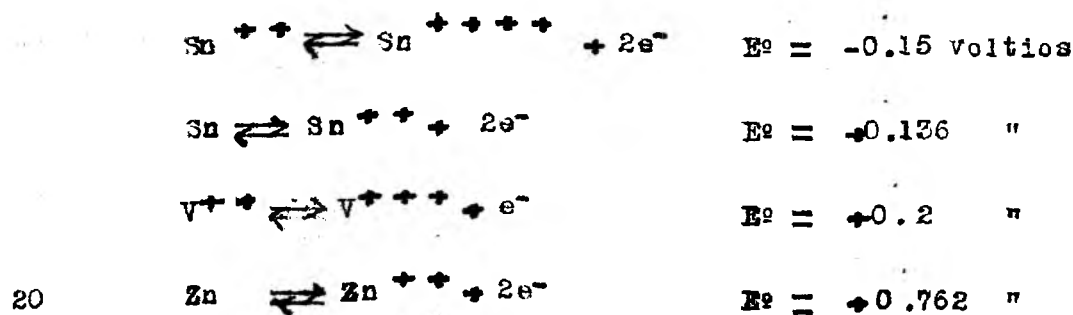
enlace azo en combinaciones o tintes azo debe poseer un potencial redox más positivo que el sistema azo-hidrazo.

Según Conant (Chem. Rev. vol. 3, pag. 1, 1956) y Conant & Pratt. (J. Am. Chem. Soc. 48, 2468 (1926)), el potencial

5 redox aparente E_2 del sistema azo-hidrazo según se determina por mediciones físico-químicas en un número de tintes azo está en la razón de aproximadamente -0.3 a -0.4 voltios a un pH de aproximadamente 1. Estos valores se llaman aparentes porque el sistema es irreversible, como puede verse
10 por la siguiente fórmula:



Los potenciales normales (Latimer, "The Oxidation states of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions", N.Y., Prentice-Hall, 1958, apéndice I, p. 293) de algunos reactivos reductores inorgánicos comunes que se sabe
15 reducen tintes azo son los siguientes:



20 El procedimiento de virado de tinte de plata-azo funciona sobre el principio de que la imagen de plata metálica en combinación con los varios reactivos de la composición de viraje funciona como el agente reductor para el enlace azo.



179057

El proposito de dichos reactivos es formar un sistema redox (Plata-sal de plata o complejo de plata) que tenga un potencial redox más positivo que el sistema azo-hidrazo, efectuando así la reducción del enlace azo in situ con la imagen de plata.

5

Se conocen muchos sistemas redox en que interviene plata metálica, y sus valores E_s normales se han determinado con gran exactitud. La siguiente lista condensada se ha tomado de Latimer (obra antes citada, página 292):

10	$Ag^{\circ} \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$	$E^{\circ} = -0.7995$
	$2Ag^{\circ} + SO_4 \rightleftharpoons Ag_2SO_4 + 2e^-$	-0.65
	$Ag^{\circ} + Cl^- \rightleftharpoons AgCl + e^-$	-0.222
	$4Ag^{\circ} + Fe(OH)_6 \rightleftharpoons Ag_4Fe(OH)_6 + 4e^-$	-0.19
	$Ag^{\circ} + CNS^- \rightleftharpoons AgCNS + e^-$	-0.09
15	$Ag^{\circ} + Br^- \rightleftharpoons AgBr + e^-$	-0.073
	$Ag^{\circ} + 2S_2O_3 \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)_2^- + e^-$	-0.01
	$Ag^{\circ} + I^- \rightleftharpoons AgI + e^-$	+0.150
	$2Ag^{\circ} + S \rightleftharpoons Ag_2S + 2e^-$	+0.71

Teóricamente cualquiera de los sistemas anteriores que posea un potencial redox más positivo que el sistema azo-hidrazo (aproximadamente -0.3 voltios a pH = 1) debe reducir el enlace azo, y los que tienen los valores más positivos deben ser los más eficaces.

20



1779657

Pero, por desgracia, como en muchos procesos químicos complicados, los hechos no corresponden a la teoría. Así, aunque las composiciones de viraje arriba mencionadas, particularmente el sistema plata-tiourea, deben poseer el deseado potencial redox, lo cierto es que, como se ha dicho, las citadas composiciones de viraje no son lo bastante eficaces en el procedimiento de virado para destruir todos los tintes azo en cooperación con la imagen de plata dentro de límites de tiempo prácticos. Esto debe atribuirse al parecer a la pequeña proporción de viraje en el sistema como consecuencia de lo cual no ocurre una destrucción apreciable de tinte en el tiempo requerido para la buena práctica fotográfica.

Es sabido que la destrucción de tintes azo por los agentes de viraje en presencia de un metal pesado puede acelerarse en gran manera utilizando pequeñas cantidades de combinaciones del tipo de quiconas, azinas, particularmente las ferazinas y similares (véanse las patentes alemanas 167.530, 184.261 y 186.050). Esta idea, empleada en el campo general de los tintes se ha trasladado a la destrucción a modo de imágenes de tintes azo en la imagen de plata por los baños viradores. Al usar estas combinaciones en el método de viraje de tinte azo de plata, se ha dicho que efectúan una aceleración de la destrucción de tinte en virtud de ser capaces de oxidación y reducción reversibles en el sistema. Pero hemos comprobado que no es esta propiedad la que constituye el módulo de la eficacia de las combinaciones en el sentido expuesto, sino más bien la posesión por ellas de un potencial redox



179057

8 SEP 1947

definida. Así la quinona ($E^0 = -0.76$ voltios) tiene la propiedad de reducirse a hidroquinona que puede reoxidarse para formar quinona. Sin embargo, es de muy poca utilidad en la aceleración de la proporción de viraje en los baños de viraje usuales.

