



258841

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE IMAGENES FOTOGRAFICAS EN COLORES", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME., domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de imágenes fotográficas en colores según el principio del procedimiento de blanqueo del color plateado. Es sabido que una desventaja de las imágenes fotográficas en colores conocidas estriba en su reducida solidez a la luz. Esto se puede decir particularmente con respecto a los materiales que funcionan según el procedimiento de revelado cromógeno. Pero asimismo es válido para las imágenes obtenidas con arreglo al llamado procedimiento de blanqueo de plata,

5. en el cual los colorantes ya existentes en las capas indivi-

10.



253841

duales son blanqueados fotogramáticamente en la capa en dependencia de imágenes plateadas producidas fotográficamente.

- La insatisfactoria solidez a la luz de las imágenes producidas según el procedimiento de blanqueo del color plateado, ha de atribuirse a diversas razones, como todavía se expondrá. Según el presente procedimiento puede ser esencialmente mejorada. Este procedimiento para la producción de imágenes fotográficas según el principio de blanqueo del color plateado se caracteriza porque el material que contiene las imágenes en colores es tratado para aumentar su solidez a la luz con un compuesto de metal pesado hidrosoluble en medio alcalino hasta débilmente ácido.
- 5.
- 10.
- Como compuestos de metal pesado hidrosolubles entran en consideración por ejemplo compuestos con un número de orden de 22 a 29, es decir compuestos de titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel y cobre. Entre estos son preferidos los con un número ordinal de 24 a 29, y por regla general se logra resultados particularmente favorables con los compuestos de cobalto, níquel y cobre.
- 15.
- 20.
- Se puede utilizar las sales sencillas de los metales pesados que se derivan de ácidos inorgánicos u orgánicos, por ejemplo los cloruros, sulfatos, nitratos, formiatos, o acetatos. Pero como sea que se ha de evitar un medio reaccional intensamente ácido, y que se opera convenientemente también en medio alcalino, se recomienda utilizar aquellos compuestos de metal pesado de los que a estos valores de pH no son producidas precipitaciones, es decir, por lo tanto, preferentemente compuestos de metal pesado hidrosolubles que contienen el metal pesado en enlace complejo.
- 25.
- 30.
- El átomo de metal pesado puede estar situado por ejem-



243841

5. plo en el anión de complejos que se derivan de ácidos oxicarboxílicos orgánicos incoloros. Como ejemplos se indica aquí las sales complejas de metales pesados alcalinas o amónicas del ácido cítrico, del ácido láctico, del ácido tartárico y de los ácidos o-oxicarboxílicos monocíclicos de la serie de los bencenos, como la del ácido 4- o 6-metil-1-oxibencen-2-carboxílico o, preferiblemente, del ácido salicílico no ulteriormente substituído.
10. Particularmente bien apropiados son también los compuestos complejos de ammina, metal pesado, que pueden derivarse del amoníaco o de aminas alifáticas de bajo peso molecular, como metilamina, etilamina, mono-, di-, o trietanolamina, además también de bases de la piridina, como la propia piridina o de picolinas, y además, de ácidos aminocarboxílicos, como glicoles.
15. En vez de disolver los compuestos complejos obtenibles de modo conocido para el tratamiento del material fotográfico en agua u otro disolvente apropiado, en algunos casos pueden ser preparados, inmediatamente antes del empleo, o bien para su almacenamiento en forma de soluciones, por ejemplo, adicionando a una solución de sulfato de cobre acuosa ácido tartárico y luego solución de hidróxido sódico hasta reacción ligeramente alcalina, o añadiendo a la misma un exceso en amoníaco acuoso.
20. Con el presente procedimiento de por sí pueden ser utilizados cualesquiera colorantes, por ejemplo colorantes mono-, dis-, o poliazocicos, sin o, preferentemente, con grupos de poder hidrosolubilizador, particularmente grupos de ácido sulfónico. El tono de color depende de la finalidad de empleo respectiva, por cuya razón entran en cuenta, ante todo,
- 25.
- 30.



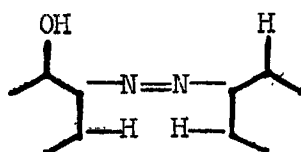
238841

colorantes con tonos lo más puros posible de amarillo, verde azulado, y purpúreos.

Como particularmente bien apropiadas para el presente procedimiento se muestran las imágenes de tales colorantes

- 5. que son aptos para la formación de complejos de metal pesado. Puesto que el material fotográfico ha de satisfacer exigencias de índole totalmente diferente de las de materiales textiles, aquí tiene un papel subordinado la solidez en medio acuoso, a temperatura aumentada de los complejos metálicos que se pueden producir a base de los colorantes, y se puede tomar
- 10. recurso sin dificultad también a colorantes con tales grupos que forman complejos metálicos que dan para el teñido de materiales textiles complejos demasiado poco estables y, por lo tanto, no sólidos al lavado.

- 15. Así entran en consideración, en general, colorantes que presentan por lo menos un grupo oxi (por el cual se entiende asimismo un grupo cetometileno enolizable) que se encuentra en posición vecina a un grupo azo. Por las razones que acaban de ser citadas no hace falta que esté presente en
- 20. la otra posición vecina ningún substituyente que toma parte en la formación de complejo o que ayuda a la misma. El azocolorante que forma complejo, por consiguiente, puede contener, por ejemplo una agrupación atómica de fórmula



- 25. Además de los colorantes azoicos de la naturaleza que acaba de mencionarse, entran en consideración, preferentemente, también aquellos que presentan por lo menos un grupo azo,



253841

- el cual presenta en posición vecina al otro átomo de nitrógeno un substituyente que es apto para formar, juntamente con el grupo oxi, compuestos de metal pesado complejos. Como ejemplos para agrupaciones de esta composición que forman complejos han de mencionarse grupos o-oxi-o'-alcoxi, particularmente el grupo o-oxi-o'-metoxiazó, el grupo o-oxi-o'-aminoazó, el grupo o-oxi-o'-carboximetoxi-azó, la agrupación o-oxi-o'-carboxiazóica y la agrupación o,o'-dioxiazóica.
- 5.
- Además entran en cuenta también colorantes donde la formación de complejos no puede tener lugar en substituyentes en posiciones vecinas a un grupo azo, sino, por ejemplo, en un radical de 8-oxi-quinolina o, particularmente en una agrupación de ácido salicílico. Desde luego pueden contener los colorantes no sólo un grupo apto para la formación de complejo, sino asimismo dos o varios de los mismos que pueden ser iguales entre sí, o diferentes uno del otro.
- 10.
- 15.
- Colorantes para el presente procedimiento son conocidos en gran número y, por lo demás, pueden ser preparados según métodos usuales, de por sí conocidos.
- 20.
- Según la invención el tratamiento con los compuestos de metal pesado tiene lugar en medio débilmente ácido hasta alcalino, es decir, a un pH de por lo menos 3,5, convenientemente por lo menos 4 y a lo sumo 11,5. A estos valores de pH aún son estables los colorantes de complejo de metal pesado que en medio más intensamente ácido se disocian amplia hasta totalmente, o bien no pueden originarse, o solamente en cantidad subordinada. Por esta razón también es conveniente que el tratamiento con los compuestos de metal pesado no se efectúe, sino después de un tratamiento, eventualmente a llevar a cabo, en medio intensamente ácido.
- 25.
- 30.



258841

Con algunos colorantes se presenta en el postratamiento una insignificante alteración del tono de color. Esta modificación ha de ser tenida en consideración en la selección de los colorantes.

5. Las ventajas de la invención, frente a los procedimientos conocidos hasta el presente, son considerables. Si bien son conocidos muchísimos colorantes sólidos a la luz, no obstante queda limitada la selección de los colorantes que entran en consideración para el procedimiento de blanqueo del color plateado entre ellos por múltiples exigencias que se refieren a otros puntos de vista del procedimiento fotográfico. Así, por ejemplo, los colorantes empleados para el procedimiento de blanqueo del color plateado, deben ser compatibles con los componentes individuales de la emulsión de halogenuro de plata, deben satisfacer condiciones espectrales y deben ser imborrables por blanqueo. Muchos colorantes sólidos a la luz son inservibles porque reaccionan de modo intensamente desensibilizador con la emulsión de halogenuro de plata. La necesidad del aumento de la solidez a la luz, además es subrayada por el hecho de que la solidez a la luz depende muy marcadamente del substrato, de modo que por ejemplo determinados colorantes que sobre el algodón son sólidos a la luz, presentan en gelatina una solidez a la luz mucho menor. Particularmente producen efecto desventajoso en la solidez a la luz de los colorantes en la imagen acabada, las diversas adiciones necesarias en una emulsión de gelatina, o en una capa vecina a ésta, como vg. bases orgánicas que surten efecto como sensibilizadores o que han de impedir la tendencia a difusión de los colorantes. Muchas de estas adiciones son necesarias solamente durante la preparación del material fotográfico sensible a la luz, o durante el proceso de revelado,
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



258841

- pero no siempre pueden ser eliminadas del material mediante lavado; otras, como por ejemplo los productos de escisión de colorantes y colorantes de filtración se originan sólo durante el proceso de revelado. La merma de la solidez a la luz
5. de colorantes en virtud de la presencia de bases orgánicas que no pueden ser eliminadas por lavado, por ejemplo bases de nitrógeno cuaternarias, o bases de guanidina, puede ser deshecha mediante tratamiento posterior con compuestos de metal pesado. Quede indeciso si el aumento de la solidez a
10. la luz ha de atribuirse a la mera presencia del compuesto de metal pesado en la capa, o a la formación de complejos metálicos-colorante, o al enlace con bases eventualmente presentes, o a varios de estos efectos simultáneamente.
- En el caso de que esté presente una base para aumentar la solidez a difusión del colorante al ser vertido y durante el revelado, entonces la modificación de esta base por enlace con el metal pesado ya no es desventajosa al final del procedimiento, puesto que una solidez al lavado de los
15. colorantes en la imagen acabada no es necesaria. También se puede añadir al baño de tratamiento posterior, además del
20. compuesto de metal pesado una base orgánica, por ejemplo una biguanida, por lo cual queda conservada la solidez a la difusión, sin que sea disminuído el efecto ventajoso del compuesto de metal pesado sobre la solidez a la luz.
25. Un postratamiento según la presente invención no sólo aumenta la solidez a la luz de los colorantes de por sí, sinó también puede alterar químicamente el substrato y las adiciones, por lo cual pierden su influencia perjudicial. Las ventajas al efecto estriban particularmente en que la solidez
30. a la luz no es lograda, sinó en virtud del tratamiento poste-



258041

- rior, mientras que en la preparación del material sensible a la luz y en el revelado no hace falta tomar en consideración la solidez a la luz de los colorantes, pudiendo incluso aplicarse medidas que arriesgan la solidez a la luz que,
5. no obstante, son desechas, o bien eliminadas, por el postratamiento. Así se puede emplear en las capas, colorantes que primero son exentos de metales pesados, o sea que presentan una solidez a la luz más reducida, pero que presentan afinidad más buena con la emulsión que en virtud de su constitución no se difunden, o bien pueden ser hechos sólidos a la
10. difusión, pudiendo ser bien blanqueados, es decir que están adaptados a las exigencias del procedimiento de tratamiento. Por el tratamiento posterior con compuestos de metal pesado son transformados estos colorantes, después de la conclusión
15. del tratamiento en una forma esencialmente más sólida a la luz.

El empleo desde el principio de colorantes metalizados sólidos a la luz en la emulsión empeoraría esencialmente otras propiedades del material, como por ejemplo la sensibilidad a la luz. También quedaría destruída la solidez a la luz de estos colorantes metalizados por ciertos pasos de tratamiento, como por ejemplo baños de tratamiento intensamente ácidos.

20.

Como se aprecia por lo que está expuesto antes, con ayuda de la presente invención se puede producir según el procedimiento de blanqueo del color plateado imágenes en varios colores que contienen por lo menos un complejo de metal pesado de un azocolorante, de cuyo complejo el metal es fácilmente dissociable en medio intensamente ácido.

25.

30. E J E M P L O 1.

Sobre una película es vertida una capa de gelatina que



25884 1

de

1,0 g de sulfato de níquel
2,0 g " monoetanolamina, y
100 cc " agua,

5. brevemente enjuagada posteriormente y secada, mientras que una segunda imagen, obtenida del mismo modo, no es tratada posteriormente, sino únicamente secada después del lavado.

10. Ambas imágenes son expuestas a la luz durante 56 horas en un fedeómetro. Al efecto, un sitio de la imagen de la tira no tratada posteriormente que presentó una densidad de partida (medida en la luz) de 1,0 es blanqueada totalmente, en tanto que un sitio de imagen idéntico de la tira tratada posteriormente en el baño de níquel sólo sufre una pérdida de densidad de 15% y ninguna alteración de tonalidad.

15. EJEMPLO 2.

Se vierte una película que contiene en lugar del colorante indicado en el ejemplo 1 el colorante amarillo que es preparado mediante copulación bilateral de ácido bencidin-2,2'-disulfónico tetrazotado con 1-fenil-3-metil-5-pirazolona.

20. Es revelada del mismo modo y posteriormente tratado en un baño alcalino amoniacal que contiene 10% de nitrato de cobalto. Una comparación entre esta tira tratada posteriormente y una, por lo demás idéntica, pero no tratada posteriormente, en el fedeómetro o en la luz solar enseña que la tira tratada posteriormente es mucho más sólida a la luz que la tira no tratada posteriormente.

25. EJEMPLO 3.

El colorante del ejemplo 1 es substituído por el colorante purpúreo que es obtenido por copulación de 1-amino-2-etoxibenceno diazotado con ácido 1-(p-acetilaminobenzoilamino)-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico. Por lo demás se procede del

30.



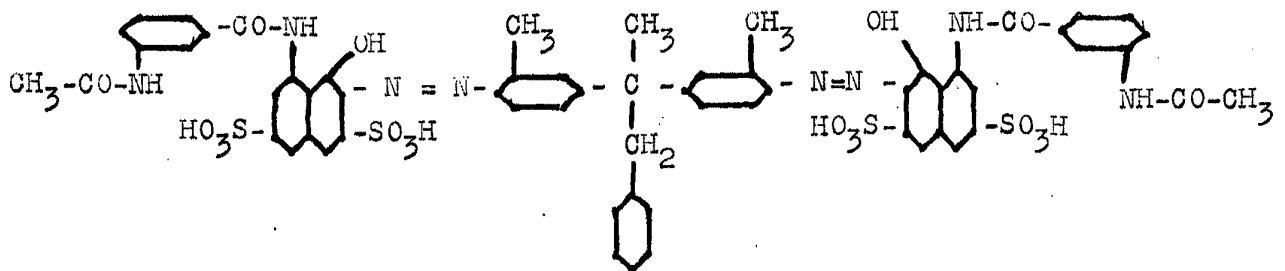
250841

modo indicado en el ejemplo 1. El tratamiento posterior con el baño de níquel del ejemplo 1, o con el baño de cobalto del ejemplo 2, mejora esencialmente la solidez a la luz. En vez de los baños de posttratamiento indicados pueden utilizarse con el mismo éxito uno de los baños siguientes:

5. A) Sulfato de cobre 1 g
 ácido salicílico 0,5 g
 agua 100 cc
 carbonato sódico, para llevar el pH a 4,3
10. B) Sulfato de cobre 2 g
 monoetanolamina 2 g
 agua 100 cc
- C) Sulfato de cobre 1 g
 amoníaco al 28% 2 cc
 agua 100 cc
15. D) Sulfato de cobre 2 g
 ácido salicílico 1 g
 agua 100 g
 carbonato sódico para llevar el pH a 4,3,
20. acetato de alcohol anhidrobiguanidobencílico 1 g.

E J E M P L O 4.

El colorante de fórmula



es disuelto en agua, adicionado a una emulsión de bromuro de plata en gelatina, y vertido a modo de capa. Exposición a la

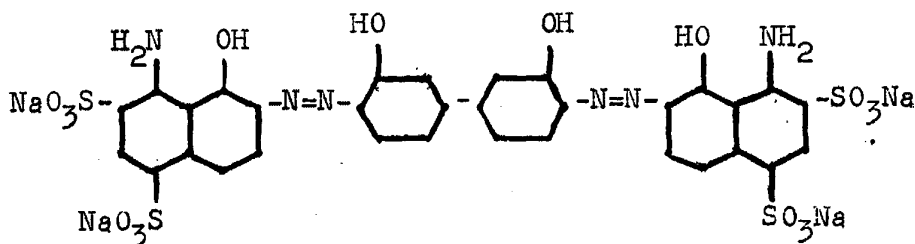


250041

luz y revelado son llevados a cabo como en el ejemplo 1. El postratamiento en uno de los baños reseñados, por ejemplo en el baño B) del ejemplo 3, mejora notablemente la solidez a la luz.

5. E J E M P L O 5.

El colorante de fórmula



- que es obtenido mediante copulación de 3,3'-dioxi-4,4'-diaminodifenilo tetrazotado con ácido 1-amino-8-oxinaftalin-2,4-disulfónico en presencia de hidróxido cálcico y piridina, es
10. disuelto en gelatina y hecho sólido a la difusión por ejemplo con acetato de alcohol anhidrobiquanidobencílico. Con ello se obtiene en modalidad operatoria usual según el procedimiento de blanqueo del color plateado una imagen parcial azul que se hace sólida a la luz mediante tratamiento posterior en
15. un baño que contiene acetato de cobre, vg. durante 30 minutos a 18° con un tal que contiene por litro de agua disueltos 30 g de acetato de cobre cristalizado.

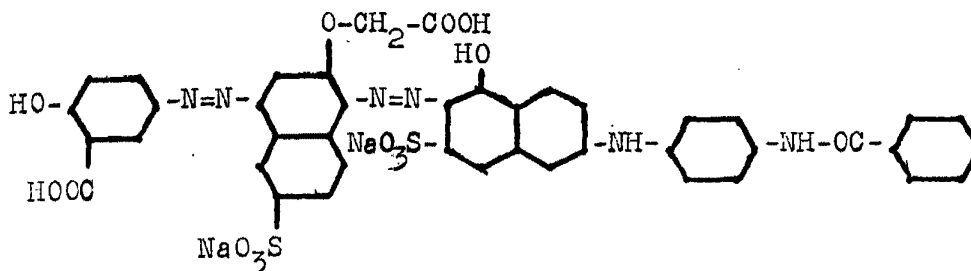
- En lugar de la solución de acetato de cobre pueden utilizarse soluciones de acetato de cobre sódico, o de cobre de glicocola con el mismo contenido de cobre. Una mejora similar de las solidez a la luz es obtenida también, si se utiliza en vez de la solución de acetato de cobre, una solución que contiene por litro de agua 20 a 40 g de sulfato de titanio potásico.
- 20.



958341

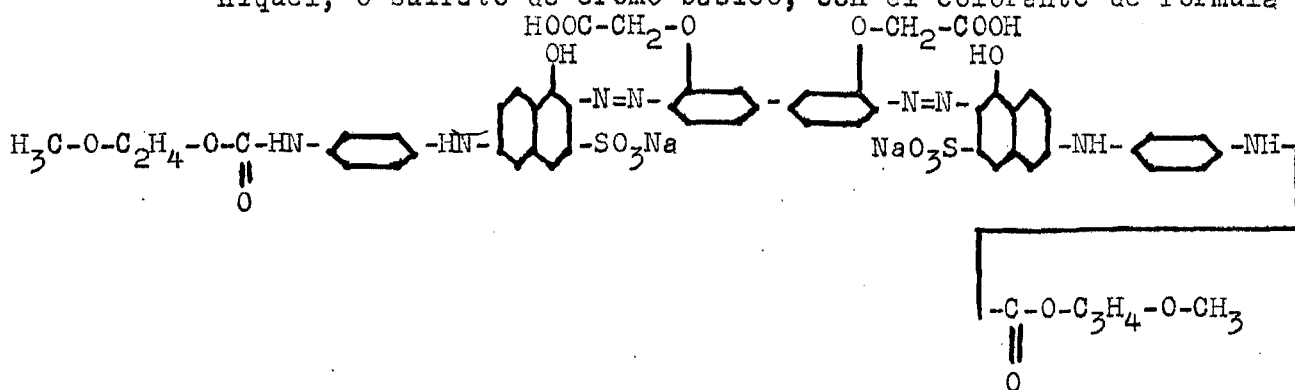
EJEMPLO 6.

En lugar del colorante indicado en el ejemplo 5 puede ser utilizado asimismo el colorante azul de fórmula



5. cuya preparación está descrita en la memoria de patente alemana Nº 677 663, en la memoria de patente francesa Nº 828 239 y en la memoria de patente estadounidense Nº 2 115 625. Se obtiene por tratamiento con sales de cobre según el ejemplo 5, o bien con acetato de cadmio, acetato de cobalto, o acetato de níquel una imagen azul verdosa, sólida a la luz.

10. Una imagen sólida a la luz, igualmente azul, es obtenida por tratamiento posterior con sales de cobre, sales de níquel, o sulfato de cromo básico, con el colorante de fórmula

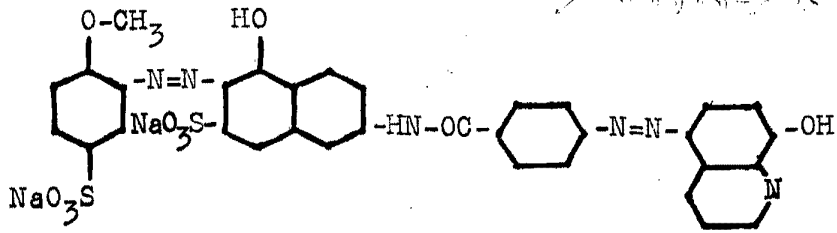


(compárese la memoria de patente alemana Nº 915 603, la memoria de patente francesa Nº 1 084 978).

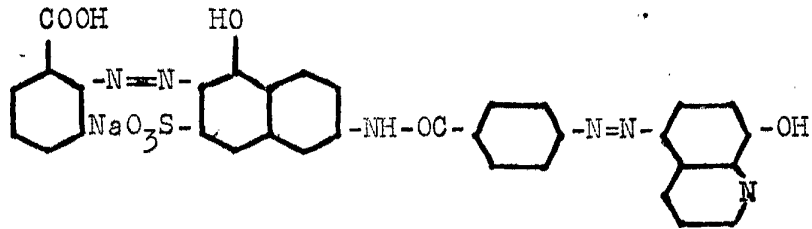
15. Imágenes sólidas a la luz, rojas, son obtenidas con los colorantes de las fórmulas



958841



(memoria de patente británica Nº 586 840, memoria de patente francesa Nº 896 976, memoria de patente estadounidense Nº 2 411 646), o



5. mediante postratamiento con una sal de manganeso, de cobalto o de níquel.

E J E M P L O 7.

Sobre una película son vertidas cuatro capas de gelatina en la sucesión siguiente:

1. Una emulsión de bromuro de plata sensible a rojo que contiene un colorante según Schulz, Farbstofftabellen 7, edición IIª, 220 - 222, E.I., o bien C.I. Direct Grún 27 y acetato de alcohol anhidrobiguanidobencílico.
2. Una capa sensible a verde con las adiciones del ejemplo 3.
3. Una capa de filtración amarilla.
4. Una capa no sensibilizada con las adiciones del ejemplo 1.

El material es tratado del modo descrito en el ejem-



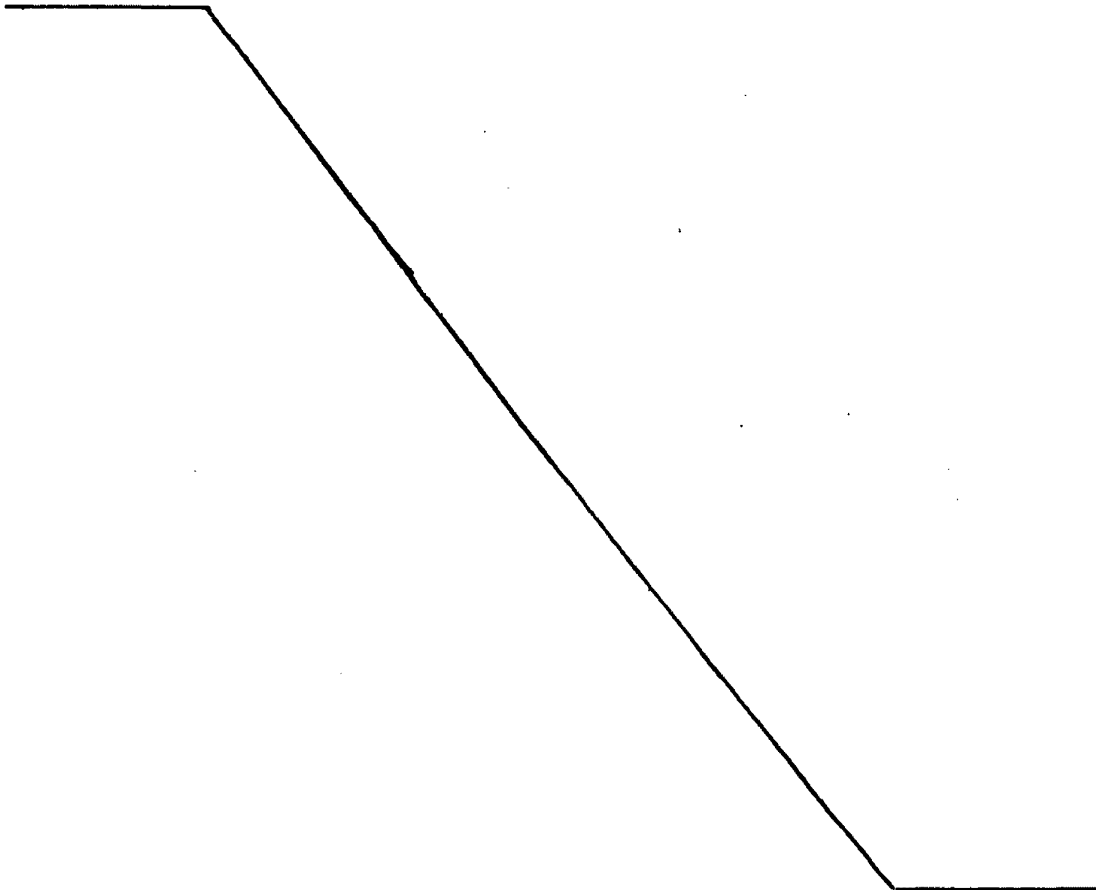
pl0 1. Mediante tratamiento posterior con el baño de níquel del ejemplo 1 es mejorada considerablemente la solidez a la luz de todos los colores.

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada 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.

5.

10.

= . =





258841
258841

N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridades de las patentes suizas Nº 74.358 de 12 de junio de 1.959 y 5.129 de 4 de Mayo de 1.960, existiendo en ambas unidad de invención.

5.

1. Procedimiento para la producción de imágenes fotográficas en colores, según el principio del procedimiento de blanqueo del color plateado, c a r a c t e r i z a d o porque el material que contiene las imágenes en colores es tratado para el aumento de la solidez a la luz con un compuesto de metal pesado hidrosoluble en medio alcalino hasta débilmente ácido.

10.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque son utilizados compuestos hidrosolubles de un metal con un número ordinal de por lo menos 24 y a lo sumo 29, preferentemente de un número tal, de por lo menos 27 y a lo sumo 29.

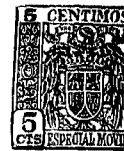
15.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el tratamiento con los compuestos de metal pesado no es llevado a cabo, sino después de un tratamiento a efectuar eventualmente en medio intensamente ácido.

20.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el material fotográfico contiene, en por lo menos una capa, un azocolorante apto para la formación de compuestos de metal pesado complejos.

25.



250041

5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el colorante contiene por lo menos una agrupación de ácido salicílico.
5. 6. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el colorante contiene por lo menos un grupo oxi que se encuentra en posición vecina a un grupo azo.
10. 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el colorante presenta por lo menos un grupo azo que presenta, en posición vecina a un átomo de nitrógeno un grupo oxi, y en posición vecina al otro átomo de nitrógeno un sustituyente que es apto para formar, juntamente con el grupo oxi, compuestos de metal pesado complejos.
15. 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se utiliza compuestos de metal pesado hidrosolubles que contienen el metal pesado en enlace complejo.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque se utiliza compuestos de metal pesado complejos de ácidos o-oxicarboxílicos monocíclicos.
20. 10. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque se utiliza compuestos complejos de metal pesado-ammina.
25. 11. Procedimiento, en que la imagen producida según el procedimiento de blanqueo del color plateado, se caracteriza porque contiene por lo menos un complejo de metal pesado de un colorante, de cuyo complejo el metal es fácilmente dissociable en medio intensamente ácido.
30. 12. Procedimiento según se reivindica en el que la imagen multicolor fotográfica, producida según el método de blanqueo del color plateado, caracterizado porque todos los



250041

colorantes contenidos en ella que son aptos para la formación de complejos de metal pesado, están presentes, prácticamente por completo en forma de complejos de metal pesado de esta naturaleza.

5. 13. Procedimiento para la producción de imágenes fotográficas en colores.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 18 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

10. Madrid, a 11 de Junio de 1.960.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

R/pp.
tr:jpt
rm.