

255268



P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE COLORANTES PARA MATERIAL FOTOGRÁFICO", a favor de la firma suiza CIBA SOCIÉTÉ ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención, se refiere a un procedimiento para la preparación de colorantes para el empleo en material fotográfico, particularmente como colorantes para capas de filtro o protectoras de halo (capas antihalo) para material blanco-negro, o de varios colores, así como a los materiales sensibles a la luz fabricados con empleo de estos colorantes.

10. Como es sabido, los materiales fotográficos utilizados en la fotografía en colores, por regla general, presentan un número mayor de capas que están sensibilizadas para

255268



- diferentes zonas espectrales y que suministran, después de exposición a la luz y postratamiento correspondiente, imágenes de color parciales en diferentes colores. Usualmente son aplicadas tres capas que son sensibles para la fracción espectral azul, verde y roja de la luz visible y que suministran después de la elaboración, de acuerdo con ello, una imagen parcial amarilla, una de color purpúreo (Magenta) y una verde azulada (cianógeno). Para lograr la necesaria sensibilidad selectiva de las capas individuales para las diferentes gamas espectrales son sensibilizadas ópticamente las capas sensibles a verde y a rojo, en virtud de lo cual, no obstante, no se las quita la sensibilidad inherente al azul. Ahora, para impedir que estas dos capas sean influenciadas por la fracción de luz azul, se utiliza una capa filtradora adicional, generalmente amarilla.
- Ahora bien, los colorantes para esta capa de filtro amarilla deben presentar un gran número de propiedades muy distintas y en parte contradictorias. Primero, deben satisfacer las necesarias condiciones ópticas, por lo tanto, presentar dentro de una zona espectral nítidamente limitada una absorción máxima posible, pero en la zona restante una mínima posible. Como sea que los colorantes de filtro son necesarios únicamente en la exposición a la luz, pero no en la imagen terminada, deben permitir un blanqueo irreversible y completo que es causado en lo posible por uno de los baños utilizados en el tratamiento. Las materias residuales que se presentan en el blanqueo tienen que ser, ya sea fácilmente solubles en agua o eliminables por lavado, ya sea, si permanecen en el material, incoloras, no debiendo conducir a ningún teñido posterior. Además, tampoco deben reaccionar con las demás materias
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

255268



5. simultáneamente presentes en el material, por ejemplo los colorantes de las capas de colores, disminuyendo por ejemplo la estabilidad a la luz de los mismos. No deben ejercer, además, ningún efecto perjudicial en las propiedades fotográficas de las capas utilizadas, no debiendo, por lo tanto, provocar ninguna desensibilización, formación de velo, modificación de gradación, disminución de la aptitud para el almacenamiento, etc. Estos colorantes de filtro, además, han de ser lo más estables posible a la difusión. Por consiguiente, las exigencias que han de satisfacer tales colorantes de filtro, son

10. de naturaleza muy distinta, a menudo francamente contraria, como por ejemplo la exigencia de buena aptitud para el blanqueo y de gran estabilidad a la difusión.

15. La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de colorantes para material multicolor fotográfico. Estos son obtenidos, según la invención, mediante la condensación de p-dibencilaminobenzaldehído con compuestos que contienen grupos metileno activos, a cuyo efecto la molécula de colorante, así obtenida, contiene por lo menos

20. un grupo hidrosolubilizador.

La invención, además, se refiere a un procedimiento para la preparación de material fotográfico con empleo de colorantes de esta naturaleza, así como al material que contiene estos colorantes.

25. En los colorantes según la invención el p-dibencilaminobenzaldehído puede estar substituído en los radicales fenilo y fenileno. Los grupos hidrosolubilizadores, ventajosamente grupos sulfonilo o carboxi, o bien sales de los mismos, pueden estar presentes, tanto en el compuesto de aldehído,

30. como asimismo en el componente que contiene el grupo metileno



activo, o bien en ambos componentes.

- Los colorantes según la invención son particularmente bien apropiados para la producción de capas filtradoras, especialmente como capas de filtro amarillo que están dispuestas entre las capas sensibles a azul, y ulteriores, sensibles a la luz de otro color de un material de fotografía en colores. Además, se prestan para la producción de capas protectoras contra el halo, pudiendo ser utilizados también como colorantes amortiguadores añadidos a la mezcla de emulsiones de halogenuro de plata, o para la tintura de fase dispersada o dispersa en emulsiones de paquete. En todos estos casos pueden ser utilizados los colorantes por sí solos, o en combinación con otros colorantes apropiados.
- 5.
- 10.

- Los colorantes son sólidos a la difusión, pero simultáneamente blanqueables fácil e irreversiblemente por los usuales baños de tratamiento, particularmente baños alcalinos que contienen sulfito. Estas propiedades no son perjudicadas tampoco por materias utilizadas en las capas vecinas, ni por los procedimientos aplicados para su preparación. Así, son apropiados, por ejemplo, particularmente como capas de filtro, o protectoras contra halo en materiales de capas múltiples para el procedimiento de blanqueo argéntico, particularmente, si en las capas vecinas son utilizados colorantes básicos sólidos a la difusión, o tales colorantes que son hechos sólidos a la difusión mediante precipitación con biguanidas.
- 15.
- 20.
- 25.

- La buena y completa blanqueabilidad y la limitación de la absorción óptica a una zona espectral nítidamente limitada, constituyen una ventaja particular de los colorantes de filtro según la invención, particularmente en el empleo para
- 30.



255268

imágenes reflejadas en que, como se sabe, la producción de blancos puros constituye un problema difícil y que las calidades espectrales del colorante de filtro debe satisfacer exigencias particularmente elevadas.

5. Todas estas propiedades no podían ser previstas, puesto que con los colorantes conocidos hasta el presente de bajo peso molecular, utilizados para tales finalidades, se presenta una notable dificultad, o incluso la imposibilidad para el blanqueo total, en caso de que la solidez a la difusión de los mismos había sido mejorada, por ejemplo, mediante precipitación con medios de precipitación básicos.

10. El p-dibencilaminobenzaldehído, utilizado en el procedimiento según la invención, puede ser preparado según procedimientos conocidos, por ejemplo con buen rendimiento con arreglo a las indicaciones de Vilsmeier y Haak (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 60, 119) que parten de dibencilanilina.

15. Como componente reaccional con grupos metileno activos se prestan compuestos acíclicos y cíclicos, como por ejemplo los compuestos siguientes:

20. Malodinitrilo, éster malónico, malonamidas, ácido cianoacético, así como ácidos cianoacéticos sustituidos, o bien sus ésteres y amidas, cianoacetobenceno y los derivados fenil-sustituidos correspondientes, pirazolonas como por ejemplo
25. 1-(2'-cloro-4'-sulfofenil)-3-metil-pirazolona-(5), 1-(2'-metil-4'-sulfofenil)-pirazolona-(5), 1-(3'-carbetoifenil)-pirazolona-(5), así como sus amidas y ésteres, 1-(3'-nitrofenil)-pirazolona-(5), éster beta-cetocarboxílico, oxindoles, además compuestos de nitrógeno heterocíclicos que contienen en posición orto o para con respecto al heteronitrógeno, grupos meti-
- 30.



255268

lo activos.

5. La buena solidez a la difusión y a la blanqueabilidad fácil igualmente presente de los colorantes preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención son inesperadas, puesto que colorantes similares por ejemplo que son obtenidos mediante condensación de p-dietilaminobenzaldehido o p-dimetilaminobenzaldehido con 1-(2'-cloro-5-sulfofenil)-3-metil-pirazolona-(5), aunque presenten una excelente blanqueabilidad en los usuales reveladores que contienen sulfito, no obstante, a la vez son tan poco sólidos a la difusión que su empleo para las capas de filtración prácticamente no entra en cuenta.

A continuación se facilitan ejemplos para la preparación y aplicación de un colorante según el invento.

E J E M P L O 1.

15. a) Preparación:

20. 9,7 g de 1-(2'-cloro-5'-sulfofenil)-3-metilpirazolona son disueltos en 160 cc de agua, ajustados mediante adición de lejía de sosa a un pH de 6,0 y calentados al reflujo a 70°. A esta solución se hace afluir bajo agitación dentro de 5 minutos una disolución de 10 g de p-dibencilaminobenzaldehido en 200 cc de alcohol (al 96%) que contiene una adición de 0,2 cc de piperidina. Seguidamente se calienta durante 1/4 de hora bajo agitación a ebullición, enfriando luego la solución reaccional a temperatura ambiente y dejandola en reposo durante 16 horas.

25. Después de la separación de la reducida fracción de p-dibencilaminobenzaldehido, no entrado en reacción, la solución es evaporada completamente al vacío a una temperatura de 50-80°. El colorante bruto (84 g) de color anaranjado es purificado mediante recristalización de alcohol.



255268

b) Aplicación:

2 g del colorante de filtro amarillo antes descrito son disueltos en 136 cc de agua. Además son disueltos 12 g de polvo de gelatina en 150 cc de agua y mezclados a 35°C con la solución de colorante. Después de la adición de 18 cc de una solución de saponina al 8%, es colada esta solución según uno de los procedimientos conocidos.

La capa de coloración anaranjada amarillenta en ello obtenida blanquea sin dejar residuos dentro de 30 segundos en las conocidas soluciones de revelador de metol-hidroquinona y no presenta desteñimiento ninguno, incluso después de un prolongado almacenamiento.

E J E M P L O 2.

30 g de dibencilaminobenzaldehido del punto de fusión 89-90° son disueltos en 150 cc de tetracloruro de carbono. A ello se adiciona a gotas, a 20°, 7,25 cc de ácido clorosulfónico, siendo seguidamente calentado durante más o menos 1/2 hora a 60°. Al efecto se segrega una masa oscura resinosa. Se decanta el tetracloruro de carbono del material reaccional y se elimina las porciones remanentes de disolvente mediante evacuación (durante más o menos 1/2 hora). Entonces el material reaccional es descompuesto mediante adición de hielo y alcalinizado seguidamente con NH₃. Al efecto se transforma el material reaccional floculento verde en una masa a modo de miel que presenta bronceado amarillo. Entonces es calentado durante 1/2 hora a 70-80° y seguidamente filtrado. El residuo se disuelve en agua destilada.

A 1,3 g de ácido barbitúrico, disuelto en 20 cc de agua destilada, se adiciona rápidamente 3 g del p-dibencilaminobenzaldehido sulfado, preparado del modo antes indicado,

255268



5. disuelto en 50 cc de agua destilada y se calienta en el baño maría durante aproximadamente media hora. Al efecto se forma un colorante amarillo oscuro. Al cabo de alrededor de 1/2 hora se segrega un precipitado amarillo que puede ser fácilmente separado mediante filtración por aspiración.

El colorante de intensa coloración amarilla obtenido como producto de filtración es colado con gelatina. Las capas elaboradas con el mismo son claramente blanqueadas por reveladores fotográficos alcalinos que contienen sulfito.

10. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollado en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.
- 15.

= . =

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas nº 68 743 del 26 de Enero de 1959 y nº 81 376 del 2 de Diciembre de 1959, existiendo en ambas unidad de invención.

20. 1. Procedimiento para la preparación de colorantes para material fotográfico, particularmente para capas de filtración y capas protectoras antihalo, caracterizado porque se condensa según métodos de por sí conocidos un aldehído aromático del tipo de p-dibencilaminobenzaldehído con un com-

255268



puesto que contiene grupos metileno activos, a cuyo efecto la molécula de colorante obtenida, presenta por lo menos un grupo hidrosolubilizador.

5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el p-dibencilaminobenzaldehido contiene en los núcleos de fenilo substituyentes ulteriores.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el p-dibencilaminobenzaldehido contiene en el radical fenileno substituyentes ulteriores.
10. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como grupo hidrosolubilizador por lo menos un grupo sulfonilo, o bien una sal del mismo.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como grupo hidrosolubilizador por lo menos un grupo carboxi, o bien una sal del mismo.
15. 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuesto que contiene grupos metileno es utilizada una pirazolona.
20. 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se utiliza la 1-(2'-cloro-5'-sulfofenil)-3-metilpirazolona.
8. Procedimiento para la preparación de capas de filtración, o bien protectoras antihalo en material fotográfico, caracterizado por el empleo de un colorante preparado según la reivindicación 1.
25. 9. Procedimiento para la preparación de colorantes para material fotográfico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diez hojas, foliadas y escritas a máquina por

255268



una sola de sus caras, acompañadas de la documentación correspondiente.

Madrid, a 25 de Enero de 1960

CIBA SOCIÉTÉ ANONYME

5.

p.a.

AL SEÑOR DIRECTOR