

183158



183158
P. 6667.-

- 6 ABR. 1948 -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de KODAK SOCIEDAD ANONIMA, entidad española,

establecida en Puerta del Sol, número 4, Madrid, por:

"UN PROCEDIMIENTO DE REVELADO CROMOGENO PARA

LA FOTOGRAFIA EN COLORES".

-0-



El presente invento se refiere al revelado fotográfico cromógeno y a los productos para la fotografía en colores.

Se conocen algunos acopladores cromógenos que reaccionan con el producto de revelar de los reveladores aminocromáticos para formar imágenes coloradas por revelado. En general, dichos acopladores cromógenos son incoloros o prácticamente incoloros. Esta ausencia de coloración es generalmente deseable cuando se trata de incorporar el acoplador a la capa de emulsión, quedando el acoplador no utilizado en la capa después de la formación de la imagen colorada. Cuando se utiliza el acoplador en el revelador, éste puede ser colorado sin inconveniente para la imagen final; se conocen acopladores colorados, por ejemplo, la parafenilazoacetanilida descritos en la patente francesa n° 836.144 del 23 de Abril de 1937 a nombre de la Sociedad: KODAK-PATHÉ.

El invento concierne nuevos acopladores que son de por sí más o menos fuertemente colorados; durante el acoplamiento, el cromóforo del acoplador se divide con desaparición del color original del acoplador y formación de un nuevo colorante. Así es que al desarrollar una capa de emulsión que contenga uno de



1 8 3 1 5 8

dichos acopladores, el acoplador se descolora obteniéndose un nuevo color por acoplamiento en los mismos puntos en que se efectúa el revelado. De este modo se obtiene una imagen de colorante de un color en un fondo de otro color.

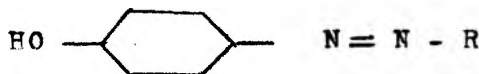
5

Algunos acopladores para conseguir este mismo resultado se describen en la solicitud de Patente francesa presentada el 29 de Agosto de 1946 a nombre de la Sociedad: KODAK-PATHÉ bajo el título: "Nouveaux coupleurs colorés" (Nuevos acopladores colorados). Los acopladores descritos son compuestos fenólicos cuyo núcleo fenólico lleva un grupo aze en posición para relativamente al grupo hidroxilo.

10

El procedimiento de revelado cremígeno conforme a la solicitud precitada consiste en revelar una imagen de sal de plata irreductible con un revelador aminoaromático en presencia de un acoplador de fórmula general

15



en la que R es un radical aromático o heterocíclico, especialmente un radical aromático de la serie benzénica. El grupo fenólico o el radical aromático o heterocíclico puede comprender otros sustituyentes. Por ejemplo, el radical fenólico puede comprender un núcleo benzénico reunido con él, pudiendo dicho núcleo ser sustituido o comprender reunido con él un núcleo heterocíclico. El radical aromático o heterocíclico R puede contener sustituyentes tales como un grupo alkyle, carboxilo, hidroxilo, sulfónico, sulfenamido, alkylamina, acilamina o alcoxil. Como se ha indicado en la solicitud precitada se ha comprobado que la posición para relativamente al grupo hidroxilo fenólico se puede sustituir por un grupo aze y que dicho grupo es eliminable por el revelador oxidado cuando se trata con un revelador oxidado el acoplador aze-sustituido en solución acuosa o en una capa de

