

222640

P.- 13.422.-
15/17/26/395.
"P.C.7".

28 DIC. 1955



222640

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 PHOTO-CHEMICAL COMPANY LIMITED, entidad británica, establecida en Film House, Wardour Street, Londres, Inglaterra, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SENSIBILIZADORES FOTOGRAFICOS".

Este invento se refiere a perfeccionamientos en o relativos a la preparación de sensibilizadores fotográficos para aplicación en la producción de emulsiones de haluros de plata para fotografía.

5 Se conocen muchos sensibilizadores para haluros de plata en emulsiones que contienen como rasgos esenciales de su estructura molecular dos residuos heterocíclicos enlazados entre sí por una cadena de carbonos a través de



222640

grupos metino conjugados contenidos en los residuos heterocíclicos, conteniendo cada uno de los residuos heterocíclicos un átomo de nitrógeno terciario adyacente o en la posición para, a un grupo metino-metileno-substituído, estando cuaternariado uno de los átomos de nitrógeno terciario y formando los substituyentes de metileno los grupos terminales de la cadena de átomos de carbono. Tales sensibilizadores se preparan mediante la cuaternización de compuestos que contienen anillos heterocíclicos del tipo anteriormente citado, es decir anillos portadores de un átomo de nitrógeno terciario adyacente, o en la posición para, a un grupo metino metil-substituído, seguida por la condensación de un derivado adecuado del residuo que ha de formar la cadena de carbonos. Por cuaternización, este átomo de nitrógeno terciario se carga positivamente y al tener lugar el desplazamiento de electrones hacia él se debilita la atracción entre los átomos de carbono y de hidrógeno del grupo metilo. Por consiguiente, el resultado de la cuaternización es hacer que este grupo metilo no sea ya un grupo capaz de entrar en reacción, sino expuesto en cambio a sufrir la pérdida de un proton en presencia de cualquier reactivo que acepte este protón.

Hasta ahora tales sensibilizadores han sido preparados por condensación de un compuesto heterocíclico cuaternizado del tipo anteriormente citado con un compuesto de cadena de carbonos portador de grupos terminales capaces de ser eliminados, al aceptar el protón, tales como agua, sul-



222640

furo de hidrógeno, mercaptanos, bases arílicas primarias o alcoholes, dependiendo la elección del compuesto que da la cadena de carbonos de si los dos residuos heterocíclicos a unir son similares o no o de si la cadena de carbonos que
5 los une ha de ser larga o corta, lineal o ramificada.

Un inconveniente de muchos de los sensibilizadores de este tipo anteriormente propuestos ha sido que los compuestos de cadena de carbonos usados para la condensación han sido difíciles de preparar en sí mismos y costosos.

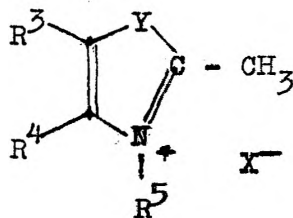
10 Hemos desarrollado ahora una nueva gama de sensibilizadores fotográficos que poseen valiosas características de sensibilización que se caracterizan particularmente porque el grupo de enlace entre los residuos heterocíclicos es un anillo de hidrocarburo saturado. Además,
15 los compuestos usados en la condensación para unir los dos residuos heterocíclicos son en general baratos y fácilmente disponibles.

De acuerdo con el presente invento, creamos un procedimiento para la preparación de sensibilizadores fotográficos, en el cual una base heterocíclica cuaternizada
20 que contiene nitrógeno en el anillo y un grupo metínico metilo-sustituído adyacente o en la posición para respecto al átomo de nitrógeno de la base se condensa con un diéter alicíclico o una di-imina alicíclica.

25 La base cuaternizada a usar en el procedimiento de acuerdo con el invento es preferiblemente una sal cuaternaria de la fórmula general



222640



5 donde R^3 y R^4 , que pueden ser los mismos o diferentes, son grupos alcohilo, arilo o aralcohilo o formar juntos parte de un anillo de hidrocarburo, que en sí mismo puede estar sustituido o sin sustituir; R^5 es un grupo alcohilo; Y es un átomo de oxígeno, azufre o selenio o un grupo metileno o imino sustituido o no; y X^- es un anión.

10 Preferimos además emplear sales cuaternaria del citado tipo en las cuales R^3 y R^4 forman juntas parte de un anillo de benceno sustituido o no, siendo los sustituyentes preferidos en el anillo de benceno, grupos alcohilo, arilo, aralcohilo y alcoxi y átomos de halógeno; R^5 es
15 un grupo etilo; Y es un átomo de oxígeno o de azufre, y X^- es un ión cloruro, bromuro, yoduro, tiocianato, perclorato, nitrato o sulfato.

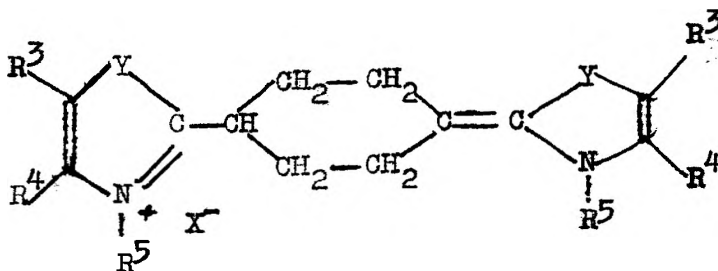
20 Un diéter alicíclico adecuado para su empleo en el procedimiento de acuerdo con el invento es, por ejemplo, dioxano y una di-imina alicíclica adecuada es, por ejemplo, piperacina.

25 Aun cuando no deseamos limitarnos por consideraciones teóricas, la comprensión del invento se facilitará por referencia a la probable estructura de los nuevos sensibilizadores fotográficos preparados de acuerdo con el presente invento. Cuando se usan la sal cuaternaria preferida de fórmula general I anterior y dioxano o piperacina para la



222640

condensación, parece probable que el nuevo sensibilizador obtenido tenga la estructura siguiente



5

donde R^3 , R^4 , R^5 , Y y X^- tienen los significados arriba citados. Será evidente que cuando se usen sales cuaternarias alternativas para la condensación, los residuos heterocíclicos unidos al anillo alicíclico serán diferentes, al paso que el grupo de enlace alicíclico será diferente cuando se empleen otros diéteres alicíclicos o di-iminas alicíclicas.

A fin de facilitar el reconocimiento de los nuevos sensibilizadores, damos ahora las características físicas y ópticas de seis compuestos preparados de acuerdo con el invento. Las características ópticas se muestran en el dibujo adjunto en el cual las seis figuras muestran curvas obtenidas trazando, la densidad, es decir, el logaritmo de la transmisión recíproca (relación de luz transmitida a luz incidente) como ordenada, contra la longitud de onda de la luz incidente como abscisa, para cada uno de los seis compuestos en cuestión. En todos los casos, las curvas se obtuvieron usando una concentración de 1 mgr. de sensibilizador por 100 c.c. de emulsión fotográfica; las unidades de longitud de onda son cientos de unidades Angstrom.

(A^o).

25



28 DE

222640

En común con muchas otras sales cuaternarias, los compuestos preparados de acuerdo con el presente invento se descomponen a altas temperaturas, dependiendo las temperaturas reales de descomposición en cualquier caso dado de la rapidez del calentamiento, tamaño de los cristales, e-
tc.; una temperatura de descomposición para un compuesto particular es por consiguiente irreproducible en gran medida. En estas circunstancias, una exposición de la temperatura de descomposición de los compuestos es virtualmente
inútil y no se ha dado.

4:5-dimetilbenzoxazoliltetrahidrociclotetracarbo-
cianina.

Polvo cristalizado escarlata claro.

Características ópticas: véase figura 1.

5-fenilbenzoxazoliltetrahidrociclotetracarbo-
cianina.

15 Cristales rojo-naranja.

Características ópticas: véase figura 2.

beta-naftiazoliltetrahidrociclotetracarbo-
cianina.

pequeños cristales lustrosos.

Características ópticas: Véase figura 3.

20 4:5-difeniltiazoliltetrahidrociclotetracarbo-
cianina.

Cristales violeta oscuro.

Características ópticas: Véase figura 4.

4-metilquinoliltetrahidrociclotetracarbo-
cianina.

Solución azul-violeta en etanol.

25 Características ópticas: Véase figura 5

Benzoselenazoliltetrahidrociclotetracarbo-
cianina.

Cristales lustrosos.

Características ópticas: Véase figura 6.



28 DIC 1914

222640

5 Debe entenderse que las características arriba citadas fueron mostradas por los materiales más puros que hemos podido preparar y que pueden presentar variaciones dependiendo de la pureza de cualquier muestra particular de los compuestos en cuestión.

10 La reacción de condensación de acuerdo con el invento es realizada preferiblemente en presencia de un agente deshidratador y/o un agente combinador de ácido. Esta reacción, en general, es lenta y se realiza ventajosamente a temperaturas elevadas, por ejemplo, al punto de ebullición de la mezcla de reacción. Incluso a temperaturas elevadas la reacción puede requerir varias horas, o en ciertos casos incluso dos o tres días, para alcanzar un rendimiento máximo que, en general, puede sólo determinarse por tanteo, es
15 decir, que deben realizarse reacciones de tanteo usando un grupo de condiciones de reacción particulares y el tiempo óptimo para la reacción será determinado encontrando el tiempo requerido para dar el máximo rendimiento.

20 Agentes deshidratadores adecuados para su empleo en el procedimiento de acuerdo con el invento son, por ejemplo, anhídridos de ácidos alifáticos, tales como anhídrido acético y anhídrido propiónico. Aminas terciarias, tales como, por ejemplo, piridina, colidina, y isoquinolina, son agentes combinadores ácidos adecuados para uso en
25 la reacción de condensación. En general, se puede decir que las condiciones de reacción aplicables a las reacciones de condensación son en general igualmente aplicables a la



222640

reacción de condensación del presente invento, y por consiguiente que los adecuados agentes anhidratantes, agentes combinadores ácidos, temperaturas de reacción y otras condiciones de reacción serán evidentes para los técnicos.

5 Las proporciones de los varios reactivos y las condiciones de la condensación deben ajustarse por consiguiente, para acomodarse a las propiedades de los sensibilizadores obtenidos y a la cinética de su producción. Por ejemplo, las proporciones de dieter alicíclico o de di-imina
10 alicíclica, base terciaria y anhídrido de ácido alifático requeridas variaran de una sal cuaternaria heterocíclica a otra. El agente deshidratante, por ejemplo, un anhídrido de ácido alifático, puede por ejemplo omitirse enteramente con ventaja en el caso de las sales de benzoselenosolio, y la
15 proporción de agente combinador ácido, tal como piridina, respectó a dieter alicíclico, tal como dioxano, pueden rebajarse en este caso y en el caso de algunas sales de tiazolio con ventaja respecto a la extensión en que se hace que la mezcla de reacción se separe en dos fases líquidas.

20 Para que el invento se pueda comprender bien, se dan los siguientes ejemplos a modo de explicación solamente:

Ejemplo 1.

4:5-Dimetilbenzoxazoliltetrahidrociclotetracarbo-cianina.

25 63 gramos de etil-sulfato de 2,4,5-trimetil benzoxazolio fueron disueltos en caliente en una mezcla de 12 cc. de piridina seca pura, 30 cc. de anhídrido propióni-



222640

co, y 35 cc. de dioxano puro. Después de dejar en reposo durante 3 horas, la solución fué hervida a reflujo durante dos horas y media antes de ser vertida en 400 cc. de etanol. Un volúmen igual de solución acuosa de tiocianato amónico al 20% fué añadido con agitación. Después de dejar la mezcla en reposo durante varias horas, fueron decantados los líquidos y el residuo se trató con éter hasta obtener forma granular. El producto, que consiste en un polvo rojo anaranjado es recrystalizado a partir de 400 cc. de metil-aceto-acetato. Se obtuvo un rendimiento de 13,5 gramos de sensibilizador en forma de un polvo cristalino de color escarlata claro.

Ejemplo 2

5- Fenilbenzoxazoliltetrahidrociclotetracarbo-cianina

15 90 g. de etil-sulfato de 2-metil-5-fenilbenzoxazolio se disuelven calentando en una mezcla de 12 cc. de piridina seca pura, 25 cc. de anhídrido acético y 35 cc. de dióxano puro. Después de dejar en reposo la solución durante varias horas se hierve suavemente a reflujo durante dos horas y media. Luego se vierte en 500 cc. de etanol y se añade un volúmen igual de solución acuosa de tiocianato amónico al 20%. Después de varias horas de reposo se decantan los líquidos de la solución y el residuo se trata con éter hasta darle forma granular. El polvo rojo obscuro resultante se recrystaliza a partir de 400 cc. de metil-aceto-acetato. Se obtiene un rendimiento de 12 gramos del sensibilizador en forma de cristales rojo anaranjados.



222640

Ejemplo 3.

Betanafoliltetrahidrociclotetracarbocianina.

70 g. de metil-sulfato de 2-metil-beta-nafti-
azolio se disuelven en caliente en una mezcla de 40 cc. de
5 dioxano, 25 cc. de piridina seca pura y 8 cc. de anhídrido
acético. La solución se hierve suavemente a reflujo duran-
te 16 horas y luego se vierte en 500 cc. de etanol. La so-
lución etanólica resultante es adicionada con 400 cc. de
una solución acuosa al 20% de yoduro sódico con agitac ión.
10 Después de reposar, preferiblemente durante la noche, se de-
positan cristales verdes lustrosos que se separan por fil-
tración, se lavan con una mezcla de alcohol y éter (1:2), y
se vuelven a cristalizar a partir de metanol que contenga
un 10% de su volumen de yoduro sódico al 20%. Se obtiene
15 un rendimiento de 10,5 g. del sensibilizador en forma de pe-
queños cristales lustrosos.

Ejemplo 4

4.5 Difeniltiazoliltetrahidrociclotetracarbocianina.

Se disuelven 80 g. de etil-sulfato de 2-metil-
20 4,5-difeniltiazolio en caliente en una mezcla de 60 cc. de
dioxano puro, 20 cc. de piridina y 10 cc. de anhídrido acé-
tico. La solución se hierve suavemente a reflujo durante
24 horas. Después de verter en 500 cc. de etanol se añade
un volumen igual de solución acuosa al 20% de yoduro de sodio,
25 con agitación. Después de reposar, preferiblemente durante
la noche, se forma un depósito cristalino que se separa por
filtración y se lava con alcohol-éter (1:2). El producto



28 DIC 1953

222640

seco se vuelve a cristalizar a partir de etanol al que se ha añadido un 10% de su volumen de yoduro sódico al 20%. Se obtiene un rendimiento de 12,5 g. de un sensibilizador en forma de cristales violeta oscuros.

5 Ejemplo 5

4-Metilquinoliltetrahidrociclotetracarbocianina.

Se disuelven 54 gramos de metil-sulfato de lepidina en caliente en una mezcla de 54 cc. de dioxano puro, 15 cc. de piridina y 6 cc. de anhídrido acético. La solución se hierve luego suavemente a reflujo durante 20 horas. Después se vierte en 400 cc. de etanol y se añade un volumen igual de solución acuosa al 20% de yoduro sódico, con lo que se precipita después de reposo durante 12 horas por lo menos, un depósito fino. Los cristales se separan por filtración y se recristalizan desde etanol que contenga un 20% de su volumen de una solución acuosa al 20% de yoduro sódico. Se obtiene un rendimiento pequeños de colorante que forma una solución azul violeta en alcohol.

Ejemplo 6.

20 Benzoselenazoliltetrahidrociclotetracarbocianina.

Se tratan 63 g. de metil-sulfato de 2-metil-benzoselenazolio con una mezcla de 20 cc. de piridina pura y 80 cc. de dioxano puro. La mezcla se hierve suavemente a reflujo durante 16 horas y luego se vierte en 400 cc. de etanol. Por adición de un volumen igual de solución acuosa al 20% de bromuro sódico, se produce una precipitación y la mezcla de reacción se deja en reposo durante la



222640

noche. El depósito se trata primero con alcohol-éter (1:2) y luego se lava con agua. El producto bruto se vuelve a cristalizar a partir de metanol que contenga un 10% de su volúmen de yoduro sódico. Se obtiene un producto de 7-8
5 gramos de un sensibilizador en forma de cristales lustrosos.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 25 de Junio de 1954, con el número 18.610/54, completada el 10 de Junio de 1955, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.
10

---- N O T A ----

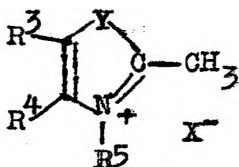
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1º. Un procedimiento para la preparación de sensibilizadores fotográficos, en el cual una base hetero-

222640²⁸

cíclica cuaternizada que contiene nitrógeno en el anillo y un grupo metino metil-sustituído adyacente o en la posición para respecto al átomo de nitrógeno de la base se condensa con un diéter alicíclico o una di-imina alicíclica.

- 5 2º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., en el cual la base cuaternizada es una sal cuaternaria de la fórmula general



(3)

- 10 donde R^3 y R^4 , que pueden ser iguales o diferentes, son grupos alcohol, arilo o aralcohol o forman juntos parte de un anillo de hidrocarburo, que en sí mismo puede o no estar sustituido; R^5 es un grupo alcohol; Y es un átomo de oxígeno, azufre o selenio o un grupo metileno o imino sustituido o no, y X^- es un anión.
- 15

3º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 2º., en el cual R^3 y R^4 forman junto parte de un anillo de benceno sustituido o no.

- 4º. Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 2º. ó 3º., en el cual R^5 es un grupo etílico.
- 20

5º. Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 2º. a 4º., en el cual X^- es un ión



222640

cloruro, bromuro, yoduro, tiocianato, perclorato, nitrato o sulfato.

5 6º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., en el cual la base cuaternizada es una sal cuaternaria de 2:4:5-trimetilbenzoxazol, 2-metil-5-fenilbenzoxazol, 2-metil-beta-naftiazol, 2-metil-4:5-difeniltiazol, lepidina o 2-metil-benzoselenazol.

10 7º. Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual el diéter alicíclico es dioxano.

8º. Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º. a 6º., en el cual la dimina alicíclica es piperacina.

15 9º. Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual la condensación se lleva a cabo al punto de ebullición de la mezcla de reacción.

20 10º. Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual la condensación se lleva a cabo en presencia de un agente deshidratador.

11º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 10º., en el cual el agente deshidratador es un anhídrido de ácido alifático.

25 12º. Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 10º. ú 11º., en el cual el agente deshidratador es anhídrido acético o anhídrido propiónico.



7054

222640

13º. Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual la condensación se lleva a cabo en presencia de un agente combinador de ácido.

5 14º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 13º., en el cual el agente combinador de ácido es una amina terciaria.

10 15º. Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 13º. ó 14º., en el cual el agente combinador de ácido es piridina, colidina o isoquinoleína.

16º. Un procedimiento para la preparación de sensibilizadores fotográficos.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, ilustrado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 28 DIC. 1955.

P. A.

Alberto de Ezaburu
Per. Fedm.

222640



Fig. 1.

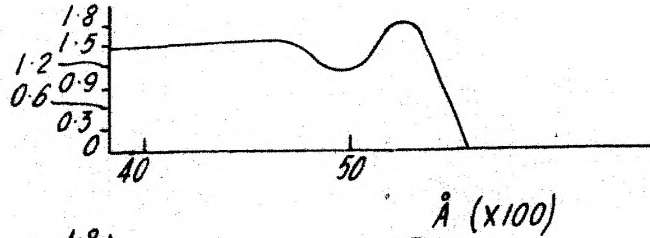


Fig. 2.

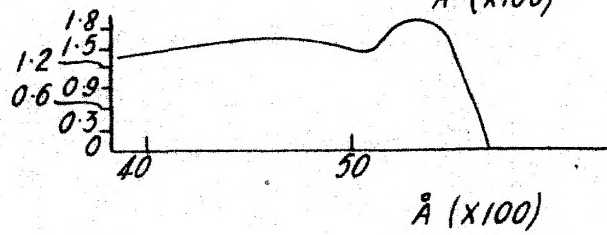


Fig. 3.

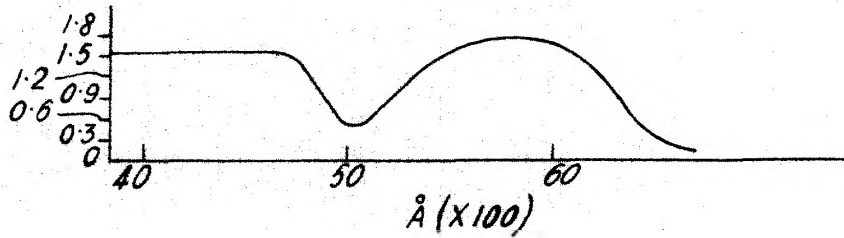


Fig. 4.

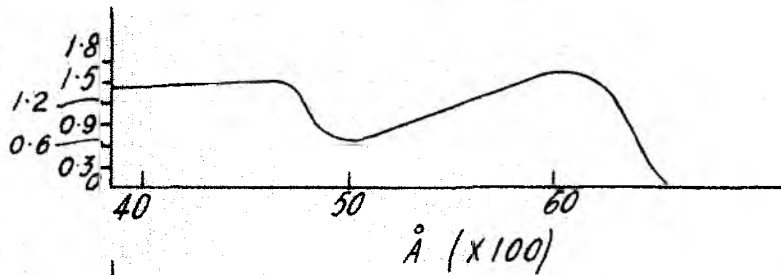


Fig. 5.

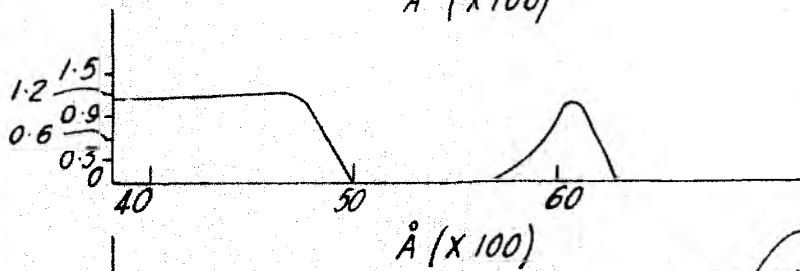
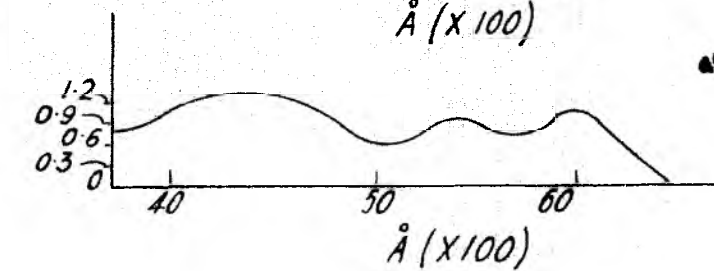


Fig. 6.



Alberto de Elvira
Por Poder