



266038

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

por "PROCEDIMIENTO DE BLANQUEO DEL COLOR ARGENTICO PARA MATERIAL FOTOGRAFICO", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El procedimiento del blanqueo del color argéntico para la producción de imágenes fotográficas en color se basa en la observación de que numerosos colorantes azoicos con que están teñidos los formadores de emulsión o capa, en particular la

5. gelatina, se blanquean dependiendo de las cantidades de plata de imagen fotográfica que existen en la emulsión. La plata de la imagen se origina en general por exposición, revelado y fijación del haluro de plata sensible a la luz, y eventualmente sensibilizado, que existe en las emulsiones teñidas.

10. El procedimiento puede hallar empleo en emulsiones

266038



coloreadas, para lo cual se tiñe con colorantes azoicos el formador de emulsión antes de producir la emulsión o bien se tiñe con ellos la emulsión acabada sobre su soporte. También se puede aplicar al material de varias capas.

5. Se pueden aplicar por ejemplo tres capas de color sobre un soporte de emulsión transparente o pigmentado de blanco, así como sobre papel baritado. Inmediatamente encima del material de soporte se halla, por ejemplo, una emulsión de bromuro de plata sensibilizada selectivamente al rojo y teñida con colorante azul verdusco; encima de ésta se halla una emulsión de bromuro de plata sensibilizada selectivamente al verde y teñida de púrpura y, por último, una capa sensible selectivamente al azul y teñida de amarillo. Copiando un original de
10. imagen en color con empleo de una fuente de luz corriente, por ejemplo lámparas incandescentes de wolframio (copia integral o editiva), o de selecciones cromáticas parciales con luz copiadora coloreada selectivamente, se expone el bromuro de plata en los lugares necesarios de las capas parciales conjugadas. Después de la exposición, el revelado a plata de imagen
15. con los reveladores corrientes y el fijado, las capas teñidas contienen siempre la selección cromática parcial conjugada, en forma de imagen de plata negativa, en las capas individuales teñidas homogéneamente. Las exigencias que se plantean en el procedimiento del blanqueo del color argéntico a los colorantes
20. contenidos en el material fotográfico, son extraordinariamente varias. Además de la facilidad de blanqueo necesaria para el procedimiento del blanqueo del color argéntico, tales colorantes deben presentar una buena solubilidad en agua, deben ser resistentes a la difusión en gelatina u otros coloides formadores
25. de capa y no deben influir desventajosamente en las propieda-
- 30.

24 MAR



des fotográficas de las emulsiones de haluro de plata, en que están incorporados. Deben ser sólidos a la luz y presentar matices cromáticos puros.

- 5. Entre los colorantes azoicos amarillos que se conocen para el procedimiento del blanqueo del color argéntico, los colorantes pirazolónicos ocupan un lugar importante. Muchos colorantes de este grupo poseen la propiedad de ser destructibles en baños de acción oxidante, como por ejemplo los baños de ferricianuro, con lo que, aunque su valor como colorantes de filtro puede aumentar ciertamente, se reduce sin embargo su utilidad como colorantes de imagen para el procedimiento del blanqueo del color argéntico.

- 10. El objeto del invento que aquí se expone es un material fotográfico con contenido de colorantes pirazolónicos que, de manera sorprendente, se distinguen ventajosamente de los colorantes pirazolónicos propuestos ya para el mencionado fin por el hecho, de una parte, de poderse blanquear según los métodos usuales en dependencia de la cantidad presente de plata de la imagen y, de otra parte, de no ser destruídos por los baños oxidantes, como los baños de ferricianuro potásico o los baños de sal cúprica fuertemente ácidos.

El nuevo material fotográfico está caracterizado por contener por lo menos un colorante de la fórmula



en la que

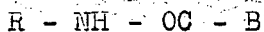
- 25. B significa un radical bencénico monocíclico, unido en posición m o p al grupo -CO- y el grupo -N=N-, R significa un radical aromático y



Py significa un radical 5-pirazolínico unido en posición 4 al grupo azo.

Los colorantes de la fórmula (1) pueden contener un radical pirazolónico, o más de uno, unido al grupo azoico, y eventualmente también más de un radical de la composición

5.



Los colorantes que contienen más de una vez en la molécula uno por lo menos de estos radicales, pueden prepararse copulando compuestos tetrazo que contienen el radical de la fórmula



10.

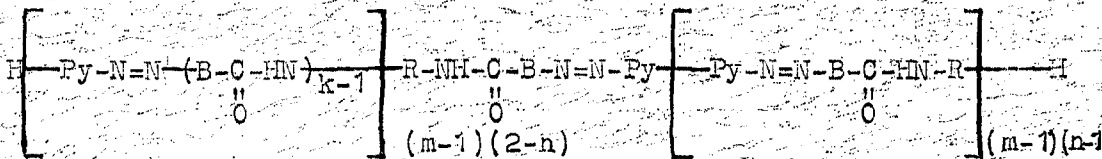
con pirazolonas, o bien enlazando entre sí colorantes monoazoicos que corresponden a la fórmula (1) y contienen por lo menos un substituyente reaccionable, de preferencia un grupo H₂N, con agentes apropiados, por ejemplo fosgeno o cloruro de cianuro.

15.

Los colorantes monoazoicos que se obtienen por copulación de compuestos diazoicos con pirazolonas copulables una vez, los compuestos obtenibles por copulación recíproca de compuestos diazo con dipirazolonas copulables dos veces o por copulación recíproca de compuestos tetrazo con pirazolonas copulables una vez, y los obtenibles por ligadura de colorantes

20.

monoazoicos con un solo grupo reaccional, son colorantes unitarios de la fórmula



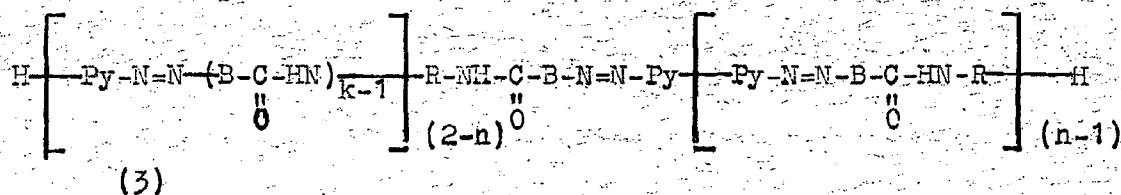


46038

24

en la que B, R y Py tienen el significado indicado antes, mientras k, m y n significan cada uno un número entero por valor de 2 a lo sumo.

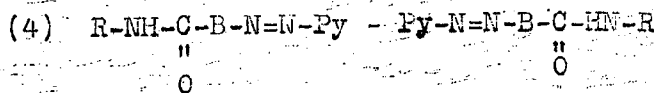
Como ya se ha mencionado, estos colorantes pueden contener una vez el radical pirazolónico unido al grupo azo (m=1). Sumamente valiosos son sin embargo los colorantes que contienen este radical más de una vez, por ejemplo 2 veces, y por tanto corresponden a la fórmula



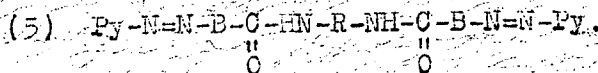
en la que B, R Py, k y n tienen el significado indicado antes.

Los colorantes de la fórmula (3) pueden por lo tanto obtenerse de la manera siguiente:

- a) Se copula una dipirazolona copulable dos veces con un compuesto diazo de una amina de la fórmula R-NH-OC-B-NH₂, o bien se ligan entre sí dos moléculas de un colorante monoazoico de la fórmula R-NH-OC-B-N=N-Py, que contiene en el radical pirazolónico un grupo capacitado para la ligadura, y se llega de ese modo a un colorante de la fórmula



- b) Se copula un compuesto tetrazo de una diamina de la fórmula H₂N-B-CO-HN-R-NH-OC-B-NH₂ mutuamente con una pirazolona, y se obtiene un colorante de la fórmula

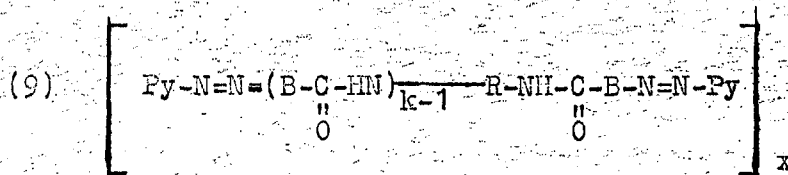


266038



5. con pirazolonas copulables dos veces, o cuando se ligan entre sí colorantes azoicos con dos substituyentes copulables iguales en la molécula, por ejemplo tratando colorantes diamino-azoicos con fosgeno. Para ello se puede, en el caso de la copulación de compuestos tetraazoicos, trabajar también en una relación molecular distinta de 1:1 en cuyo caso se emplea convenientemente un exceso de la pirazolona. De esta manera es posible obtener colorantes que poseen tanto acuosolubilidad suficiente como buena resistencia a la difusión.

10. Evidentemente, los productos así obtenibles no representan compuestos unitarios, sino mezclas de cuerpos con distinto peso molecular, y pueden representarse por la fórmula



en la que

15. k significa un número entero por valor de 2 a lo sumo y

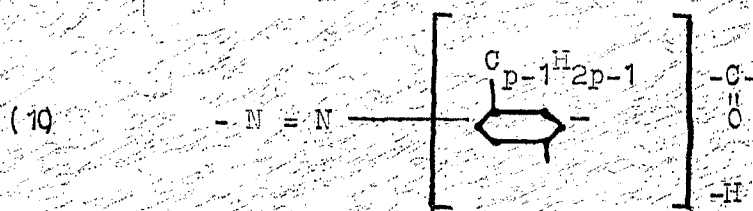
x significa un número entero mayor que 1.

20. Como se ve por lo expuesto anteriormente, los colorantes pirazolónicos contienen por conveniencia grupos ácidos acuosolubilizantes, por ejemplo grupos carboxílicos y/o, de preferencia, grupos sulfónicos. Estos pueden hallarse en cualquier lugar de la molécula del colorante, a consecuencia de la buena accesibilidad, pero es ventajoso que estén en los radicales pirazolónicos o en los radicales aromáticos R.

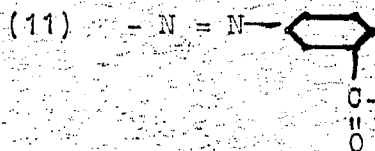
25. Los radicales -N=N-B-C- corresponden de preferencia a la fórmula

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{B-C-} \end{array}$

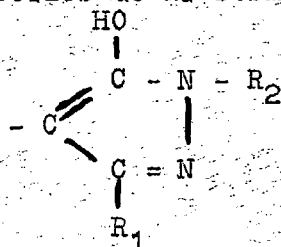
24 MAR



en la que p significa un número entero por valor de 2 a lo sumo. Este radical puede, por lo tanto, un radical bencénico unido en posición 1 al grupo azoico, ulteriormente substituido o no ulteriormente substituido en posición 6 por un grupo metilo y unido en posición 3 o 4 al grupo $-CO$, de preferencia el radical de la fórmula



Como radicales pirazolónicos cabe considerar ventajosamente los radicales de la fórmula



en la que

10.

R_1 significa un grupo, por ejemplo de alquilo de bajo peso molecular, y en particular un grupo metilo, o un grupo carboxilo libre o eventualmente degradado en el sentido funcional, por ejemplo un grupo de éster carboxílico o de amida carboxílica, y

15.

R_2 significa un radical aromático de la serie naftalínica o, de preferencia, de la serie bencénica.



El punto de ligadura, ya varias veces mencionado, de dos radicales pirazolónicos, tal como se presenta por ejemplo en los colorantes de la fórmula (4), se halla convenientemente junto a los radicales R_2 . Así, por ejemplo, los radicales fenilo de una 1-fenilpirazolona pueden estar unidos recíprocamente en forma directa o por medio de un miembro puente, como un grupo $-CH=CH-$, un puente de urea o un puente triazínico.

5.

También los radicales R son de conveniencia radicales de la serie bencénica o naftalínica que contienen, por ejemplo, un núcleo único de naftalina o 1 a 2 núcleos bencénicos.

10.

Los componentes de diazoación se preparan convenientemente por acilación de una amina aromática con un cloruro de nitrobenzoilo y consecutiva reducción de manera conocida. Los componentes de tetrazoación se obtienen del modo correspondiente a base de cloruro de nitrobenzoilo y diaminas aromáticas.

15.

Para ello se puede hacer reaccionar un mol de la diamina con 2 moles de cloruro de nitrobenzoilo y después de la reducción se obtiene un componente simétrico de tetrazoación. Pero también se puede emplear, de preferencia, un componente de tetrazoación asimétrico, tal como se obtiene por acilación de 1 mol de una diamina con 1 mol de un cloruro de nitrobenzoilo o por acilación de una nitranilina con cloruro de nitrobenzoilo y reducción consecutiva.

20.

Componentes de diazoación apropiados son, por ejemplo:

25.

- N-(3-aminobenzoil)-1-naftilamina,
- ácido N-(4-aminobenzoil)-sulfanílico,
- ácido N-(3-metil-4-aminobenzoil)-2-naftilamin-4,8-disulfónico.

Componentes de tetrazoación apropiados, son por ejemplo:

30.

- ácido N,N'-bis-(3-aminobenzoil)-benzidin-2,2'-disulfónico,
- ácido 1-amino-3-(meta-aminobenzoilamino)-bencen-6-sulfónico,



24

3-8

- ácido 1-amino-3-(para-aminobenzoilamino)-bencen-6-sulfónico.

Pirazolonas apropiadas, son por ejemplo:

- 1-fenil-3-metil-5-pirazolona,

- ácido 1-fenil-3-metil-5-pirazon-4'-sulfónico,

5. - ácido 4'-sulfónico del éster etílico del ácido 1-fenil-5-pirazon-3-carboxílico,

- ácido 1-(3'-aminofenil)-5-pirazon-3-carboxílico,

- 1,1'-[difenilen-(4,4')]7-bis-(3-metil-5-pirazolona),

- 1,1'-[2,2'-disulfo-difenilen-(4,4')]7-bis-(3-metil-5-pirazolona)

10. - ácido 1,1'-[2,2'-disulfo-difenilen-(4,4')]7-bis-(5-pirazon-3-carboxílico).

Es digno de observarse que los colorantes que han de emplearse conforme a este invento se pueden decolorar a blanco puro y que la blancura producida por la decoloración no amarillea ni siquiera después de guardarse las fotografías durante mucho tiempo. Tal es incluso el caso cuando se emplean pirazolonas de estructura molecular grande, o sea, por ejemplo, las que están gravadas por un radical mayor unido en posición 1 al anillo pirazolónico. Los colorantes pirazolónicos de la composición indicada al principio se distinguen por tonalidades de color amarillo claro puros, permeabilidad sumamente buena a la luz de las longitudes de onda superiores a 500 milimicras y muy buena solidez frente a la acción de la luz.

15.

20.

25.

30.

A causa de su completa blanqueabilidad y de su pureza espectral, los colorantes que se emplean de acuerdo con este invento son especialmente aptos para fotos a contraluz. Tienen buena compatibilidad con la emulsión de bromuro de plata. Los representantes resistentes a la difusión, o sea en particular los originados de componentes de tetrazoación y/o bispirazolonas, se prefieren para el empleo en materiales de varias capas.



Muchos de los colorantes a que se refiere este invento se distinguen por una solidez a la luz sumamente buena; en los casos en que se requiere una solidez a la luz todavía mayor, se puede mejorar aún esta por tratamiento con agentes cesionarios de metal.

5.

Los colorantes que se emplean según este invento pueden utilizarse con una emulsión de haluro de plata en gelatina o en otro coloide; por ejemplo, se pueden incorporar también a gotitas de material cristaloides de alto punto de ebullición o igualmente en una capa colide especial sobrepuesta a la capa

10.

de haluro de plata; pueden ser resistentes a la difusión de por sí o llevarse a forma resistente a la difusión por medio de aditivos. Por otra parte, pueden estar también capacitados para la difusión, tal como resulta deseable para ciertos procedimientos de transferencia. Los colorantes de este invento pueden colarse en capas individuales, en materiales de varias capas o en emulsiones en paquete; pueden servir para la producción tanto de fotos por transparencia como de fotos a contraluz.

15.

20.

Se dan a continuación, en los puntos A a F, datos sobre la preparación de una serie de colorantes apropiados para el objeto en cuestión. En estos datos y en el ejemplo que los sigue, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están registradas en grados Celsius.

25.

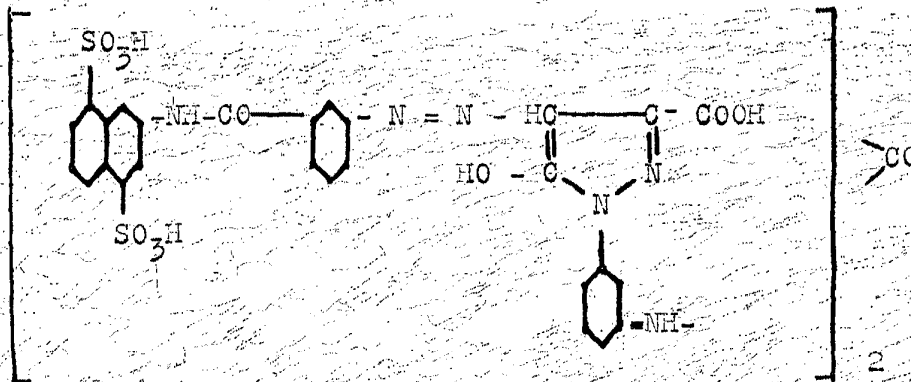
A. 422 partes de ácido N-(meta-aminobenzoyl)-2-naftilamin-4,8-disulfónico (obtenible por reducción del producto de acilación a base de ácido 2-naftilamin-4,8-disulfónico y cloruro de 3-nitrobenzoylo) se diazoan y se copulan en solución débilmente alcalina con 219 partes de ácido 1-(m-aminofenil)-5-pira-

30.



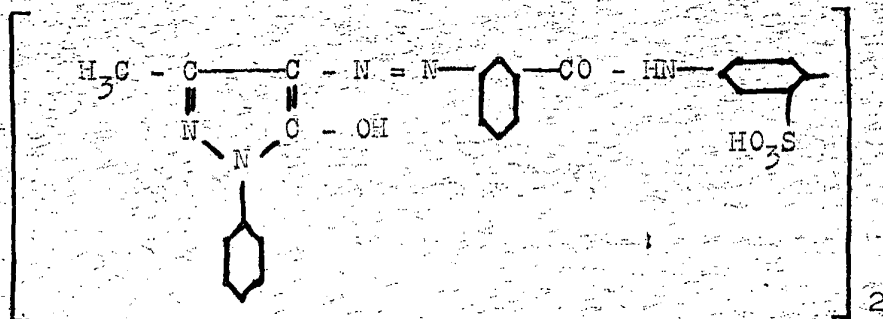
2560

zolon-3-carboxílico. Se aisla el colorante y se le trata a fondo con fosgeno en solución acuosa neutra amortiguada. El colorante obtenido, de la fórmula



5. tiene la gelatina de color amarillo puro. Está prácticamente casi exento de difusión, es compatible con la emulsión de bromuro de plata y blanquea en presencia de plata metálica.

10. B. 291 partes de ácido N,N'-bis-(meta-aminobenzoyl)-bencidín-2,2'-disulfónico (obtenible por reducción del producto de acilación de 1 mol de ácido bencidín-2,2'-disulfónico y 2 moles de cloruro de 3-nitrobenzoylo) se tetrazoan y se copulan en solución alcalina con 174 partes de 4-fenil-3-metil-5-pirazolona. El colorante obtenido, de color amarillo claro muy puro y de la fórmula



15. puede reunirse en solución acuosa fuertemente alcalina con solución acuosa de gelatina, neutralizarse luego y mezclarse con



266038

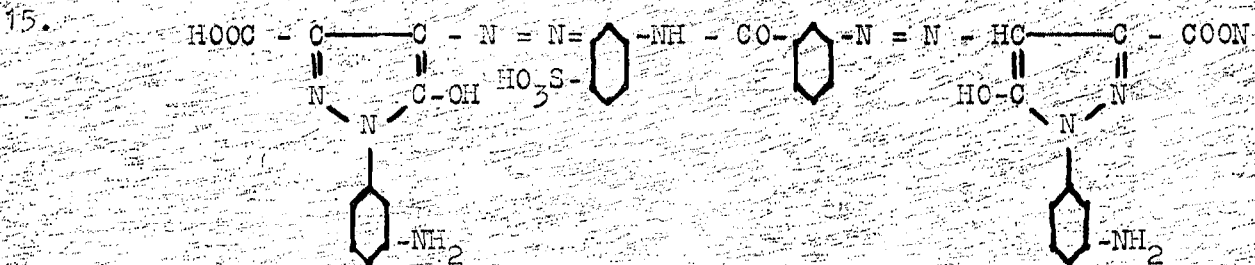
una emulsión de bromuro de plata en gelatina. Es resistente a la difusión y apto para emplear en coladas de capas múltiples.

C. Por copulación de 291 partes de ácido-N,N'-bis-(meta-aminobenzoil)-bencidin-2,2'-disulfónico con 219 partes de ácido

5. 1-(meta-aminofenil)-5-pirazolon-3-carboxílico y tratamiento a fondo con fosgeno, se obtiene un colorante amarillo, resistente a la difusión y que tiñe de color amarillo dorado.

D. 307 partes de ácido 1-amino-3-(meta-aminobenzoilamino)-bencen-6-sulfónico (preparado por acilación de 1 mol de ácido

10. 1,3-fenilendismin-4-sulfónico con 1 mol de cloruro de meta-nitrobenzoilo y reducción del producto obtenido) se tetrazoan y se copulan con 438 partes de ácido 1-(m-aminofenil)-5-pirazolon-3-carboxílico. El colorante amarillo obtenido, de la fórmula



es ampliamente resistente a la difusión y puede emplearse para coladas de capa múltiple que se han de tratar por el procedimiento del blanqueo del color argéntico. Por tratamiento con fosgeno se le puede transformar, sin cambio del matiz tintóreo, en un colorante completamente resistente a la difusión.

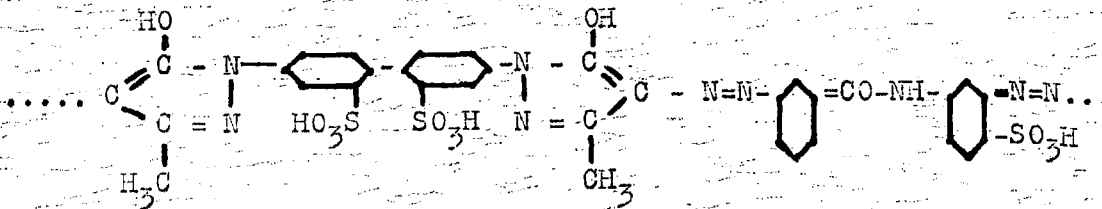
E. Una solución tetrazoica de 307 partes de ácido 1-amino-3-(meta-aminobenzoilamino)-bencen-6-sulfónico (1 mol) se instala en una solución neutra de 506 partes en peso de 1,1'-[2,2'-disulfodifenilén-(4,4')]7-bis-(3-metil-5-pirazolona) (1 mol) y

25. se mantiene el pH a 7 por edición simultánea de solución de



266038

carbonato sódico. El colorante poliazoico, que verosímilmente consta en esencia de unidades de la fórmula



se aísla en forma exenta de sal. Colorantes semejantes se pro-

ducen de los mismos materiales de partida en otras proporcio-
 nes, por ejemplo de 307 partes del componente de tetrazoación
 y 1012 partes del componente pirazolónico (relación molar, 1:2).

Todos estos colorantes son de tonalidad amarillo verdusca pura,
 idéntica en el espectro. La solubilidad de los colorantes en
 agua, y también la difusión, aumenta a medida que crece la

cantidad de pirazolona. Mientras el colorante poliazoico co-
 pulado en la relación molecular 1:2 es difícilmente soluble el
 colorante copulado en la relación molecular 1:1,3 (307 partes
 en peso de componente tetrazoico y 658 partes en peso de pira-
 zolona) es muy fácilmente soluble en agua y completamente re-

sistente a la difusión en gelatina. También el colorante
 copulado en la relación molecular 1:1,6 es resistente a la
 difusión. El colorante disazoico copulado en la relación mo-
 lecular 1:2 fácilmente soluble, se difunde, cuando se le cuele
 en concentración elevada con poca gelatina, sensiblemente más,

pero también este colorante es utilizable para coladas de va-
 rias capas en las densidades usuales de capa y en las densi-
 dades usuales de color. De preferencia se emplean coloran-

tes de la constitución indicada en los que la relación molecu-
 lar componente tetrazoico/componente pirazolónico se halla entre
 1:1 y 1:2, por ejemplo 1:1,2. Este colorante se distingue por

buena solubilidad, resistencia a la difusión, buenas propieda-

266038



des espectrales, compatibilidad con la emulsión de haluro de plata, blanqueabilidad perfecta y gran solidez a la luz.

F. Si el componente de tetrazoación empleado según E

5.

se reemplaza por 307 partes de ácido 1-amino-3-(para-aminobenzoilamino)-bencen-6-sulfónico y se copula con 675 partes del mismo componente pirazolónico, se obtiene un colorante de color amarillo dorado, de las mismas propiedades en todo lo demás. Si se reemplaza el componente de tetrazoación por la

10.

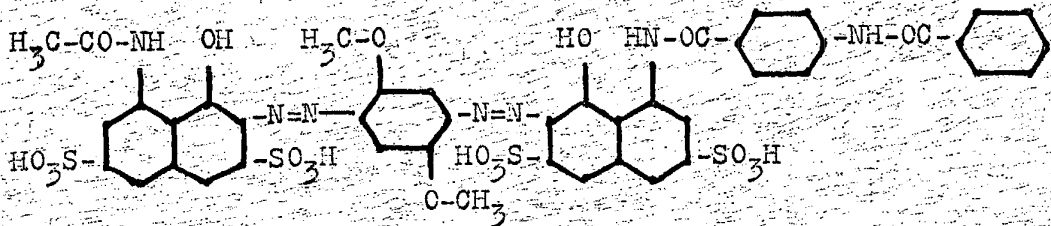
misma cantidad de ácido 1-amino-4-(para-aminobenzoilamino)-bencen-2-sulfónico (preparado por reducción del producto de condensación de ácido para-fenilendiaminsulfónico y cloruro de p-nitrobenzoilo), se obtiene un colorante de color amarillo anaranjado, dotado de las mismas propiedades.

E J E M P L O

15.

Sobre una película de acetato de celulosa se cuelean una sobre otra las siguientes capas en el orden indicado:

a) Una emulsión de bromuro de plata sensibilizada al rojo, con el colorante ciano de la fórmula

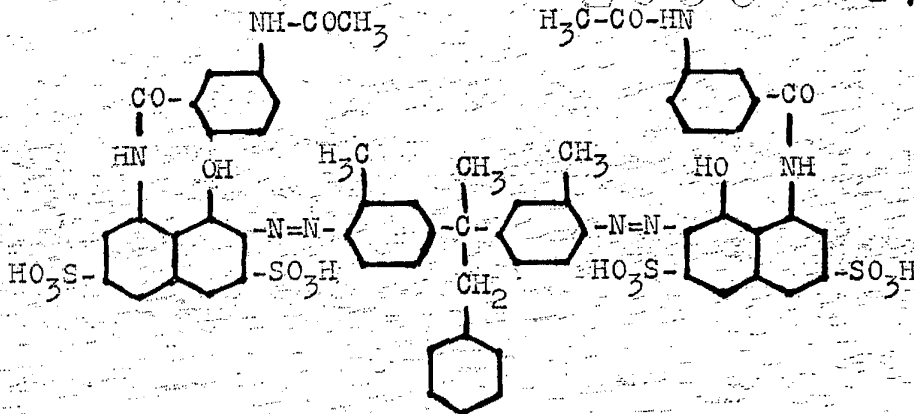


b) Una emulsión de bromuro de plata sensibilizada al verde, con el colorante púrpura de la fórmula

20.



25603-324 M



c) Una capa filtrante constituida por plata coloidal y colorante, en que se emplea como colorante el descrito antes en el punto F, obtenido por copulacion, en la relacion molecular 1:1,33 de ácido 1-amino-4-(para-aminobenzoilamino)-bencen-2-sulfónico y 1,1'-[2,2'-disulfo-difenilen-(4,4')]bis-(3-metil-5-pirazolona).

d) Una emulsion de bromuro de plata insensibilizada, que se tñe con el colorante descrito antes en el punto E, copulado en la relacion molecular 1:1,2.

10.

El material así producido se elabora según los métodos usuales del procedimiento del blanqueo del color argéntico. Posee sensibilidad suficiente en todas las capas cromáticas para las condiciones de luz usuales. Así pues, el material se expone, por ejemplo, bajo un original de copia en color, positivo,

15.

se revela en un revelador de metol-hidroquinona, se fija, y se blanquea en un baño blanqueador de color preparado a base de ácido clorhídrico, tiourea y fenacina. Después de la eliminación de la plata excedente en un baño de ferricianuro potásico y del tratamiento consecutivo en un baño fijador, se obtiene una foto en colores naturales.

20.



24

338

N O T A

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad suiza nº 3377/60 del 25 de Marzo de 1960.

- 1. Procedimiento de blanqueo del color argéntico para material fotográfico, caracterizado porque el material fotográfico contiene por lo menos un colorante de la fórmula



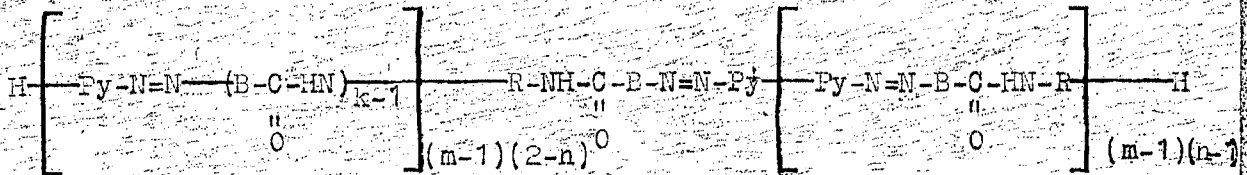
en la que

B significa un radical bencénico monocíclico, unido en posición meta e para al grupo -CO- y al grupo -N=N,

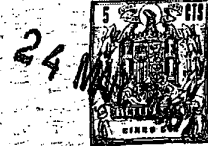
R significa un radical aromático y

Py significa un radical 5-pirazolónico unido en posición 4 al grupo azo.

- 2. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque el material fotográfico contiene por lo menos un colorante de la fórmula



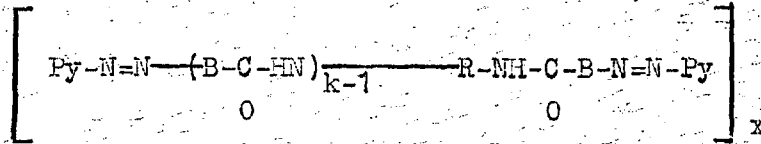
en la que B, R y Py tienen el significado indicado antes, mientras que k, m y n significan cada uno un número entero por va-



266038

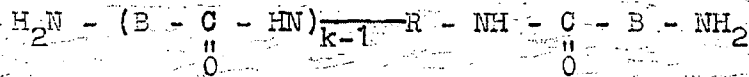
en la que B, R y Py tienen el significado indicado antes.

7. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque el material fotográfico contiene por lo menos un colorante de la fórmula



5. en la que B, R y Py tienen el significado indicado antes, mientras x significa un número entero por valor de 2 cuando menos.

8. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque el material fotográfico contiene por lo menos un colorante obtenido por copulación de una tiamina tetrazoada de la fórmula



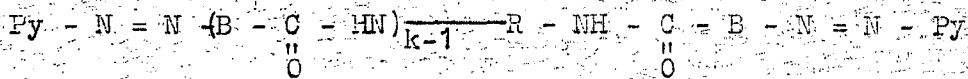
en la que B, R y k tienen el significado indicado antes, con una bis-pirazolona doblemente copulable.

9. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 3, caracterizado porque el material fotográfico contiene por lo menos un colorante obtenido en la forma indicada en la reivindicación 8, por copulación del compuesto tetrazoico con la bis-pirazolona en una proporción molecular entre 1:1 y 1:2.

10. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque el material fotográfico contiene por lo menos un colorante obtenido, por ligadura a los grupos amino, de preferencia mediante fosgeno, de un colorante de la fórmula

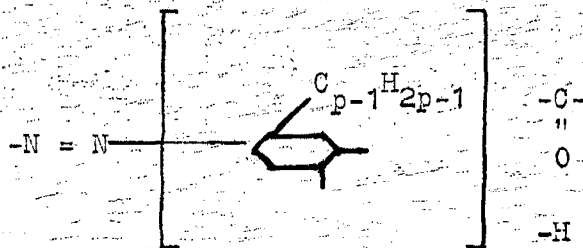


266038



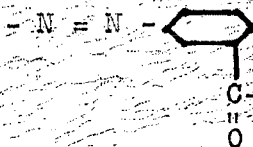
en la que B, R, Py y k tienen el significado indicado antes, mientras los dos radicales pirazolónicos contienen un grupo H_2N .

5. 11. Procedimiento en conformidad con lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el material fotográfico los colorantes de la composición indicada los radicales $-\text{N} = \text{N} - \text{B} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}$ corresponden a la fórmula



en la que p significa un número entero por valor de 2 a lo sumo.

10. 12. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 11, caracterizado porque los radicales $-\text{N} = \text{N} - \text{B} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}$ corresponden a la fórmula



13. Procedimiento de blanqueo del color argéntico para material fotográfico.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria que conste de veinte hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 24 de Marzo de 1961
GIBA SOCIÉTÉ ANONYME
p. a.

JANME IBERN MIRALLES

P.P.