20

25

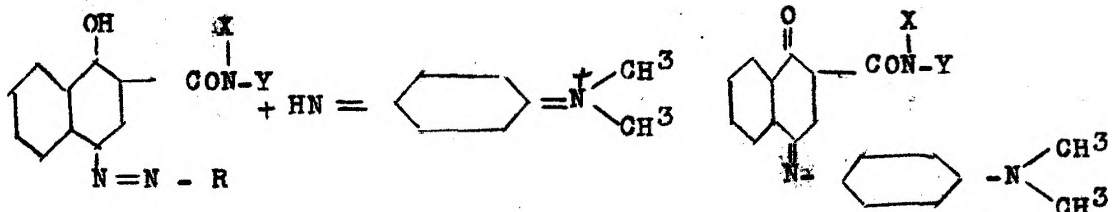


En la fórmula general, X puede ser un radical metilo, etilo, propilo, butilo o amilo. Y puede ser un radical fenilo sustituido o no, un radical ariloxifenilo monocíclico tal como un radical p-butilo terciario-fenoxifenilo, un radical p-amilo terciario-fenoxifenilo, un radical 2,4--diamilfenoxifenilo o un radical aralkyle tan como un radical benzamidofenetilo ó 4- [2-(2,4-diamilfenoxi) - (3,5-diclorosulfonil-benzamido)-benzamido] -fenetilo.

R' puede ser un radical fenilo, o-metoxifenilo, acetilaminofenilo, o-metoxi-p-nitrofenilo, o-metoxifenilazo, o-metoxifenilo, p-bromofenilo u o-sarbetoxifenilo.

En todos los caso, la posición para relativamente al grupo hidroxilo fenólico del acoplador, es decir la posición reactiva, lleva un grupo azo que es dividido o eliminado por el revelador oxidado cuando el acoplador azo-sustituido en solución acuosa o en una capa de emulsión fotográfica es tratado por el revelador oxidado. El acoplador puede ser transformado así en un compuesto de color diferente y se puede eliminar del mismo fácilmente el grupo azo por la reacción en el revelador oxidado.

La reacción es la siguiente :



El invento se extiende a los productos fotosensibles que comprenden un acoplador de la fórmula I incorporado a una de las capas del producto y a los productos fotográficos que comprenden una capa que contiene una imagen de colorante transparente constituida esencialmente por el producto resultante del acoplamiento in-situ durante el revelado de una sal de plata, de un acoplador de dicha fórmula con el producto de oxidación



de un revelador aminaromático y de la eliminación de la pinta metálica.

El invento abarca también un revelador esopógeno que comprende un revelador aminaromático y un acoplador de dicha fórmula.

Los siguientes compuestos son algunos ejemplos de acopladores que se pueden utilizar conforme al invento.

1°- 1-hidroxí-4-fenilazo-4'-(p-butíil terciario-fenoxi)-2-naftanilida (Fig. 1).

2°- 1-hidroxí-4-(o-metoxifenilazo)-4'-(p-butíil terciario-fenoxi)-2-naftanilida (Fig. 2).

3°- 1-hidroxí-4-(p-acetaminofenilazo)-4'-(p-butíil terciario-fenoxi)-2-naftanilida (Fig. 3).

4°- 1-hidroxí-4-(2-metoxi-4-nitrofenilazo)-4'-(p-butíil terciario-fenoxi)-2-naftanilida (Fig. 4).

5°- 1-hidroxí-4-[(2-metoxi-4-fenilazo) fenilazo]-4'-(p-butíil terciario-fenoxi)-2-naftanilida (Fig. 5).

6°- 1-hidroxí-4-(o-metoxifenilazo)-4'-(p-amil terciario-fenoxi)-2-naftanilida (Fig. 6).

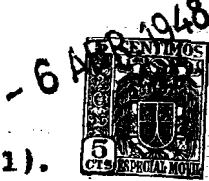
7°- 1-hidroxí-4-(p-bromofenilazo)-4'-(2,4-diamilfenoxi)-2-naftanilida (Fig. 7)

8°- 1-hidroxí-4-fenilazo-N-{4-[2-(2,4-diamilfenoxi)(3,5-diclorosulfonilbenzamide) benzamide-] fenetilo} 2-naftanilida (Fig. 8).

9°- 1-hidroxí-4-(o-carbetoxifenilazo)-N-metil-2-naftanilida (Fig. 9).

10°- 1-hidroxí-4-fenilazo-N-iscamil-2-naftanilida (Fig. 10).

11°- 1-hidroxí-4-(2-metoxi-4-nitrofenilazo)-N-isc-



amil-2-naftanilida (Fig. 11).

12°- 1-hidroxi-4-[2-metoxi-4-(o-metoxifenilazo)-fenilazo] N-100amil-2-naftanilida (Fig. 12).

Los acopladores pueden ser incorporados al revelador o a la capa de emulsión, según la utilización considerada y las características de difusión de dichos compuestos. Por lo general, se los utiliza en una de las capas de emulsión de un producto fotográfico para obtener una máscara como se ha descrito en la solicitud de patente francesa presentada el 29 de Agosto de 1946 a nombre de la Sociedad: KODAK-PATHÉ bajo el título : "Perfectionnements à la correction des couleurs par masque dans la photographie en couleurs" (Mejoras en la corrección de los colores por máscara en la fotografía en colores). Según dicho procedimiento de corrección de los colores, se incorpora un acoplador colorado a la capa de emulsión fotográfica antes de la exposición, formando dicho acoplador por revelado una imagen colorada en los puntos en que la capa ha sido expuesta. El acoplador que queda en las regiones no expuestas de la capa conserva su propio color y, escogiendo convenientemente el color del acoplador y el de la imagen de colorante final, se puede obtener una corrección por máscara.

Los compuestos conforme al invento, se pueden preparar por un procedimiento apropiado cualquiera, por ejemplo por reacción de la naftamida en el compuesto de diazonio apropiado.

Compuesto N° 1.

Se prepara la 1-hidroxi-4'-p(butilterciario fenoxi)2-naftanilida condensando cantidades equimoleculares de 1-hidroxi-2-naftoato de fenilo y de p-(p-butil terciario-fenoxi)-anilina 4 200° C durante una hora. Se purifica el producto por recristalización en una mezcla de benceno y ligroina.



5 Se prepara el p-(p-butil terciario-fenoxi)-anilina por condensación alcalina de p-nitroclorobenceno saliente y p-butil terciario-fenol seguida de una reducción catalítica del compuesto nitro por el hidrógeno en presencia de níquel Raney.

10 Se prepara la 1-hidroxi-4'-fenilazo-4'-(p-butil terciario fenoxi) 2-naftanilida añadiendo una solución acuosa de 1,05 molécula gramo de cloruro de benceno diazonio a una molécula de 1-hidroxi-4'-(p-butil terciario fenoxi)-2-naftanilida disuelta en 8 litros de una mezcla en partes iguales de piridina y etanol á 5° C. Se aisla el producto vertiendo la mezcla en un exceso ácido clorhídrico diluido. Se obtiene el colorante puro por recristalización en un dioxeno o ácido acético. De una manera análoga, se preparan los compuestos 2 á 5 utilizando los acopladores y las sales de diazonio siguientes.

15

| N° del colorante | Acopladores | Sales de diazonio |
|------------------|---|--|
| 2 | 1-hidroxi-4'-(p-butil-terciario-fenoxi)-naftanilida | Cloruro de o-metoxibenceno diazonio |
| 3 | 1-hidroxi-4'-(p-butil-terciario-fenoxi)-2-naftanilida | Cloruro de p-acetaminobenceno diazonio |
| 4 | 1-hidroxi-4'-(p-butil-terciario-fenoxi)-2-naftanilida | Cloruro de 2-metoxi-4-nitrobencenodiazonio |
| 5 | 1-hidroxi-4'-(p-butil-terciario-fenoxi)-2-naftanilida | Cloruro de 2-metoxi-4-fenilazobenceno diazonio |

Compuesto N° 6.

20 Se prepara la 1-hidroxi-4'-(p-amilo terciario fenoxi)-2-naftanilida condensando en éter a la temperatura ambiente una molécula-gramo de cloruro de 1-hidroxi-2-naftaolilo y 2 moléculas gramo de 4-(p-amilo terciario fenoxi)-anilina. Se elimina por



filtración el clorhidrato de amina y se concentra el filtrat en un producto bruto que se recrystaliza en una mezcla de ligroina y benceno.

5 Se prepara el 4-(p-amilo terciario-fenoxi)-anilina condensando en medio alcalino p-nitroclorobenceno caliente y p-amilo terciario-fenol para formar el 4-(p-amilo-terciario fenoxi)-nitrobenceno. Se reduce catalíticamente el compuesto nitro por hidrógeno en presencia de níquel Raney para formar la 4-(p-amilo terciario fenoxi)-anilina.

10 Se prepara la 1-hidroxi-4-(o-metoxifenilazo)-4'(p-amilo terciario-fenoxi)-2-naftanilida añadiendo una solución acuosa de 1,05 moléculas-gramo de cloruro de o-metoxibenceno-diazonio a una molécula-gramo de 1-hidroxi-4'-p-amilo terciario-fenoxi)-2-naftanilida en 8 litros de una mezcla en partes iguales de piridina y etanol a 5° C. Se aísla el producto virtiendo la mezcla en ácido clorhídrico en exceso. Se obtiene el colorante puro por cristalización en dioxano o ácido acético.

Compuesto 7.

20 Se prepara la 1-hidroxi-4'-(2,4-diamilfenoxi)-2-naftanilida como la 1-hidroxi-4'-(p-butil terciario fenoxi)-2-naftalinida utilizada para la preparación del compuesto N° 1 reemplazando la p-(p-butilo terciario-fenoxi)-anilina por la p-(2,4-diamilfenoxi anilina.

25 Se prepara la 1-hidroxi-4-(p-bromofenilazo)-4'(2,4-diamil-fenoxi) 2-naftanilida tratando la 1-hidroxi-4'-(2,4 diamil-fenoxi)-2-naftanilida por el cloruro de p-bromobenceno diazonio.

Compuesto N° 8.

30 Se obtiene la 1-hidroxi-N-{ 4- [2, (2,4-diamilfenoxi)-5--(3,5-diclorosulfamilbenceno) benzamido] fenetilo } -naftamida

- 9
- 6 ABP



183158

efectuando las operaciones siguientes :

- 5 a) se condensan á 150° C durante media hora las cantidades equimoleculares de l-hidroxi-naftoato de fenilo y de p-nitrofenetilamina para formar la l-hidroxi-N-(p-nitrofenetil)-2-naftamida ;
- b) se reduce catalíticamente el compuesto nitro por el hidrógeno en presencia de níquel Raney para formar el amino;
- c) se condensa a la temperatura ambiente, en el ácido acético y el acetato de sodio, cantidades equimoleculares de 10 l-hidroxi-N-(p-aminofenetil)-2-naftamida y de cloruro de 2-(2,4-diamil fenoxi)-5-nitrobenzoilo ;
- d) se reduce catalíticamente el compuesto nitro así obtenido por el hidrógeno en presencia de níquel Raney para obtener la l-hidroxi-N { 4- [2-(2,4 diamilfenoxi)-5-aminobenzamido] 15 fenetil } 2-naftamida ;
- e) se condensa en dioxano y quinoleína cantidades equimoleculares de la amina obtenida y de cloruro de 3,5- dicloro-sulfonilbenzoilo para obtener la l-hidroxi-N- { 4- [2- (2,4 20 diamilfenoxi)-5 (3,5-diclorosulfonilbenzamido) benzamido] fenetil } -2-naftamida.

Se prepara el compuesto final haciendo reaccionar el compuesto obtenido en la operación precedente en el cloruro de benceno diazonio.

Compuesto N° 9.

25 Se prepara el compuesto N° 9 condensando en el éter 2 moléculas-gramo de N-metilaminina y una molécula-gramo de cloruro de l-hidroxi-2-naftoilo para obtener la l-hidroxi-N-metil-2-naftanilida. Se obtiene el compuesto final haciendo reaccionar ese intermediario en el cloruro de o-carbetoibenceno diazonio.

30 Compuesto N° 10.



Se condensan en el éter dos moléculas-gramo de N-isomilanilina y una molécula-gramo de cloruro de 1-hidroxi-2-naftolilo para obtener la 1-hidroxi-N-isocamil-2-naftanilida. Se hace reaccionar este intermediario en cloruro de benceno diazonio para obtener el compuesto final.

Compuestos N° 11 y 12.

Se preparan dichos compuestos lo mismo que el compuesto N° 10 tratando la 1-hidroxi-N-isocamil-2-naftanilida por la sal de diazonio apropiada como se indica en siguiente cuadro:

| Colorante N° | Acoplador | Sal de diazonio |
|--------------|------------------------------------|---|
| 11 | 1-hidroxi-N-isocamil-2-naftanilida | Cloruro de 2-metoxi-4-nitrobencendiazonio |
| 12 | 1-hidroxi-N-isocamil-2-naftanilida | Cloruro de 2-metoxi-4-(o-metoxifenilazo) bencendiazonio |

10 Se pueden emplear reveladores diversos con los acopladores con arreglo al invento. Los reveladores aminoaromáticos primarios, especialmente las fenilenodiaminas y los aminofenoles convienen generalmente bien. Las alkyfenilenodiaminas pueden ser sustituidas en un grupo amina así como en el núcleo. Se

15 pueden citar como compuestos apropiados la dietilparafenilendiamina, la monometilparafenilendiamina, la dimetilparafenilendiamina y el paraaminofenol. Estos productos se utilizan generalmente en estado de sal, tal como el clorhidrato o el sulfato que son más estables que las aminas libres. Todos estos productos comprenden un grupo amina primario que permite el acoplamiento del producto de oxidación del revelador con los compuestos cromógenos, lo que da imágenes de colorante.

20 El revelador siguiente conviene para el desarrollo de expa a las gelatinas-halogenuros de plata que contienen acopladores coloreados conforme al invento.

25



- Clorhidrato de 2-amino-5-diethylaminotolueno..... 2 g.
- Sulfito de sodio..... 2 g.
- Carbonate de sodio 20 g.
- Bromuro de potasio 2 g.
- 5 Agua para 1 lt.

Naturalmente, el invento no se limita a los ejemplos precisados.

- N O T A -

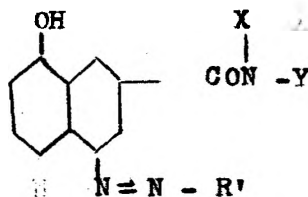
10 Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar nuevamente que las disposiciones anteriormente indi-

15 cadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que dicho invento corresponde a una patente presentada en los Estados Unidos de América con fecha 3 de Marzo de 1947 bajo el n° 734.548, acogándose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención, por veinte años en España :

20 "Acopladores colorados de la serie de la 1-hidroxi-2-naftamida" caracterizándose por lo siguiente.

1.- Un procedimiento de revelado cromógeno para la fotografía en colores que se caracteriza porque consiste en revelar una imagen de sal de plata reductible por medio de un

25 revelador aminocromático en presencia de un acoplador colorado de fórmula general :





183158

5 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, que se caracteriza porque el agente revelador aminocaromático primario es un compuesto diamincaromático, por ejemplo una fenilendiamina sustituida por un grupo alcoile en la que X es hidrógeno o un radical alcoile tal como un grupo isoamilo, Y un radical arilo mononucleario o un radical aralcoile tal como un grupo fenilo o para-butilo terciario-fenoxi-fenilo y R' un radical arilo mononucleario tal como un grupo fenilo.

3.- Un procedimiento de revelado cromógeno para la fotografía en colores.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 13 de marzo de 1947, bajo el número 734.548, se acoge a los beneficios del art. 51 del vigente Estatuto Ley sobre propiedad Industrial.

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

Esta memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 6 ABR. 1948

P. A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder