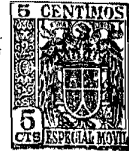


259131
PUNTO DE INVENCION



Ref. Your order No. ILFIC/8.

259131

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de obtención de materiales
fotográficos".

Solicitante: ILFORD LIMITED, entidad inglesa, residente en
23 Roden Street, Ilford, Essex, Inglaterra.

Esta invención se relaciona con materiales
fotográficos que comprenden un soporte y una o más
capas de emulsión fotográfica y que incluyen una capa
de filtro de color.

5. En los materiales para fotografía en color
es corriente establecer, aplicadas sucesivamente sobre
el soporte, emulsiones fotográficas adaptadas para

259131



- registrar el rojo, el verde y el azul respectivamente, Sin embargo, las emulsiones de haluro de plata tienen siempre alguna sensibilidad a la luz azul, de manera que es necesario situar, entre la capa que ha de registrar la luz azul y las que han de impresionarse con las luces roja y verde, una capa que absorba la luz azul. Esta puede ser una capa de colorante amarillo o una capa que contenga plata coloidal amarilla. Además, si la capa que se destina a registrar la luz roja tiene también alguna sensibilidad al color verde, es interesante incluir, entre las capas sensibles a las luces verde y roja, una que absorba la luz verde, es decir una capa de magenta.

- Como la presencia de estas capas filtrantes perturbarían la interpretación cromática de la imagen final elaborada en color, el color de las capas filtrantes ha de ser capaz de una fácil eliminación o descarga. Cuando se emplea una capa de plata coloidal amarilla, por ejemplo, la operación habitual de separar plata revelada del material una vez que se han formado en ella las imágenes en color, separa también la plata coloidal.

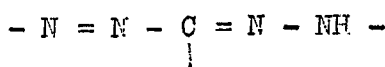
- Sin embargo, las capas filtrantes de plata coloidal no carecen de desventajas, ya que presentan cierta tendencia a obstaculizar la elaboración del conjunto de múltiples capas.

Un objeto de la presente invención es el de proporcionar materiales fotográficos que contengan capas filtrantes en los que estas capas cuenten con colorantes que sean fácilmente descargados, sin apartarse de las

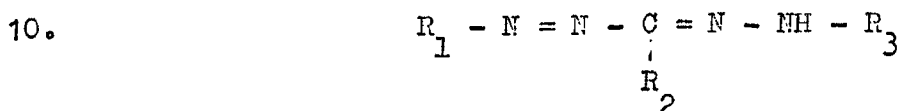


técnicas ordinarias de elaboración empleadas.

De acuerdo con la presente invención, un material fotográfico comprende un soporte que lleva una o más capas de emulsión de haluro de plata y una capa filtrante formada por un coloide que contiene un tinte de la característica estructura cromofórica:



Así, ejemplos de tales tintes son los de la fórmula general:



en la que R₁ y R₃ son grupos aromáticos, por ejemplo grupos fenilo o naftilo, o dichos grupos conteniendo substitutivos nucleares, y R₂ es hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, arilo, aralquilo, hidroxilo, carboxilo o nitrilo.

20. Tintes adecuados son aquéllos conocidos por tintes Formazan, para cuya descripción puede recurrirse a "Chemical Reviews", 1955, página 357. Se incluyen en esta clase los tintes que contienen dos unidades de la estructura cromofórica a la que antes se ha hecho referencia.

25. De acuerdo más particularmente con esta invención, se consigue un material fotográfico que comprende un soporte con tres capas de emulsión de haluro de plata, una de las cuales, que no es precisamente la central de



25311

- las tres, es sensible a la luz azul pero insensible a las demás, otra de las cuales es sensible a la luz verde y otra a la luz roja, y una capa filtrante amarilla situada entre la citada capa de emulsión sensible a la luz azul y las otras capas de emulsión, comprendiendo dicha capa filtrante amarilla un material coloidal, preferiblemente gelatina, que contiene un tinte con la estructura cromofórica antes definida y que es de color amarillo.
- 5.
10. De acuerdo con otro aspecto de la invención, se consigue un material fotográfico que comprende un soporte provisto, por orden, de una capa de emulsión de haluro de plata sensible a la luz roja, pero parcialmente sensible a la luz verde, una capa filtrante que contiene un tinte formazan de magenta con la estructura cromofórica anteriormente definida y de color magenta,
- 15.
- una capa de emulsión de haluro de plata sensible a la luz verde, una capa filtrante que contiene un tinte formazan con la estructura antes definida y de color amarillo, y finalmente una capa de emulsión de haluro de plata sensible a la luz azul.
- 20.
- Es preferible que el tinte usado sea no migratorio en el coloide, por ejemplo gelatina, en el que se halla presente, de manera que no pueda pasar libremente de capa a capa. Pueden utilizarse muchos métodos conocidos en el arte, por ejemplo puede disolverse el tinte en un aceite inmezclable con agua y dispersarse en forma de finas gotitas en el medio coloidal o bien puede incluir ventajosamente el tinte en su
- 25.

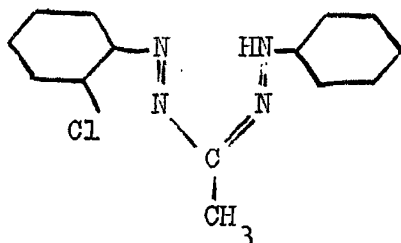


- molécula un grupo o grupos que posean la conocida propiedad de comunicar una no-difundibilidad en un medio coloidal, por ejemplo grupos alquilos de cadena larga, tales como los grupos estearilos. En este caso es preferible que el tinte contenga también un grupo solubilizador, por ejemplo un grupo de ácido carboxílico o sulfónico, de manera que el tinte pueda disolverse convenientemente como sal metálica amónica o alcalina para su adición al coloide.
- 5.
10. Los tintes formazan poseen un excelente poder colorante, pudiéndose aplicar así en delgadas capas coloidales para constituir una elevada densidad filtrante. Es una ventaja de las capas filtrantes no difusibles de esta invención el que su color debido a dichos colorantes es rápida y completamente descargado por un baño de ferricianuro potásico alcalino, que puede emplearse (al mismo tiempo que una de las fases) en la separación de plata de los materiales elaborados en color. En consecuencia, en la práctica no requieren la provisión de ninguna fase separada para efectuar la descarga del color de la capa filtrante. Se considera que la descarga mediante tales baños oxidantes es debida a la conversión del tinte formazan coloreado en un correspondiente compuesto de tetrazol incoloro.
- 15.
- 20.
25. Los siguientes ejemplos, en los que las partes son por peso, salvo indicación en contrario, y las temperaturas son en grados centígrados, servirán para ilustrar la invención.



EJEMPLO I

Preparación del formazan insoluble:



I

5. Se suspenden 3,2 partes de o-cloroanilina en 20 partes de agua y 10 partes de ácido clorhídrico concentrado. La amina es diazotizada a 5^a mediante la rápida adición de 50 partes de una solución N/2 de nitrito sódico. La diazosolución es añadida a gotas a una solución de 3,35 partes de acetaldehído fenil hidrazona en 80 partes de piridina durante 5 minutos

10. a la temperatura ambiente, se agregan 50 partes de agua y se recoge el tinte precipitado por filtración, lavándose con agua y obteniéndose una producción de 5,82 partes de un sólido rojizo con punto de fusión a 115^a.

15. El tinte I puede dispersarse en gelatina mediante cualquier procedimiento ordinario, por ejemplo puede añadirse una solución en acetato de etilo u otro disolvente de bajo punto de ebullición con un agente dispersador tal como el Aerosol OT a una solución gelatinica y homogeneizarse. Un revestimiento de este

20. gel teñido sobre una base en forma de película produce al secarse una capa naranja-amarilla que es rápidamente descargada mediante baño con ferricianuro potásico alcalino.

En lugar del tinte I pueden utilizarse el

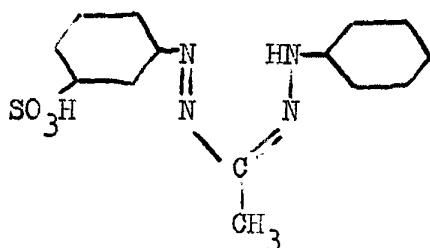


3-hidroxietil-1:5-di-2'-clorofenilformazan, 3-hidroxietil-1:5-di-2'-tolil formazan, 3-hidroxietil-1:5-difenil formazan ó 1-1'-naftil-3:5-difenilformazan.

EJEMPLO II

5.

Preparación del formazan soluble:



II

- Se disuelven 5,0 partes de ácido metanílico puro en 5,0 partes de agua mediante adición de la cantidad mínima de solución de hidróxido sódico diluido. Se agregan 12,5 partes de una solución 2N acuosa de nitrito sódico y la mezcla se añade a gotas a una solución de 10 partes de ácido clorhídrico y 10 partes de agua a 0° - 5°. La solución así obtenida es añadida con bastante rapidez a una solución de 3,5 partes de acetaldehído fenil hidrazona en 50 partes de piridina. El tinte es precipitado mediante la adición de ácido clorhídrico concentrado, 75 partes, manteniendo la temperatura por debajo de 20°. El tinte es recogido por filtración, lavado con ácido clorhídrico diluido y luego con acetona, para dar 6,35 partes de un sólido rojo oscuro. Este sólido es parcialmente soluble en agua, pero se disuelve fácilmente en álcali produciendo una solución amarilla intensa.

El tinte II puede aplicarse en gelatina o emulsión de haluro de plata en forma similar a cualquier otro tinte soluble, por ejemplo 1,0 partes del tinte II

259131

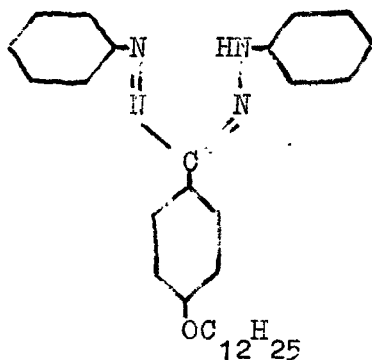


suspendidas en 100 partes de agua se disuelven con la adición de 3 a 4 partes de una solución N de hidróxido sódico. Se añade la solución a 200 partes de una solución al 10% de gelatina a 40°, se diluye en la forma requerida y se aplica sobre una base de película u otro sustrato, formando una capa amarilla con λ máx. 420 m μ . El tinte es rápidamente lavado de la capa sin agua en unos 30 segundos aproximadamente.

En lugar del tinte II pueden emplearse el 3-óiano-1:5-di-2'-carboxifenilformazan, 3-carboxi-1:5-difenilformazan, 1-4'-sulfofenil-3:5-difenilformazan, ó 3-fenil-1:5-di-3'-carboxifenilformazan.

EJEMPLO III

Preparación de un formazan insoluble conteniendo una cadena alquila larga.



III

Se prepara p-dodecoxibenzaldehído mediante la alquilación de p-hidroxibenzaldehído con bromuro de dodecilo, produciendo un sólido de bajo punto de fusión y con punto de ebullición de 172-3°/4 mm. Se trata una solución del aldehído en metanol con una cantidad equimolecular de fenil hidrazona, produciéndose la aldehído

22, 1/4
259131



fenil hidrazona con placas blancas, con punto de fusión de 107°.

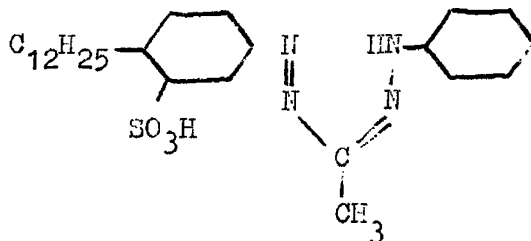
5. Se diazotizan 15 partes de anilina en 100 partes de agua y 50 partes de ácido clorhídrico concentrado a 5° mediante la adición de nitrito sódico (11 partes) en agua (40 partes). Se aumenta la solución hasta 250 partes con agua. Se llevan 40 partes de esta solución a 9,5 partes de la anterior p-dodecoxi benzaldehído fenil hidrazona disueltas en 200 partes de
10. piridina, manteniéndose la temperatura por debajo de 20°. Se filtra el tinte y se lava bien con agua, produciéndose 8,9 partes de un sólido magenta cristalino de un punto de fusión de 100°.

15. El tinte III puede dispersarse mediante cualquier procedimiento ordinario en gelatina y aplicarse para formar una capa magenta con una amplia banda de absorción λ máx. 525 m μ .

20. En lugar del tinte III pueden emplearse 1-4'-tolil-3-(4"-dodecoxifenil)-5-fenilformazan, 3-undecil-1:5-difenilformazan, 1-fenil-3-undecil-5-(4'-sulfonamido-fenil)formazan ó 1-fenil-3-undecil-5-(1'-naftil)formazan.

EJEMPLO IV

Preparación de un formazan que contenga grupos que confieran solubilidad alcalina y no-difusibilidad.



IV

2531

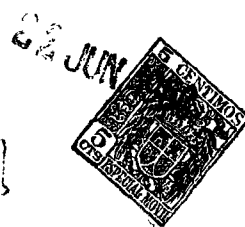


5. Se disuelven 4, 5 partes de sal sódica del ácido 4-dodecilanilino-3-sulfónico en 100 partes de agua y se agregan 25 partes de una solución acuosa N/2 de nitrito sódico. Se añade la solución a gotas, a 30°, a una solución helada de ácido clorhídrico concentrado (5 partes) y agua (100 partes). Después de remover durante 30 minutos se recoge por filtración el compuesto diazónico sólido y se le libera mediante lavado con agua helada de nitrito y ácido. Luego se añade la pasta a una
10. solución de 1,7 partes de acetaldehído-fenil-hidrazona en 50 partes de piridina y 25 partes de agua. La solución rojo intenso es diluída con 500 partes de agua y fuertemente acidulada con ácido clorhídrico concentrado, a 20°. Se recoge por filtración un precipitado cristalino con un reflejo verde, lavándose con ácido clorhídrico diluído y acetona.
- 15.

20. El tinte IV se disuelve en metanol e hidróxido sódico formando una solución amarillo intenso y tras su adición a gelatina puede aplicarse sobre una base de película formando una capa amarilla λ máx. 425 m μ . La capa puede aplicarse entre dos capas contiguas de gelatina y mediante examen microscópico de una sección transversal del producto, se ha llegado a la conclusión de que el tinte es no difusible. Es fácilmente descargado en 10
25. segundos mediante inmersión en un baño de

{ ferricianuro potásico	50 partes
{ carbonato sódico	10 partes
{ bromuro potásico	10 partes
{ agua hasta	1.000 partes

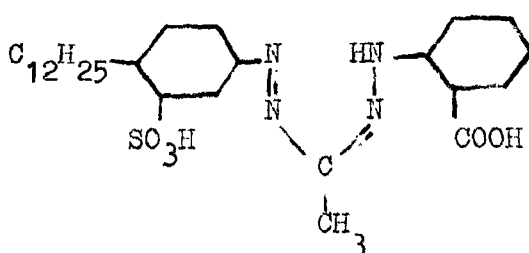
30. Al lavarse, resulta una limpia capa de gelatina



incolora que no muestra tendencia alguna a cambiar de color durante su almacenamiento.

EJEMPLO V

5. En lugar de la acetaldehído fenil hidrazona del Ejemplo 4, se emplean 2,5 partes de ácido acetaldehído-fenil hidrazona 2 carboxílico, para producir el tinte V:



V.

10. Este tinte muestra una mayor solubilidad que el tinte IV en solución acuosa alcalina. Al aplicarse en gelatina se obtiene una capa no difusible $\lambda_{\text{máx.}}$ 435 m μ . Se descarga en forma similar al tinte del Ejemplo 4.

EJEMPLO VI

15. En lugar de la acetaldehído fenil hidrazona del Ejemplo 4, se usan 2,5 partes de ácido acetaldehído-fenil hidrazona-3- ó 4-carboxílico para producir tintes similarmente valiosos.

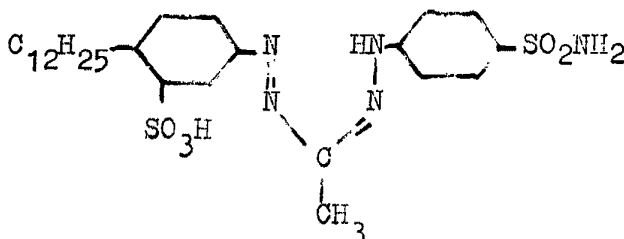
EJEMPLO VII

20. Mediante el empleo de ácido benzaldehído fenil hidrazona-2-carboxílico según el método del Ejemplo 4, se obtiene un tinte que produce una capa de magenta rojiza, $\lambda_{\text{máx.}}$ 500 m μ que posee una absorción subsidiaria ultra-violeta. (Esta capa rojiza requiere más tiempo que los amarillos de los Ejemplos 4 a 6 para descargarse,



requiriendo del orden de 3 a 5 minutos).

EJEMPLO VIII



5. Se trata una solución de 9,25 partes de 4-sulfonamidofenilhidrazina en 50 partes de etanol con 3,3 partes de acetaldehído para formar 7,6 partes de acetaldehído-4-sulfonamidofenilhidrazina, con punto de fusión de 137°. Se disuelven 2,7 partes de este producto en 75 partes de etanol, 25 partes de agua y 15 partes de solución de carbonato sódico Normal y se acoplan a 15°C con la pasta diazoica obtenida como en el Ejemplo 4 con 4,5
10. partes de sal sódica del ácido 4-dodecilanilina-3-sulfónico. La solución de la reacción se diluye con 500 partes de agua, se aparta el tinte con 20 partes de acetato sódico cristalino y se recoge por filtración. El tinte VI puede dispersarse por medios ordinarios en
15. gelatina y aplicarse en forma de capa produciendo una amarilla con λ máx. 430 m μ .

EJEMPLO IX

20. Por el método descrito en el Ejemplo 4 se condensa la pasta diazónica formada por 4,5 partes de sal sódica del ácido 4-dodecil-anilina-3-sulfónico, con (a) 2,05 partes de acetaldehído-p-tolil-hidrazona para producir 5,3 partes de un tinte formazan amarillo, λ máx.



en gelatina 421 μ , (b) 2,21 partes de acetaldehído-p-clorfenilhidrazina para producir 5,5 partes de un tinte formazan amarillo. Este puede dispersarse por medios convencionales en gelatina y aplicarse formando una capa con λ máx. 425 μ .

5.

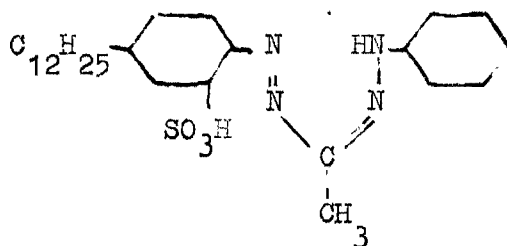
EJEMPLO X

Por el método descrito en el Ejemplo 4 se condensa la pasta diazónica formada por 4,5 partes de sal sódica del ácido 4-dodecilanilina-3-sulfónico, con (a) 1,85 partes de propionaldehídofenilhidrazona para formar 4,6 partes de un tinte formazan amarillo, λ máx. en gelatina 424 μ , (b) 2,02 partes de isobutiraldehídofenilhidrazona para producir un tinte formazan naranja rojo. Este puede dispersarse por medios convencionales en gelatina y aplicarse para formar una capa con λ máx. 482 μ .

10.

15.

EJEMPLO XI



Se disuelven 4,5 partes de sal amónica del ácido 4-dodecilanilina-2-sulfónico en 100 partes de agua caliente, se añaden 25 partes de una solución acuosa de nitrito N/2 sódico y se diluye la solución con agua hasta 500 partes. La fina suspensión así obtenida a 50° es añadida a gotas a 10 partes de ácido clorhídrico concen-

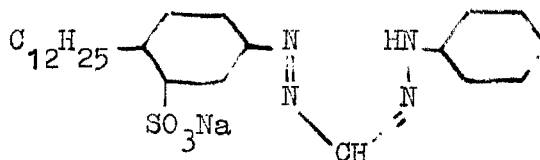
20.



259101

- trado y 500 partes de agua, manteniéndose la temperatura a unos 10°. El sólido compuesto diazónico es recogido por filtración y lavado bien de nitrito y ácido con agua helada. Mediante el método descrito en el Ejemplo 4, esta
5. pasta diazónica es acoplada con 1,7 partes de acetaldehído-fenilhidrazona para formar 5,1 partes de un tinte formazan amarillo que al aplicarse en gelatina dió una capa de máx. 415 m μ .

EJEMPLO XII



10. Se diazotizan 4,5 partes de sal sódica del ácido 4-dodecilanilina-3-sulfónico tal como se describe en el Ejemplo 4 y se añade el compuesto diazónico sólido a una solución de 2,05 partes de ácido glioxílico fenilhidrazona en 75 partes de agua conteniendo 2,5 partes
15. de hidróxido sódico a 10°. Se recogieron 3,7 partes del tinte por filtración y se aplicaron en gelatina para formar una capa de λ máx. 420 m μ .

todavía las capas aplicadas de los anteriores Ejemplos 8 a 12 son rápidamente descargadas en el baño blanqueador de bromuro ferricianuro alcalino descrito en el Ejemplo 4 ó en una solución de la siguiente composición preferida:

25.	Ferricianuro potásico	100 partes
	Bromuro potásico	25 partes
	Nitrato sódico	20 partes
	Carbonato sódico monohidrato	20 partes
	Agua hasta	1000 partes

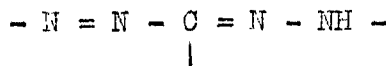


259131

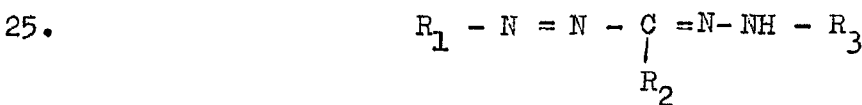
N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Inglaterra con fecha 26 de junio de 1.959, nº 22093/59, acogiéndose, 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 20 años en España: "Procedimiento de obtención de materiales fotográficos"; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento de obtención de materiales fotográficos, caracterizado porque comprende un soporte con una o más capas de emulsión de haluro de plata y una capa filtrante formada por un coloide conteniendo un tinte de la característica estructura cromofórica:



2º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el citado tinte tiene la fórmula general:



en la que R₁ y R₃ son grupos aromáticos y R₂ es hidrógeno,

25913

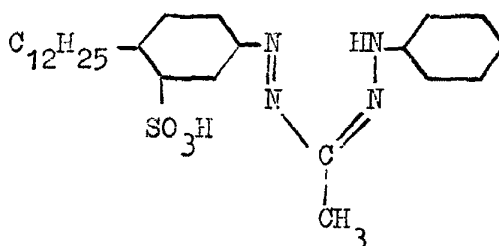


alquilo, alquilo sustituido, arilo, aralquilo, hidroxilo, carboxi o nitrilo.

5. 3º.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque comprende un soporte con tres capas de emulsión de haluro de plata, una de las cuales, que no es precisamente la central de las tres, es sensible a la luz azul pero no sensibilizada a las demás luces, siendo otra de las capas sensible a la luz verde y la otra sensible a la luz roja, y una capa filtrante amarilla que comprende un material coloidal conteniendo un tinte según se define en las reivindicaciones 1 ó 2, que es de color amarillo.

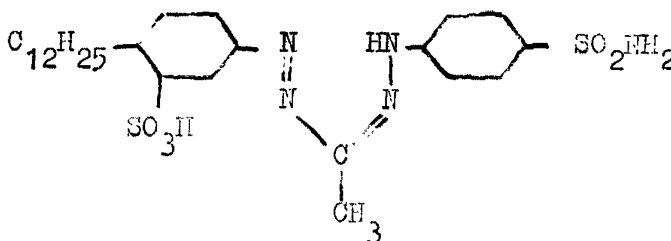
10. 4º.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque comprende un soporte provisto, ordenadamente, de una capa de emulsión de haluro de plata sensible a la luz roja pero parcialmente sensible a la luz verde, una capa filtrante consistente en un material coloidal conteniendo un tinte magenta tal como se define en las reivindicaciones 1 ó 2, una capa de emulsión de haluro de plata sensibilizada a la luz verde, una capa filtrante consistente en un material coloidal que contiene un colorante amarillo según se define en las reivindicaciones 1 ó 2, y una capa de emulsión de haluro de plata sensible a la luz azul.

20. 5º.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el colorante es de la fórmula:





6^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el colorante es de la fórmula:



5. 7^a.- Procedimiento de obtención de materiales fotográficos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria .

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

Madrid, 22 JUN .

ILFORD LIMITED.

J. GÓMEZ ABEJO Y MODER
S. C.