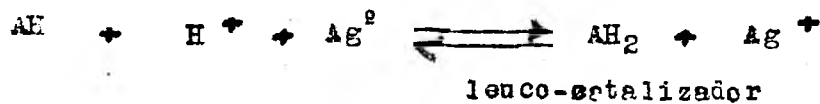
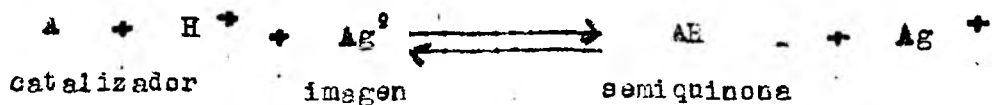
5

Por otra parte el ácido antraquinona-2-sulfónico, que puede reducirse de igual manera que la quinona, tiene un potencial redox más positivo, esto es, $E^0 = -0.187$ voltios) y por tanto es eficaz para catalizar la destrucción de tinte en cooperación con la imagen de plata. En una palabra, solo las combinaciones que tienen la propiedad de oxidación y reducción reversibles y que además tienen un alto potencial redox, son las capaces de transferir prontamente electrones, pasando por intermedios de semiquinona (Michaelis, Chem. Rev. 16 245 (1935)), de la imagen de plata al enlace azo para catalizar así la destrucción del tinte azo. Como indicación de como catalizan la reacción de viraje sustancias tales como la antraquinona y ácido sulfónico, nos referiremos a las siguientes ecuaciones:

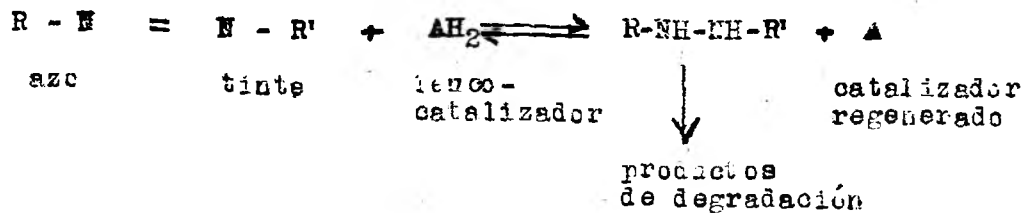
10

15

20



25





-8

7

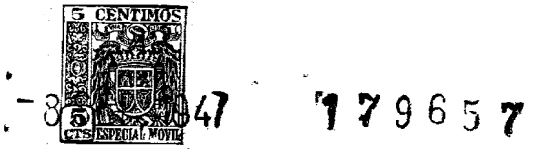
179057

Ahora he descubierto que las emulsiones de halogenuro de plata difusamente coloreadas con un tinte azo y que contienen una imagen de plata pueden tratarse para tener imágenes a proporción rápida sin la utilización de catalizadores empleando como solución de virajes una solución que contenga como componentes esenciales un formador de sales de plata, un formador de complejo de plata y un ácido. Se ha descubierto que estas composiciones actúan eficazmente sobre los tintes azo a pesar del hecho de no utilizarse ningún catalizador de tipo mencionado. Aparentemente estas composiciones efectúan este resultado mediante una cooperación mutua de los varios ingredientes, como consecuencia de lo cual se da a la imagen de plata un potencial redox lo bastante alto de manera que la reducción del tinte azo se efectúa dentro de límites de tiempo prácticos. Como hay gran número de sustancias comprendidas en las clases generales de los ingredientes esenciales se deja considerable margen al operador en la selección de un baño de viraje que le dé resultados óptimos con diferentes tipos de película virada.

Es, pues, un objeto del presente invento ofrecer una composición de viraje para el procedimiento de viraje de tinte-plata-azo.

Otro objeto del invento es ofrecer un baño de virado para el uso en el procedimiento de virado de tintes plata-azo, que virará eficazmente el tinte azo en los lugares de la imagen de plata a proporción rápida y sin el uso de un catalizador.

Otro objeto de este invento es ofrecer una composi-



ción de tres componentes que convertirá eficazmente la imagen de plata en una emulsión de halogenuro de plata difusamente coloreada, y al mismo tiempo destruirá eficazmente el tinte azo en los lugares de dicha imagen.

5 Otro y otros objetos importantes del invento se verán conforme avance la descripción.

Se ha dicho arriba que el primer componente esencial de mi baño de viraje de plata es una sustancia que he llamado formador de sal de plata. Esta sustancia debe ser tal que puede ofrecer iones que reaccionen con la plata para 10 formar una sal de plata en las condiciones existentes al tiempo de aplicación del baño de virado. Los formadores de sal de plata pueden a su vez dividirse en tres clases de combinaciones a saber:

15 (1) Sustancias inorgánicas que en solución acuosa dan iones que forman sales con plata y pueden formar sistemas que poseen un potencial redox más positivo que -0.2 voltios a un pH -1 , tales como

- iones cloruro
- 20 - bromuro
- yoduro
- ferrocianuro
- cianuro y
- tiocianuro

25 Sustancias que pueden dar estos iones y que he descubierto ser satisfactorias son:

- Cloruros solubles en agua, tales como:
- ácido clorhídrico

179657

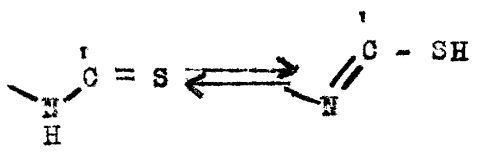


179657

COPIA DE LA COPIA
PERFECTO DEL ORIGINAL

8 SEP 1947

- 5 cloruro potásico
- cloruro magnésico y similares
- bromuros solubles en agua, tales como:
- bromuro de hidrogeno
- bromuro sódico
- bromuro potásico y similares
- yoduros solubles en agua, tales como
- yoduro de hidrógeno
- yoduro potásico
- 10 yoduro sódico y similares
- ferrocianuros solubles en agua, tales como:
- ferrocianuro sódico
- ferrocianuro potásico y similares
- cianuros solubles en agua, tales como:
- 15 cianuro potásico
- cianuro sódico y similares y
- tiocianuros solubles en agua, tales como:
- tiocianuro sódico
- tiocianuro potásico y similares
- 20 (2) Combinaciones de azufre tautomerizables que tienen el agrupamiento:



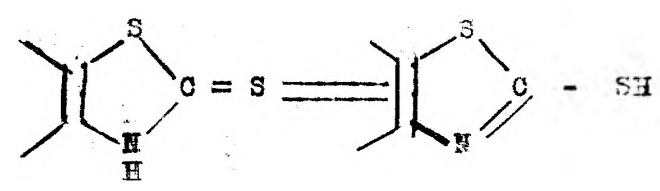


17957

Combinaciones de esta categoría son:

Mercapto-tiazoles que tienen el agrupamiento

5



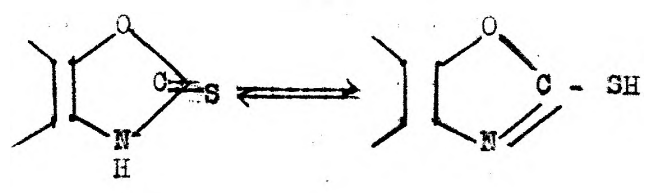
tales como:

2-mercapto-4-metiltiazol

2-mercapto-benzotiazol y similares;

Mercapto-oxazoles que tienen el agrupamiento:

10



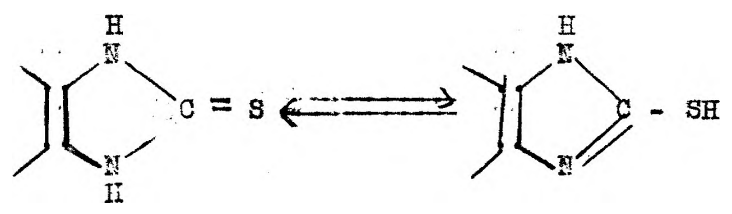
tales como

15

2-mercapto-benzoxazol y similares

Mercapto-imidazoles que tienen el agrupamiento:

20





179637

tales como:

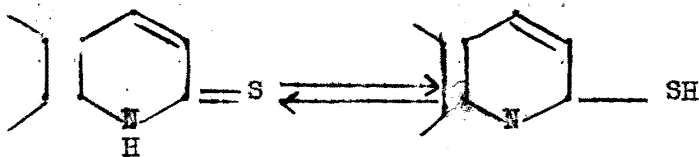
2-mercapto-imidazol

2-mercapto-benzimidazol

ácido 2-mercapto-benzimidazol-5-sulfónico y similares

5

Mercapto piridina que tienen el agrupamiento:



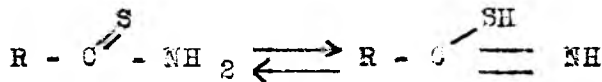
tales como:

2-mercapto-piridina

10

2-mercapto-quinolina y similares

Tioamidas que tienen el agrupamiento:



tales como:

tioarea

15

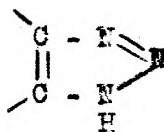
tioacetamida

4-dietilaminobenzotioamida y similares

(3) Combinaciones heterocíclicas de nitrógeno

que contienen la agrupación $\begin{matrix} \diagup N \\ H \end{matrix}$ y que pueden formar sales metálicas, tales como 1.2.3-triazoles que tienen el agrupamiento

20





179657

esto es,

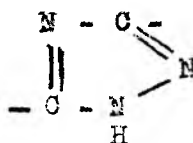
1.2.3-triazol

4.5-dimetil-1.2.3-triazol

benzotriazol y similares

5

1.2.4.- triazoles que tienen el agrupamiento:



tales como

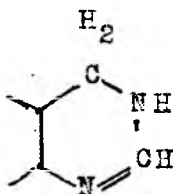
1.2.4-triazol

10

3-metil-1.2.4-triazol

3.5-dimetil-1.2.4-triazol y similares

Dihidrodiazinas que tienen el agrupamiento:

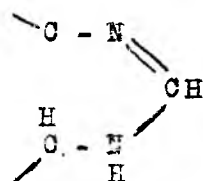


15

tales como:

3,4-dihidroquinazolina

Imidazoles que tienen el agrupamiento:



20

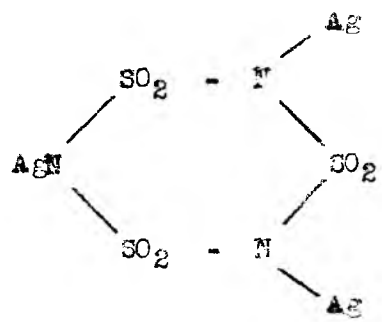


179057

947

donde Y representa los átomos necesarios para completar un sistema anular heterocíclico de 5 ó 6 miembros. Estas combinaciones, a desemejanza de las quinonas, azines y similares no son catalizadores, ya que no pueden transferir electrones al través de intermedios de semiquinona. Se sabe que estas bases se combinan con muchas sales inorgánicas para formar los llamados "complejos de Werner". Similarmente se combinan con muchas sales de plata, como:

- AgCl
- AgBr
- AgI
- AgCN
- AgSCN
- Ag₂Cr₂O₇
- Ag₂MoO₄
- AgNO₂
- Ag⁺(-SO₂-NH₂)₂



para formar sales complejas de la fórmula



donde Y tiene el valor arriba indicado, X es un anión e y



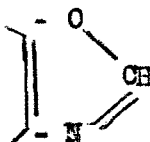
1947

179057

es igual a 1 o más.

Clases representativas de estas combinaciones son:

Oxazoles que tienen el agrupamiento:



tales como:

2,5-dimetil-oxazol

benzoxazol

2-metil-4,5-dihidro-oxazol

10

6-hidroxi-2-metilbenzoxazol

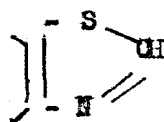
6-metoxi-benzoxazol

2-etil-benzoxazol

2-metil-benzoxazol y similares

Tiazoles que tienen el agrupamiento:

15



tales como:

2,5-dimetil-oxazol

benzoxazol

20

2-metil-4,5-dihidro-oxazol

6-hidroxi-2-metilbenzoxazol

6-metoxi-benzoxazol

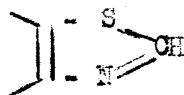
2-etil-benzoxazol

2-metil-benzoxazol y similares.



779857

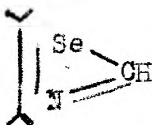
Tiazoles que tienen el agrupamiento:



tales como:

- 5 2,4-dimetil-tiazol
 berzotiazol
 2-amino-benzotiazol
 2-metil-benzotiazol
 2-amino-tiazol y similares y
10 2-metil-4,5-dihidrotiazol

Selenazoles que tienen el agrupamiento:



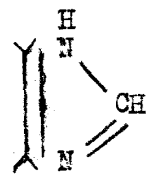
tales como:

- 15 2,4-dimetilselenazol
 2,metil-4,5-dihióroselenazol
 benzoselenazol
 2-metil-6-metoxiselenazol y similares



179657

Imidazoles que tienen el agrupamiento:



5 tales como:

imidazol

1-metilimidazol

benzimidazol

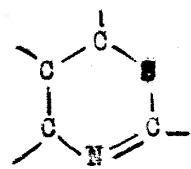
ácido 2-mercaptobenzimidazol-5-sulfónico

10

1,2-dimetil-benzimidazol

2-propil-4,5-dihidroimidazol y similares

1,3-oxazines que tienen el agrupamiento:

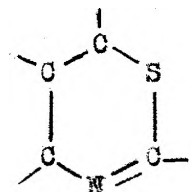


15

tales como:

2-fenil-1,3-oxazina y similares

1,3-tiazinas que tienen el agrupamiento:



20

- 258



79857

tales como:

2-metilnafto-[1,8-]m-tiazias y similares

Piridinas que tienen el agrupamiento:



5 tales como:

piridina

α -picolina

2-amino-piridina

2,4-dihidroxi-6-metilpiridina

10 2-acetamino-piridina

2,6-dimetil-piridina

ácido α -picolínico

γ -etilbazol

1'-hidroxi- α -etilbazol

15 Υ -bipiridil

α -bipiridil y similares

1,3-diazinas que tienen el agrupamiento:



20 tales como:

4-metil-pirimidina

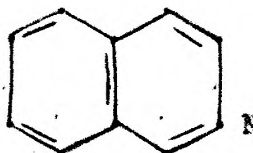
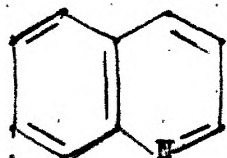
2,4-dimetoxi-pirimidina

LA REGION
DEL ORIGINAL



17957

4.6-dimetil-pirimidina
pirimidina y similares
quinolinas que tienen el agrupamiento:



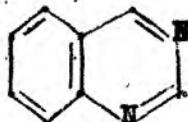
5 tales como:

- quinolina
- isoquinolina
- quinaldina
- 6-metil-quinolina
- 2.6-dimetil-quinolina
- 6-metoxi-quinolina
- 8-hidroxi-quinolina
- 2.6-dimetoxi-quinolina
- 6-acetamidoquinolina
- 2-metil-6-etoxi-quinolina
- 5-amino-quinolina
- 6-amino-quinolina
- 8-amino-quinolina y similares

10

15

quinoxalinas que tienen el agrupamiento:



20



- 8 SEP

179657

tales como:

2-metil-quinazolina

4-cloro-6-metil-quinazolina

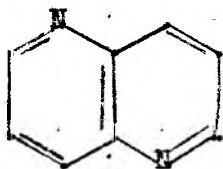
2,4-dimetil-quinazolina y similares

5

Naftiridinas,

tales como:

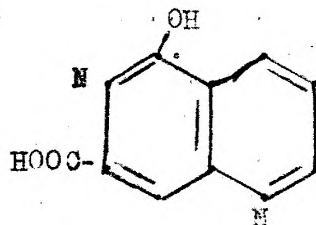
1,5-naftiridina, que tiene la siguiente constitución:



10

ácido 5-hidroxi-1,6-naftiridina-7-carboxílico

que tiene la siguiente constitución:

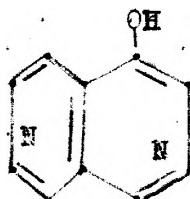


15

1,8-naftiridina que tiene la siguiente constitución



1,4-dihidroxi-2,7-naftiridina, de la siguiente constitución:



20



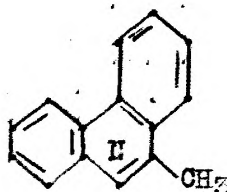
947

179657

Fenentridinas

tales como;

9-metil-fenentridina de la siguiente constitución:

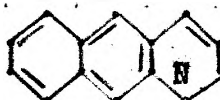


5

benzoquinolinas

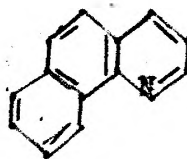
tales como;

6,7-benzoquinolina, de la siguiente constitución:

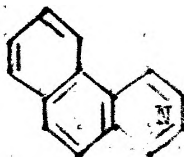


10

7,8-benzoquinolina, de la siguiente constitución



5,6-benzoquinolina de la siguiente constitución:



15

179657-0

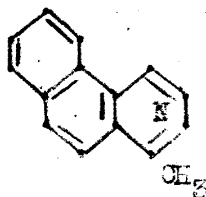


179657

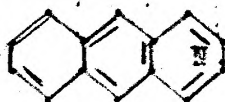
Benzisoquinolinas

tales como:

1-metil-5,6-benzisoquinolina de la siguiente constitución:



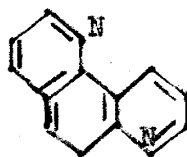
6,7-benzisoquinolina de la siguiente constitución:



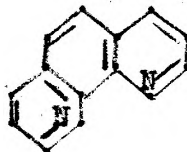
Fenantrolinas

tales como:

10 1,7-fenantrolina de la siguiente constitución



1,10-fenantrolina de la siguiente constitución:

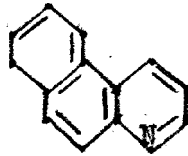




947

79637

4,7 fenantrolina del la siguiente constitución:



El tercer componente esencial de las composiciones de virado es un ácido cuya función principal es regular el pH de la composición. Los ácidos pueden ser:

Inorgánicos, tales como:

sulfúrico

clorhídrico

bromhídrico

10 yodhídrico

fosforico

nitrico

Sulfanico y similares.

Acidos carboxilicos orgánicos, tales como:

15 fórmico

acético

cítrico

oxálico

benzoico y similares, o

20 Acidos sulfónicos orgánicos tales como:

ácido p-tolueno-sulfónico

- naftaleno-disulfónico y similares

NO LA REPRODUCCION
ES EFECTIVO DEL ORIGINAL



79657

-89-

Las cantidades de los diversos componentes de la composición de virado pueden variar para regular la proporción del mismo y el contacto de imagen que se desee. Pero en general, la cantidad del formador de sal de plata y del formador de complejo de plata oscila entre .0 mol a 1 mol por litro de solución. La cantidad del ácido empleado es tal que neutraliza cualesquiera bases heterocíclicas presentes, y ofrece un exceso que asegura un pH inferior a 7.

Los siguientes ejemplos de composiciones de viraje servirán para ilustrar el invento, pero debe entenderse que son únicamente ilustrativos. Para mayor comodidad estos ejemplos se dividen en tres series, en la primera de las cuales sólo varía el formador de complejo de plata, en la segunda sólo el formador de la sal y en la tercera sólo el ácido.

Serie de virado A.

EJEMPLO 1:

- 10 g. de yoduro potásico
- 50 g. de 2-aminotiazol (formador de complejo de plata)
- 5 g. de hipofosfito sódico
- 75 cm³ de ácido sulfúrico
- 1.000 cm³ de agua

El hipofosfito sódico se emplea en esta composición para impedir la formación de yodo de los iones yodo por oxidación al aire.



79657

EJEMPLO 2.

La composición es la misma que en el ejemplo 1, salvo que el formador de complejo de plata es 2-metil-4,5-dihidrotiazol (2-metil-4,5-tiazolina).

5 EJEMPLO 3.

La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es benzimidazol.

EJEMPLO 4.

10 La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es 2-aminobenzotiazol.

EJEMPLO 5.

15 La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es 2-etilbenzoxazol.

EJEMPLO 6.

La composición es la misma que el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es 2-metilbenzotiazol.

20 EJEMPLO 7.

La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es ácido 2-mercaptobenzimidazol-5-sulfónico.



179537

EJEMPLO 8.

La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es 6-hidroxi-2-metilbenzoxazol.

5 EJEMPLO 9.

La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es 2-metil-6-metoxibenzoselenazol.

EJEMPLO 10.

10 La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es piridina.

EJEMPLO 11.

La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es α -picolina.

15 EJEMPLO 12.

La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es 2,6-dimetilpiridina.

20 EJEMPLO 13.

La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es ácido α -picolínico



1179657

EJEMPLO 14.

La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es 2-amino- α -piridina.

5 EJEMPLO 15.

La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es 2-acetamido-piridina.

EJEMPLO 16.

10 La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es 2,-dihidroxi-6-metilpiridina.

EJEMPLO 17.

15 La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es α -etilbazol.

EJEMPLO 18.

La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es 1'-hidroxi- α -etilbazol.

20 EJEMPLO 19.

La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es α -bipiridil.

179657-88



179657

EJEMPLO 20.

La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es γ -piperidil.

EJEMPLO 21.

5 La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es quinolina.

EJEMPLO 22.

La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es isoquinolina.

10 EJEMPLO 23.

La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es quinidina.

EJEMPLO 24.

15 La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es 6-metilquinolina.

EJEMPLO 25.

La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es 2,6-dimetilquinolina.

20 EJEMPLO 26.

La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es 6-metoxiquinolina.



- 85

179657

EJEMPLO 27.

La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es 2,8-dimetoxiquinolina.

5 EJEMPLO 28.

La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es 5-aminoquinolina.

EJEMPLO 29.

10 La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es 6-aminoquinolina.

EJEMPLO 30.

15 La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es 8-aminoquinolina.

EJEMPLO 31.

La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es 6-acetamidquinolina.

20 EJEMPLO 32.

La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es 8-hidroxiquinolina.



- 3 SEP. 1979 657

EJEMPLO 33.

La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es 2-metil-6-etoxiquinolina.

5 EJEMPLO 34.

La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es 9-metilfenantridina.

EJEMPLO 35.

10 La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es 5,6-benzogquinolina.

EJEMPLO 36.

15 La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es 4,7-fenantrolina.

EJEMPLO 37.

20 La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es 1,7-fenantrodina.

EJEMPLO 38.

La composición es la misma que en el ejemplo 1 salvo que el formador de complejo de plata es 1,10-fenantrodina.

4
EN LA REPRODUCCION
POR EFECTO DEL ORIGINAL



1947

179657

Serie de virado 10

EJEMPLO 39.

5
30 g. de bromuro potásico (formador de sal de plata)
50 g. de quinclina
75 cm³ de ácido sulfúrico
1000 cm³ de agua.

EJEMPLO 40.

10
La composición es la misma que en el ejemplo 39
salvo que el formador de la sal de plata es benzotriazol.

EJEMPLO 41.

10
La composición es la misma que en el ejemplo 39
salvo que el formador de la sal de plata es tiourea.

EJEMPLO 42.

15
La composición es la misma que en el ejemplo 39
salvo que el formador de la sal de plata es tiocianato
potásico.

EJEMPLO 43.

20
La composición es la misma que en el ejemplo 39
salvo que el formador de la sal de plata es tioacetamida.

EJEMPLO 44.

20
La composición es la misma que en el ejemplo 39
salvo que el formador de la sal de plata es 4-dietilamino-
benzotioamida.



1947

179657

EJEMPLO 45.

La composición es la misma que en el ejemplo 39 salvo que el formador de la sal de plata es ácido 2-mercapto-benzimidazol-5-sulfónico.

5 EJEMPLO 46.

La composición es la misma que en el ejemplo 39 salvo que el formador de la sal de plata es yoduro potásico.

Serie de virado C.EJEMPLO 47.

10 10 g. de yoduro potásico
 50 g. de quinolina
 5 g. de hipofosfito sódico
 100 g. de ácido sulfúrico de 96% (ácido)
 1000 g. de agua

15 EJEMPLO 48.

La composición es la misma que la del ejemplo 47 salvo que el ácido es clorhídrico a 37%

EJEMPLO 49.

20 La composición es la misma que la del ejemplo 47 salvo que el ácido es bromhídrico al 48%

EJEMPLO 50.

La composición es la misma que en el ejemplo 47 salvo que el ácido es yodhídrico al 57%.



- 88 -

179657

EJEMPLO 51.

La composición es la misma que en el ejemplo 47 salvo que el ácido es fosfórico al 80%.

EJEMPLO 52.

5 La composición es la misma que en el ejemplo 47 salvo que el ácido es fosforoso.

EJEMPLO 53.

La composición es la misma que en el ejemplo 47 salvo que el ácido es nítrico al 70%.

10 EJEMPLO 54.

La composición es la misma que en el ejemplo 47 salvo que el ácido es sulfúrico.

EJEMPLO 55.

15 La composición es la misma que en el ejemplo 47 salvo que el ácido es 1,5-naftaleno-disulfónico.

EJEMPLO 56.

La composición es la misma que en el ejemplo 47 salvo que el ácido es fórmico.

EJEMPLO 57.

20 La composición es la misma que en el ejemplo 47 salvo que el ácido es acético.



8 SEP. 1947

179657

EJEMPLO 58.

La composición es la misma que en el ejemplo 47 salvo que el ácido es oxálico.

EJEMPLO 59.

5 La composición es la misma que en el ejemplo 47 salvo que el ácido es maleico.

EJEMPLO 60.

La composición es la misma que en el ejemplo 47 salvo que el ácido es tártrico

10 EJEMPLO 61.

La composición es la misma que en el ejemplo 47 salvo que el ácido es láctico al 65%.

EJEMPLO 62.

15 La composición es la misma que en el ejemplo 47 salvo que el ácido es cítrico.

EJEMPLO 63.

La composición es la misma que en el ejemplo 47 salvo que el ácido es tricloracético.

20 Los siguientes ejemplos representan el tratamiento de una película fotográfica utilizando los anteriores baños de virado para producir imágenes de tinte.

179657



179657

EJEMPLO 64.

Un material de virado de capas multiples que contiene tintes azo no micradores amarillo, magenta y cian en las capas sensibles al azul, verde y rojo respectivamente, se impresiona bajo una diapositiva en colores y se revela a una imagen blanca y negra durante 18 minutos a 20°C. en la fórmula Hansco 17, que comprende por litro de agua:

- 1.5 g. de metol
- 3.0 g. de hidroquinona
- 80.0 g. de sulfito sódico (anhidro)
- 0.5 g. de bromuro potásico
- 3.0 g. de borex

Luego la película se fija durante 5 minutos en un baño fijador correspondiente a la fórmula Hansco 201.

Luego se lava y se endurece durante 3 minutos en una composición que contiene por litro de agua:

- 10 g. de monohidrato carbonato sódico
- 25 cm³ de formalina al 36%

La película se lava durante 2 minutos, y luego se trata durante 10-30 minutos en el virador de tinte azo del ejemplo 47. Luego la película se lava durante 3 minutos y se vira de 5 a 10 minutos con una solución que contiene por litro de agua:

- 100 g. de sulfato de cobre
- 150 g. de bromuro potásico
- 10 cm³ de ácido clorhídrico.

La película se lava 3 minutos, se fija en la fórmula Hansco 201 durante 5 minutos y finalmente se lava. Así se obtiene una prueba tricolor que contiene imágenes entintadas de excelente gradación.

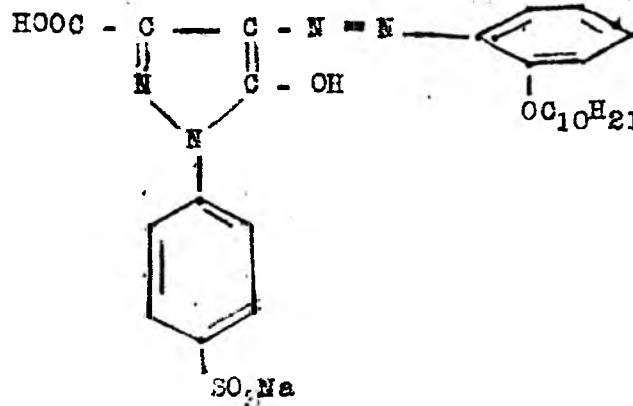


1947

179657

EJEMPLO 65.

10 cm³ de una solución acuosa de tinte azo al 3% de tinte azo amarillo de la siguiente fórmula:



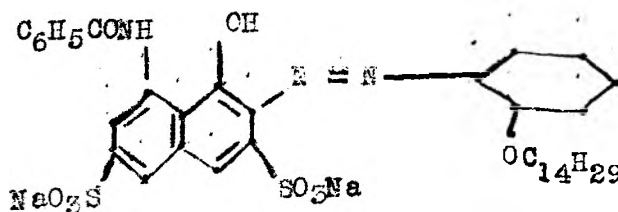
se añaden a 50 g. de emulsión de halogenuro de plata fundida, y la mezcla se aplica a una base de película. La película se impresiona a través de una diapositiva y se trata como en el ejemplo anterior. Así se obtiene una imagen de tinte azo amarillo de excelente gradación.

10

EJEMPLO 66.

10 cm³ de una solución acuosa de tinte azo al 3% que contiene como tinte azo la composición de la siguiente fórmula:

15



se añaden a 50 g. de una emulsión de halogenuro de plata fon -

LA REPRODUCCION
DEL FOTOCOPIADO DEL ORIGINAL



79657

didic y la mezcla se aplica sobre una base de película.
Cuando se impresiona al través de una diapositiva y se trata como en el ejemplo 64 se obtiene una imagen de tinte magenta de excelente matiz y densidad.

5 EJEMPLO 67.

10 10 cm² de una solución acuosa al 2% de verde fijo Chlorantine BIL se añaden a 50 g. de emulsión de halogenuro de plata fundida, y la mezcla se aplica a una base de película. Impresionando la película al través de una diapositiva y tratandola como en el ejemplo 64 se obtienen imágenes de tinte cian de excelente matiz y densidad.

EJEMPLO 68.

15 Se prepara una película de capas múltiples aplicando sucesivamente sobre una base sensible al rojo, al verde, y al azul que contiene los tintes azo de los ejemplos 67, 66 y 65 respectivamente. Cuando se impresiona al través de una diapositiva en colores y se trata con arreglo al ejemplo 64 se obtienen imágenes de tinte positivo en una película, de excelente matiz y graduación.

20 EJEMPLO 69.

25 El procedimiento es el mismo que en el ejemplo 65, salvo que en vez del tinte azo en él empleado se utiliza un tinte azo amarillo que se obtiene tetrazotizando la sal sódica del ácido benzidina-2,2'-sulfónico y acoplando la combinación de tetrazonio resultante con 1-(3'-heptamido)-fenil-3-carboxi-pirazolona.



EJEMPLO 70.

El procedimiento es el mismo que en el ejemplo 66 salvo que el tinte azo magenta se reemplaza por un tinte obtenido tetrazotizando la sal sódica del ácido bencidina-2,2'-disulfónico, y acoplándola con la sal sódica del ácido 1-hidroxi-8- [(2'-heptamido)-benzamido] -naftaleno-2,6-disulfónico.

Resultados similares se obtienen si el tinte azo empleado es el resultante de tetrazotizar ácido bencidino-2,2'-disulfónico y del acoplamiento de la combinación de tetrazonio con la sal bisódica del ácido 1-hidroxi-8-decamido-naftaleno-2,6-disulfónico, o con el tinte azo obtenido acoplando cloruro 2-deoxi-bencenodiazonio con la sal sódica del ácido 1-hidroxi-8-bencenosulfonamidnaftaleno-2,6-disulfónico.

EJEMPLO 71.

El procedimiento es el mismo que en el ejemplo 67 salvo que el tinte azo empleado es verde fijo Pontamine 5B1.

Resultados similares se obtienen si se emplea como tinte azo verde brillante Diazo Z-GA, verde fijo Diazo GFL y verde benzo brillante B.

EJEMPLO 72.

Una película fotográfica que contiene por kg. de emulsión.

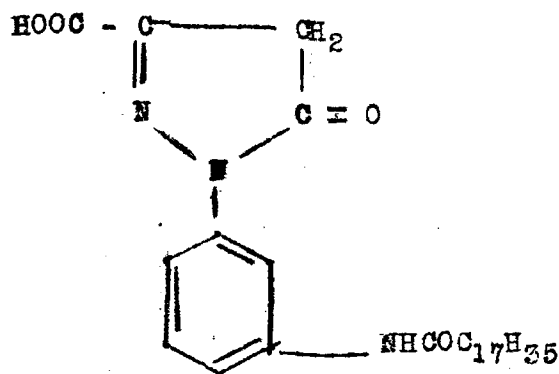
6 g. del componente incoloro no difusor de la



- 83 047

179637

fórmula siguiente:



y 1-(5' estearamido)-ferril-5-carboxi-5-pirazolona se impresio-
na y revela como en el ejemplo 64. Luego la película que
contiene una imagen de plata se baña 3 minutos en una solu-
ción de sal de diazonio de la siguiente composición:

10 1.7 g. (0.005 moles) de ácido benzidino-2,2'-disul-
fónico que se ha tetrazotizado según la práctica normal se
añaden a una solución de 10 g de acetato sódico anhidro en
100 cm² de agua. Un tinte azo amarillo se forma por igual
en la emulsión. Luego la película se sigue tratando como
15 en el ejemplo 64 mientras se utiliza como baño de virado el
del ejemplo 51.

Se obtiene una imagen de tinte azo amarillo de
excelente graduación y características espectrales.

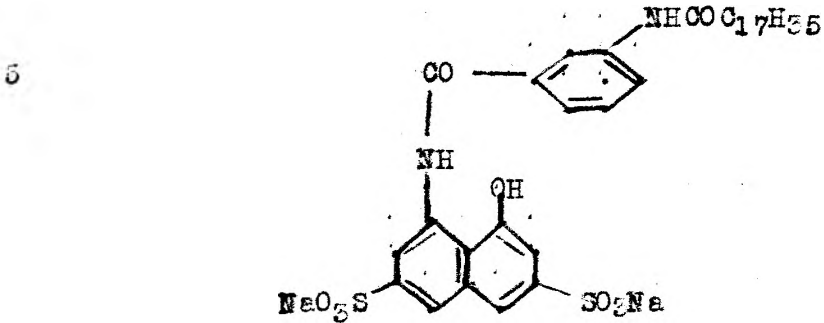
20 Se observará que en este ejemplo la película se
usa para la impresión en una cámara. Esto se hace posible
por el hecho de que el componente que luego se convierte en
el tinte azo que da la imagen de tinte final es originaria-
mente incoloro.



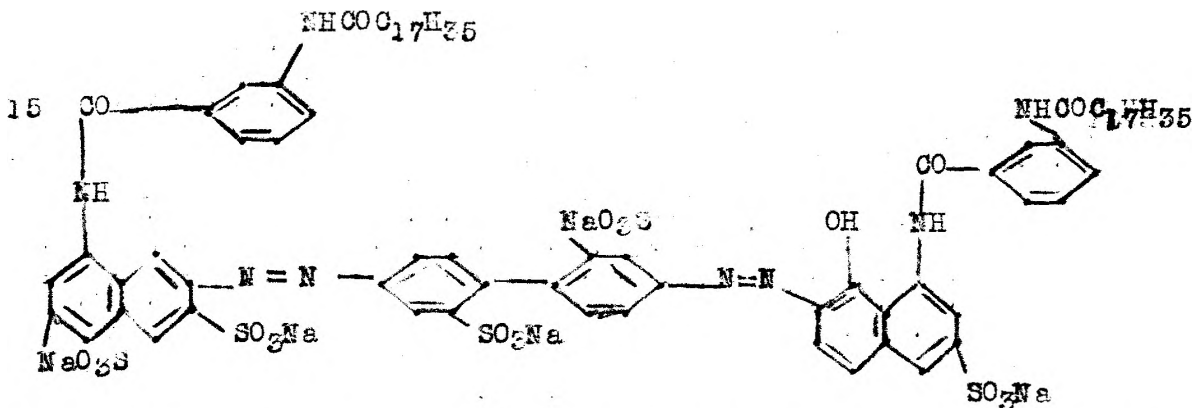
179657

EJEMPLO 73.

Una película fotográfica que contiene 6 g. del componente incoloro no difusor de la fórmula:



10 se impresiona y revela como en el ejemplo 64. Después del revelado, la película se baña 2 minutos en la solución de sal de diazonio del ejemplo 72. Por este procedimiento, la emulsión se tinte difusamente con un tinte magenta de la siguiente estructura:



20 Luego la película se trata como en el ejemplo 64 para dar una imagen de tinte magenta de excelente impresión y características espectrales.



- 8 S

179657

EJEMPLO 74.

Una película fotográfica se impresionó y reveló como en el ejemplo 64. Luego la película se baña en una solución acuosa al 1% de verde fijo Chlorantine BLL durante 5 minutos. Con este tratamiento, la capa superficial de la emulsión se tinte por igual de color cian. Luego la película se trata como en el ejemplo 64 para una imagen de tinte cian de excelente gradación.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 14 de diciembre de 1946, bajo el número 716.422, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de 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, por **VEINTE** años, son los siguientes.

19.- Un procedimiento de producir imágenes de tinte en un elemento fotográfico por la destrucción a modo de imagen de un tinte azo en la imagen de plata de dicho elemento, caracterizado porque se efectúa la destrucción de tinte con un baño de virado que contiene como componentes esenciales:

179657

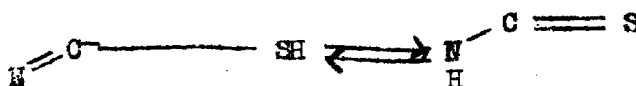
179657

-8 SEP.



(a) Un formador de sal de plata seleccionado del grupo formado por combinaciones que dan iones inorgánicos capaces de producir sales con plata, combinaciones de azufre, tautomerizables que contienen el agrupamiento:

5



y combinaciones nitrogenadas heterociclicas que contienen el agrupamiento $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ y pueden formar sales metálicas;

10

(b) Un formador de complejo de plata incapaz de reducción y oxidación reversibles y compuesto de bases nitrogenadas heterociclicas de la fórmula:



15

donde Y represente los átomos necesarios para completar un sistema anular seleccionado de la clase compuesta de anillos de cinco y seis miembros, y

(c) Una cantidad suficiente de un ácido para dar al baño de virado un pH inferior a 7.

20

2º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, caracterizado por el hecho de que el formador de sal de plata es un halogenuro inorgánico.

3º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º y 2º, caracterizado por el hecho de que el formador de complejo de plata es una quinolina.

179657



179657

47 179657

REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

49.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 19, 29, o 39, caracterizado por el hecho de que el ácido es inorgánico.

50.- Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 19 a 49, caracterizado por el hecho de que el formador de sal de plata y el formador de complejo de plata están presentes en la dosis de .01 a 1 mol por litro.

10 69.- Un procedimiento de producir imágenes de colorante en elementos fotográficos.

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

Esta Memoria consta de cuarenta y tres hojas escritas por una sola cara.

15

Madrid, 8 SEP. 1947

P.A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder