

PATENTE DE INVENCION

277759

28 MA



Memoria Descriptiva

sobre:

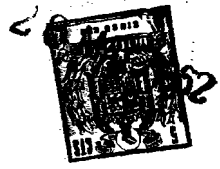
"Procedimiento de producción de un compuesto monómero formador de color"

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, entidad norteamericana, residente en Wilmington 98, Delaware, EE.UU. de A.

277759

Esta invención se relaciona con fotografías en color y más particularmente con nuevos productos intermedios colorantes monómeros y copolímeros útiles para emulsiones y elementos fotográficos en color.

5. Se conocen varios formadores de color polí-



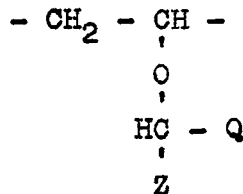
277759

meros en los cuales los grupos formadores de color están fijados a copolímeros preformados de anhídridos maleicos mediante un enlace amido. Sin embargo, como la estructura polímera de estos formadores de color ha sido fijada ya, no pueden variarse fácilmente las propiedades físicas de los polímeros.

5.

En un aspecto la presente invención comprende copolímeros de adición que contienen unidades estructurales recurrentes de un derivado del ácido maleico y también unidades estructurales recurrentes de la fórmula:

10.



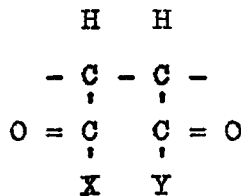
15.

en la que Z es hidrógeno o metilo y Q es un radical que contiene un núcleo formador de color.

20.

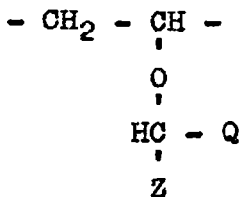
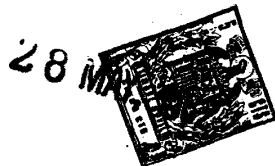
Más particularmente, la invención comprende como copolímeros de adición que contienen unidades estructurales recurrentes, un derivado del ácido maleico de fórmula

25.

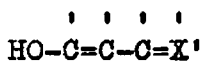


30.

y un éter vinilo formador de color de fórmula:



5. en la que los enlaces libres de cada tipo de unidad es tán ligados entre sí formando una cadena lineal, y en las que X es -OM, -OR, -NH₂, -NHR, -NR₂ ó -NRR', e Y es -OM, -OR'', -NH₂, -NHR, -NR₂ ó -NRR', siendo R y R' hidrógenos o grupos alquilos de 1 a 8 átomos de carbono, R'' un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbona y M un átomo metálico alcalino (por ejemplo, sodio o potasio) o un grupo amónico o amónico sustituido (por ejemplo, tetrametil o tetraetil amonio, trietilamina o trietanol amina) o bien X e Y forman conjuntamente un solo átomo de oxígeno divalente o un grupo imido -NH-, Z es hidrógeno o metilo y Q es un radical que contiene un núcleo formador de color que tiene preferiblemente como grupo activo formador de color una estructura de la fórmula (en la forma enol):
- 10.
- 15.
- 20.



en la que =X' es =CH, =CCl, =CBr, =CSO₃H ó =N.

25. Los compuestos que contienen el grupo activo formador de color incluyen compuestos fenólicos y naf-tólicos con hidrógeno o grupos sustituibles, por ejemplo halógeno, carboxilo y ácido sulfónico para respecto al hidroxilo, y compuestos metilénicos activos tales como acilacetarilidas, aroilacetarilidas, cianoace
- 30.



277759

- tilos, pirazolonas, indazolonas, antranilonas y otros compuestos activos heterocíclicos que contienen metileno. Estos son los preferidos formadores de color y producen tras su revelado oxidante de acoplamiento o formación de color con un agente revelador amino aromático primario, por ejemplo una p-fenilenediamina o un p-aminofenol, colorantes de quinoneimina, azometina y azo. Los formadores de color son del tipo sustractivo, es decir ciano, magenta y amarillo. Las imágenes de colorantes formadas tienen excelentes color, estabilidad y definición.

En una versión preferida de esta invención, se prepara un monómero de éter vinilo formador de color de fórmula



- siendo Q y Z como quedan definidos anteriormente, condensando un éter omega-amino- alquil vinilo y un compuesto dotado de un grupo activo formador de color, Q, para dar un producto conteniendo un enlace carbonamida o sulfonamida. El resultante monómero vinilo formador de color se copolimeriza con un derivado del ácido maleico del tipo anteriormente descrito, por ejemplo anhídrido maleico, o un éster maleico, semi-éster, amida o semi-amida, formando un copolímero dotado de grupos derivados del derivado del ácido maleico y grupos derivados del éter vinilo.

- Los compuestos copolímeros formadores de color tienen preferiblemente un peso equivalente de 200



277759

- a 2.000. "Peso equivalente" se define en esta invención como el número de gramos de polímero seco formador de color que contiene 1 peso gramomolecular del número activo formador de color, núcleo o grupo de acoplamiento, por ejemplo metileno reactivo. Debido en parte al bajo peso equivalente de los compuestos formadores de color, pueden prepararse elementos fotográficos provistos de delgadas capas de emulsión. Un método de determinación del peso equivalente a partir de análisis espectral ultravioleta de soluciones copolímeras conteniendo formadores de color, es como sigue:
5. 1) Se pesa una muestra de 0,4 a 0,6 g. en una balanza analítica y se anota el peso hasta una aproximación de 0,0001.
 10. 2) Se enjuaga cuantitativamente en un matraz volumétrico de un litro con alcohol.
 15. 3) Se añaden 40 ml. de hidróxido sódico al 5 % y se calienta con agitación ocasional hasta que se disuelve el sólido.
 20. 4) Se enfría a 20°C. y se diluye a un litro con agua destilada a 20°C.
 25. 5) Se añaden una cantidad alícuota de 10 ml. en un matraz volumétrico de 200 ml. y se diluye con hidróxido 0,1 N sódico a 20°C.
 30. 6) Se obtiene inmediatamente la densidad óptica de la solución contra agua destilada al máximo de absorción próximo a 353 m μ para ciano, 330 m μ para amarillo y 260 m μ para magenta, usando una célula de sílice de 1 cm. y un espectrofotómetro corriente.
 - 7) Se calcula el peso equivalente a partir



27709

de la siguiente fórmula:

$$\text{Peso equivalente} = \frac{\text{Peso de la muestra en gramos} \times \xi}{D_{\text{máx.}} \times 20}$$

5. donde ξ es el coeficiente de extinción molar del núcleo formador de color o monómero de éter vinilo. El coeficiente ξ se define en Glasstone, "Textbook of Physical Chemistry", segunda edición, D. Van Nostrand Co., Inc., Nueva York, 1946, p. 581.
10. Los formadores copolímeros de color de esta invención pueden prepararse poseyendo una amplia gama de propiedades hidrofílicas a hidrofóbicas mediante la adecuada selección del derivado del ácido maleico. A modo de ilustración, la copolimerización del éter vinilo con anhídrido maleico da lugar a un compuesto copolímero extremadamente hidrofílico que es muy compatible con los agentes aglutinantes corrientes de haluros de plata coloidales hidrofílicos, por ejemplo la gelatina. Aunque el copolímero de anhídrido maleico posee una buena resistencia a la migración en elementos fotográficos, la mayoría de los copolímeros hidrofóbicos ofrecen en general una mayor resistencia a la migración. El último tipo de copolímeros puede prepararse sustituyendo parte o la totalidad del anhídrido maleico por un derivado por lo menos del anhídrido maleico que sea más hidrofóbico, por ejemplo, un éster, amida, semi-éster o semi-amida maleicos. Como variante, el copolímero puede prepararse con anhídrido maleico y hacerse más hidrofóbico mediante la subsiguiente reacción del mismo con una amina por lo menos, por ejemplo,
- 25.
- 30.



277759

butilamina, exilamina, octilamina, dietilamina, di-N-butilamina, N-etilexilamina, o alcohol, por ejemplo, n-butanol, n-exanol, n-octanol, isopropanol ó 2-etil exanol.

5. En la preparación de elementos fotográficos de películas en color con capas múltiples, los compuestos copolímeros formadores de color de esta invención se mezclan con una solución acuosa de un coloide permeable al agua de elevado peso molecular dotado de propiedades coloidales protectoras. El coloide, que puede ser del tipo natural o sintético, actúa como agente aglutinante de los granos de haluro de plata presentes en la emulsión fotográfica. La gelatina ha sido tradicionalmente el material coloidal preferiblemente empleado en las emulsiones fotográficas. Otros coloides hidrofílicos que pueden emplearse en lugar de la totalidad o parte de la gelatina en la fabricación de elementos fotográficos incluyen el agar-agar, ácidos poliglicurónicos, zeína, colodión, derivados celulósicos solubles en agua tales como el acetato de celulosa sustancialmente hidrolizado, ésteres celulósicos de ácidos monocarboxílicos hidróxidos, por ejemplo el ácido láctico o glicólico, sales metálicas alcalinas de ésteres celulósicos de ácidos dicarboxílicos, tales como el ácido ftálico, alcohol polivinílico, acetato polivinílico parcialmente hidrolizado e interpolímeros de los mismos con materiales insaturados tales como estireno, ácido maleico, etc., acetales polivinílicos solubles en agua y otras resinas sintéticas o naturales hidrofílicas y compuestos polímeros. Coloides hidrofílicos
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

28 MAY 1954

277759

- adecuados de los citados tipos se describen en las Patentes estadounidenses núms. 2.110.491; 2.211.323; 2.276.322; 2.276.323 y 2.286.215. Más recientemente se han empleado unos materiales que se describen en
5. nuestras patentes estadounidenses núms. 2.397.866; 2.534.326; 2.534.707; 2.538.257; 2.752.246; 2.777.872; 2.828.204; 2.828.205; 2.829.053; 2.830.972; 2.833.650; 2.834.758 y 2.846.417.
10. Por lo menos una emulsión copolímera conteniendo formador de color puede aplicarse como revestimiento sobre un adecuado soporte compuesto por ejemplo de un derivado celulósico hidrofóbico, por ejemplo acetato de celulosa, triacetato de celulosa, propionato de celulosa, butirato de celulosa, acetato-butirato de
15. celulosa, etc., o un superpolímero tal como nylon, cloruro de polivinilo, un poliéster (por ejemplo tereftalato de polietileno) o un policarbonato. El soporte puede dotarse de una capa fijadora, como es conocido en el arte, para mejorar la fijación entre el soporte
20. y la primera capa de emulsión o una capa intermedia.
- Pueden hallarse presentes en la totalidad de las capas de los elementos, incluyendo el soporte, ingredientes inertes, por ejemplo pigmentos, plata coloidal, látex polímero, agentes deslustradores, etc. El
25. elemento puede contener también otros coadyuvantes conocidos en el arte, por ejemplo sensibilizadores químicos, ópticos, auxiliares revestidores, antihalos, tintes o pigmentos no formadores de halo y/o agentes abri-llantadores no migratorios.
30. Los formadores de color de esta invención

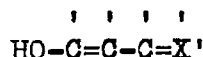
28 MAY.



277759

pueden prepararse a partir de una amplia variedad de compuestos que contengan núcleos formadores de color y posean como grupo acoplador activo una estructura representada por la fórmula

5.



Los grupos adecuados formadores de color incluyen:

1) Ciano.

- Derivados del ácido 1-hidroxi-2-naftoico
10. expuestos en los ejemplos que seguidamente se ofrecen, derivados alquil, sulfo y halógeno-sustituídos del ácido 1-hidroxi-2-naftoico, fenoles y fenoles sustituídos. Los ésteres fenólicos del ácido salicílico y ácidos salicílicos sustituídos son convenientes materiales iniciales análogos al fenil-1-hidroxi-2-naftoato del Procedimiento A (abajo).
- 15.

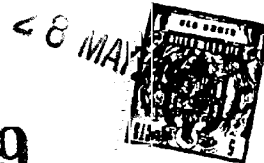
2) Magenta.

- 3-alquil y 3-acilamino-1-fenil pirazalonas, en las que el grupo 1-fenilo es insustituído o
20. sustituído por alquilo, halógeno, nitro, sulfo, etc; derivados cianoacetilos de compuestos fenilos, naftilos o heterocíclicos sustituídos e insustituídos.

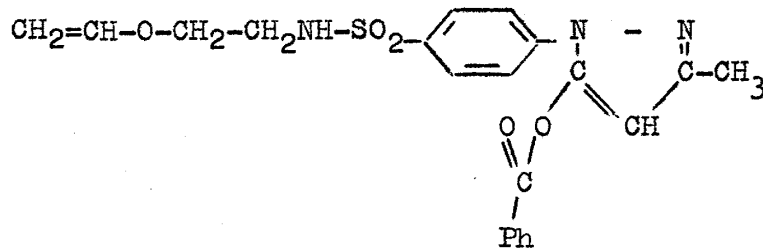
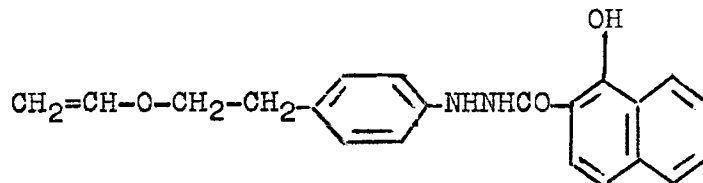
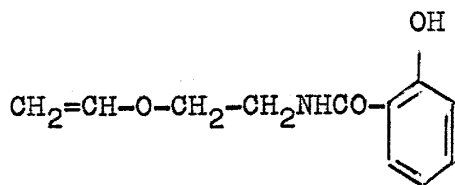
3) Amarillo.

- Benzoilacetanilidas, insustituídas o adecuadamente sustituídas en cualquier anillo aromático;
25. acilacetanilidas alifáticas; beta-dicetonas alifáticas, aromáticas y aromáticas sustituídas.

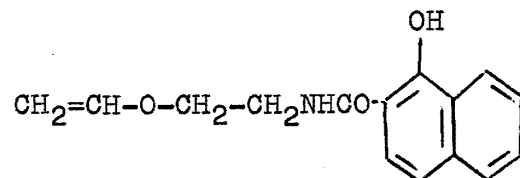
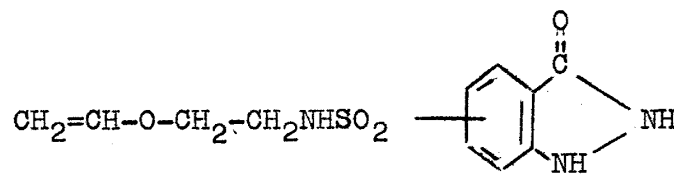
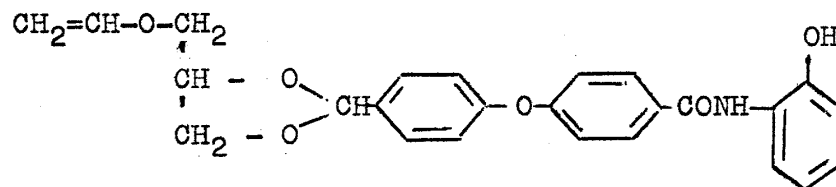
- Ejemplos de acopladores de color de éter vinilo para su copolimerización con derivados del ácido maleico de acuerdo con esta invención, son:
- 30.



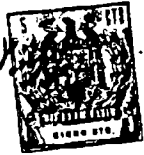
277759



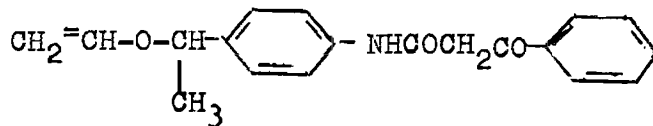
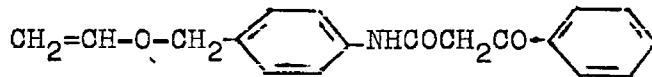
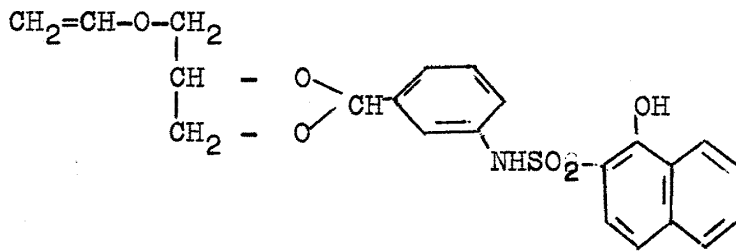
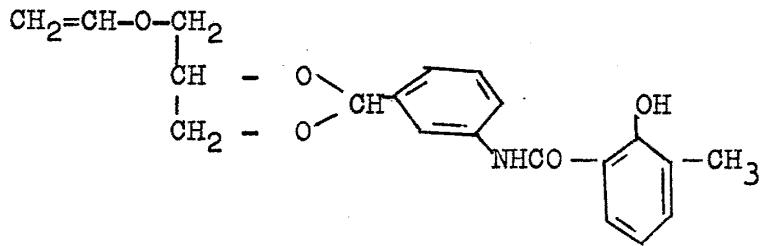
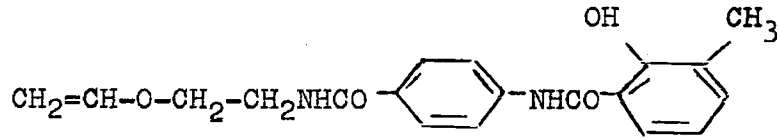
(Ph denota fenilo)



28 MAY

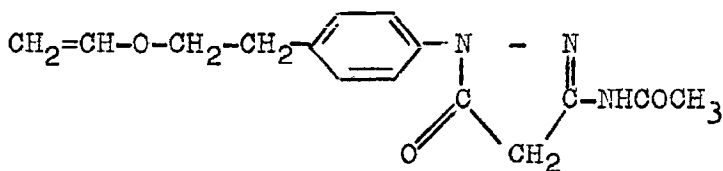
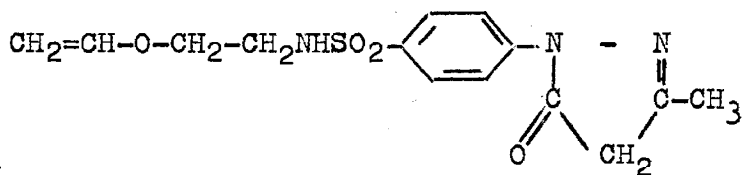
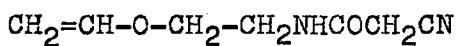
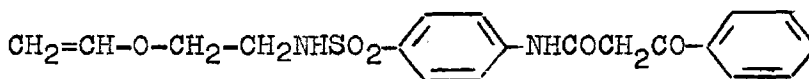
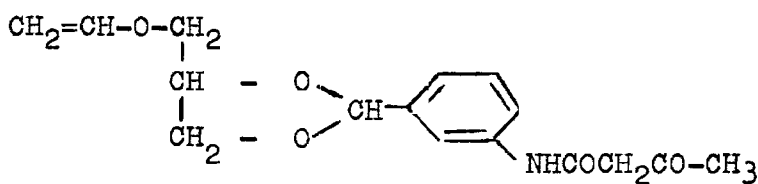
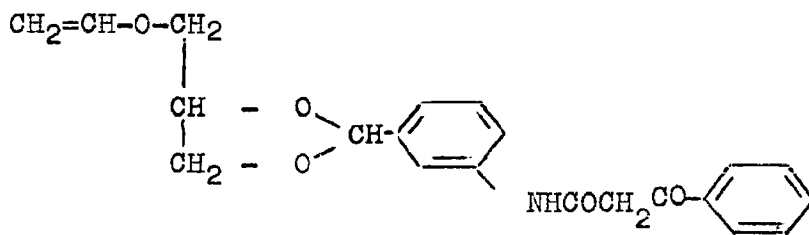


277759

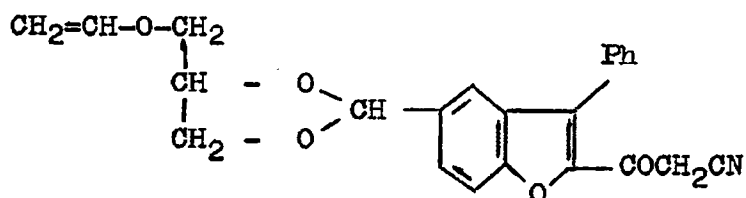
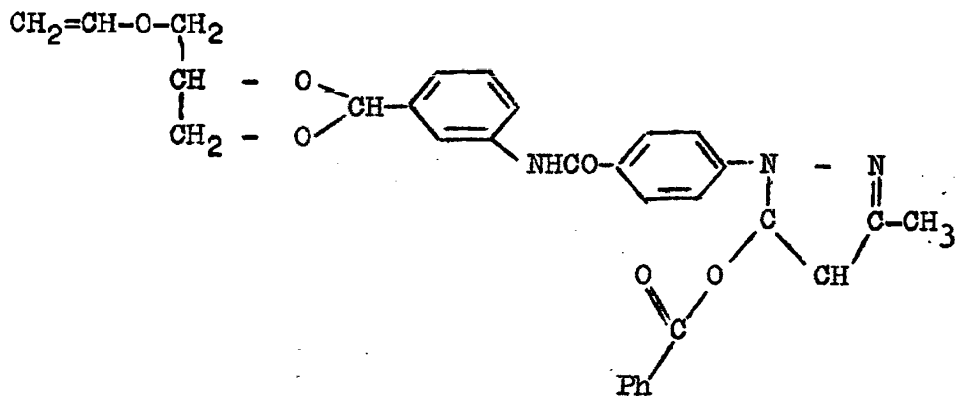
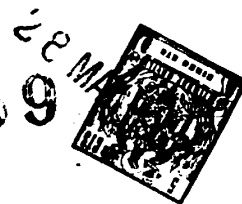




277759



277759



- Cualquiera de los compuestos formadores de color anteriormente enumerados son útiles para la formación de copolímeros formadores de color con monómeros derivados del ácido maleico. El éter 2-aminoetil vinilo es un compuesto particularmente preferido para su empleo en la preparación del monómero formador de color, pero pueden emplearse otras aminas, por ejemplo,
5. el p-aminofenilvinil éter, p-aminobencilvinil éter y 2-(p-aminofenil)etil vinil éter, y p-aminobencil metil carbinol vinilado. Con las aminas aromáticas menos bá-
- 10.

28 MAY



7759

sicas, se requieren superiores temperaturas para efectuar la condensación entre el compuesto que contiene el grupo formador de color y las aminas que contienen éter vinilo, con relación a las aminas alifáticas. Otros éteres vinilos útiles incluyen los éteres de gliceril vinilo, que permiten la formación de acetal con formadores de color que contienen una función aldehído.

- 5.
- Los copolímeros formadores de color preparados a partir de monómeros de éter vinilo formadores de color y derivados del ácido maleico son útiles en capas de emulsión de haluro de plata coloidal permeable al agua de elementos fotográficos en color. Debido a su bajo peso equivalente, son particularmente útiles en elementos fotográficos en color de capas múltiples de emulsión delgadas, y por consiguiente proporcionan una elevada resolución y definición de imagen. Los formadores de color copolímeros contribuyen también a la delgadez de las capas sirviendo de aglutinante de los granos de haluro de plata en la capa de emulsión sensible a la luz, puesto que por lo menos una porción del aglutinante coloidal permeable al agua, natural o sintético, puede ser sustituida por los compuestos copolímeros de esta invención sin afectar adversamente a las propiedades del elemento fotográfico. Además de sus usos fotográficos, los copolímeros son útiles como productos intermedios para la preparación de colorantes azo.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Los formadores de color copolímeros tienen la ventaja de que pueden usarse una amplia variedad de grupos formadores de color para producir una gran variedad de propiedades, por ejemplo, absorción espectral, esta-

30.

28 MAY



277759

- bilidad del colorante que se genera cuando se revelan imágenes latentes en haluro de plata en la solución reveladora en color alcalina, etc. Otra ventaja de los compuestos copolímeros es la de ser compatibles con un
5. gran número de coloides permeables al agua usados en emulsiones fotográficas. Otra ventaja es la de poderse controlar las propiedades físicas, por ejemplo carácter hidrofílico e hidrofóbico, alterando el particular derivado del ácido maleico utilizado. Otra ventaja más es
10. la de que los copolímeros son esencialmente no difusivos y no migratorios en baños acuosos reveladores, fijadores, blanqueadores y lavadores. Otra ventaja más es la de que los copolímeros dan un excelente rendimiento en las emulsiones concentradas requeridas por los modernos métodos de revestimiento de elevada velocidad.
- 15.

Se ilustrará adicionalmente la invención mediante los siguientes procedimientos y ejemplos, que no limitan a la misma.

Procedimiento A

20. 1-hidroxi-N-(beta-viniloxietil)-2-naftamida.

- Se reflujo durante 4 horas una solución de 132 g. (0,50 molécula-gramo) de finil-1-hidroxi-2-naftoato y 43,5 g. (0,50 molécula-gramo) de 2-aminoetil vinil éter en 660 ml. de alcohol absoluto, enfriándose
25. luego a 0°C. en un baño de sal helada y casi solidificándose el contenido del matraz, con formación de cristales. Los cristales fueron filtrados, lavados con alcohol y secados con aire, quedando 59 g. (46% de la producción teórica) de agujas color crema y algodonosas,
30. con punto de fusión de 118,5 a 119,5°. El material fué

28 MAY.



277759

cristalizado primeramente a partir de 300 ml. de metanol y luego de benceno, a un punto de fusión constante de 120,5 a 121,0°.

5. Análisis calculado para $C_{15}H_{15}NO_3$: C, 70,02; H, 5,88; N, 5,94. Observado: C, 69,78; H, 5,81; N, 5,51.

Procedimiento B

p-(alfa-benzoilacetamido)-N-(B-viniloxietil)bencenosulfonamida.

10. A una solución de 72 g. de carbonato sódico monohidrato y 48 g. de 2-aminoetil vinil éter en 845 ml. de agua a 10°C., se añadió una solución caliente (60°C.) de 169 g. de cloruro de p-(alfa-benzoilacetamido)bencenosulfonilo en 845 ml. de acetonitrilo. La resultante mezcla se agitó durante 90 minutos y se vertió luego sobre una mezcla de 2.000 g. de hielo y 500 ml. de agua.
15. Una vez fundido el hielo, se recogió el producto crudo por filtración y se secó. Se purificó por recristalización a partir de metanol con ayuda de carbono decolorante y se secó dando 142 g. de un polvo crema-blanco, con
20. punto de fusión de 116-117°C.

Análisis calculado para $C_{19}H_{20}N_2O_5S$:

C, 58,74%; H, 5,19%; N, 7,21%; S, 8,20%

Observado: C, 58,57%; H, 5,28%; N, 7,36%; S, 8,26%

Procedimiento C

25. 1-(p-clorosulfonilfenil)-3-metil-5-benzoxipirazola.

Para proteger el grupo metileno activo del anillo de pirazolona, se trató pirazolona sulfofenilmetilica con cloruro de benzoilo en solución acuosa de carbonato potásico.

30. En un matraz de 5 litros de capacidad, con



277759

- cuello de anilla y equipado con un agitador de ancla accionado a motor, se cargaron sucesivamente 1.000 cm³. de agua, 254 g. (1 molécula-gramo) de 1-(4-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolona, 60 g. (1 molécula-gramo) de hidróxido potásico y 138 g. (1 molécula-gramo) de carbonato potásico anhidro. Luego se añadió hielo (aproximadamente 800 g.) para enfriar la solución a 5°C., introduciéndose cloruro de benzoilo (155 g., 1,1 moléculas-gramo) desde un embudo cuentagotas durante una hora, añadiéndose se hielo cuando fué necesario para mantener la temperatura por debajo de 10°C. Luego se continuó la agitación durante 14 horas, subiendo la temperatura a 25°C. La masa cremosa espesa se trató con 50 g. de cloruro potásico, se agitó durante 30 minutos y se filtró. Los cristales recogidos fueron lavados con una solución de cloruro potásico al 3% y recristalizados con agua (400 cm³). Durante la recristalización se acidificó la mezcla con ácido acético (1,0 cm³.) y la temperatura máxima alcanzada fué de 60°C. Los cristales lavados con agua fueron finalmente enjuagados con acetona y, después de secarse a la temperatura ambiente, se colocaron en un horno al vacío a 70°C. durante 24 horas. Se obtuvo una producción del 69,5% de 1-(p-potasio sulfofenilo)-3-metil-5-benzoxipirazola. Una muestra analizada después de secarse durante 48 horas a 25°C en el desecador al vacío, mostró los siguientes valores:

Análisis calculado para C₁₇H₁₃N₂O₅SK.H₂O:

S, 7,7; C, 49,2; H, 3,6

Observado: S, 7,25; C, 48,9; H, 4,1

30. Se trató la benzoxipirazola con pentacloruro de fósforo

28



277759

- en oxícloruro de fósforo como disolvente a baja temperatura para producir el correspondiente cloruro de sulfonilo, requiriéndose la baja temperatura para evitar el hendimiento del benzoato. En un matraz de 3 cuellos
5. y de un litro de capacidad, sumergido en un baño de hielo y equipado con un agitador sellado con mercurio, termómetro y un tapón de vidrio, se cargaron 220 g. (1,05 moléculas-gramo) de pentacloruro de fósforo y 250 cm³. de oxícloruro de fósforo. Una vez enfriada la mezcla a
10. 0°C., se añadió la benzoxipirazola anteriormente preparada (396 g., 1,0 molécula-gramo) con agitación a una velocidad tal que la temperatura no ascendiese por encima de 10°C. (aproximadamente de 4 a 5 minutos). Se retiró el baño refrigerante al cabo de 2 horas y se prolongó la agitación, ascendiendo la temperatura a 20-25°C.
15. (3 horas). La mezcla blanca y flúida obtenida fué descompuesta luego vertiéndola cuidadosamente sobre 3.000 g. de hielo triturado con buena agitación, enjuagándose el matraz con 20 cm³. de cloruro de metileno. Después
20. de agitar durante 1 hora aproximadamente, solidificó el aceite separado formando el cloruro de sulfonilo cristalino y blanco que se lavó con agua por decantación, se filtró y prensó sobre una placa de arcilla hasta secarse. Se disolvió el producto en 1.500 cm³. de cloruro
25. de metileno, se separó del agua y se secó la solución sobre sulfato magnésico. Se concentró la solución filtrada sobre el baño de vapor de agua a unos 500 cm³. y luego se apartó en una estancia fría para que cristalizase. Se obtuvieron 260 g. de producto que fundió a
30. 149-150°C. y al concentrarse los licores madres se ob-

28 MAY 1954

27779

tuvieron 38 g. adicionales, con punto de fusión de 144-148°C. (producción total, 79%). Al recrystalizarse con cloruro de metileno seco, el punto de fusión subió a 151.152°C.

5. Análisis calculado para $C_{17}H_{13}O_4N_2SCl$:
C, 54,2; H, 3,45; S, 8,48; Cl, 9,16
Observado: C, 54,7 ; H, 3,61; S, 8,37; Cl, 9,14

Ejemplo I

- En un matraz de 12 litros se cargaron 257 g (1,0 molécula-gramo) del monómero recrystalizado preparado según se describe en el Procedimiento A, 1-hidrox-N-(beta-viniloxietil)2-naftamida, y 98 g. (1,0 molécula-gramo) de anhídrido maleico (grado reactivo) y 3.000 ml. de benceno (reactivo analítico, libre de tiofeno). Se puso la carga en reflujo, se mantuvo así con agitación durante 5 minutos y se enfrió. Al cesar el reflujo, se añadieron 4,0 g. de azobis(isobutironitrilo) y volvió a aplicarse calor para poner la carga al reflujo, en cuyo estado se agitó durante 45 minutos. La opacidad causada por el depósito del copolímero, apareció al cabo de algunos minutos y al final del período de 45 minutos se obtuvo una pasta cremosa amarilla. Esta pasta fué enfriada a 60°C., filtrada en un embudo Buchner de 8 pulgadas, succionada en una pasta blanda y lavada sobre el embudo con 300 ml. de cloruro de metileno, que se había empleado para enjuagar el matraz de la reacción. La masa húmeda del filtro fué mezclada dos veces con porciones de 1.500 ml. de cloruro de metileno, se filtró y se lavó la masa con porciones de 200 ml. de cloruro de metileno después de cada mezcla citada. La
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



277759

- masa recibió un lavado final de 200 ml. con cloruro de metileno, se succionó firmemente, se esparció sobre una bandeja y se secó al aire con un peso constante. Durante el período inicial de secado se rompieron terrones
5. con una espátula. La producción fué de 288 g. (82% de la producción teórica) de un polvo blanco que era el copolímero del anhídrido maleico y el monómero formador de color preparado en el Procedimiento A. Mediante análisis de absorción ultravioleta, el polímero resultó tener un peso equivalente de 380, que corresponde a un copolímero 1:1.
- 10.

Ejemplo II

- A una solución de 14 g. del copolímero formador de color preparado en el Ejemplo I, disueltos en
15. 200 ml. de acetona seca, se añadieron 8 g. de n-butilamina. Se refluó la mezcla durante 3 horas sobre un baño de vapor de agua y, después de refrigerarse se vertió sobre una mezcla de 250 g. de hielo y 100 ml. de ClH. Se filtró el precipitado después de reposar durante
20. 1 hora, se lavó con agua para separar los iones cloruro y se secó al aire durante la noche. La producción fué de 13 g. del copolímero 1:1 de 1-hidroxi-N-(beta-viniloxietil)-2-naftamida y ácido N-(n-butil)maleámico, determinándose el peso equivalente en 473.
25. De manera similar, se refluieron durante hora y media 14,2 g. (0,04 molécula-gramo) del copolímero formador de color preparado en el Ejemplo I, disueltos en 200 ml. de acetona seca, y 3,7 g. (0,05 molécula-gramo) de dietilamina. Después de enfriar, se vertió la
30. mezcla sobre una mezcla de 250 g. de hielo y 100 ml. de



77759

ClH concentrado. El precipitado que se formó fué filtrado, lavado con agua y secado con aire durante la noche, produciendo 11 g. (64% de lo teórico) de un copolímero 1:1 de 1-hidroxi-N-(beta-viniloxietil)-2-naftamida y ácido N,N-(dietil)maleámico. El peso equivalente se determinó en 424.

- 5.
- El mismo copolímero de anhídrido maleico fué puesto en reacción con otras aminas y alcoholes diversos en forma similar para producir sus correspondientes semi-amidas y semi-ésteres. Así, reaccionando 0,04 molécula-gramo del copolímero de anhídrido maleico con 0,04 molécula-gramo de n-octilamina, la amina convirtió al anhídrido en la correspondiente semi-amida, dando una producción de 17,5 g (90,5% de lo teórico), con un peso equivalente determinado en 495. Análogamente, se puso en reacción exilamina en cantidad molar similar para dar una producción de 17 g. (93% de lo teórico), de la correspondiente semi-amida con un peso equivalente determinado en 523.

- 10.
- 15.
20. Se preparó un semi-éster mediante una reacción similar con n-butanol. La mezcla de la reacción consistía en 14,4 g. del copolímero formador de color preparado en el Ejemplo I en 200 ml. de acetona seca, 8 g. de n-butanol y 5 gotas de SO_4H_2 concentrado. Se obtuvo una producción de 15 g. (86% de lo teórico) del semi-éster, teniendo un peso equivalente de 405.

- 25.
30. En una reacción similar, se enlazó transversalmente de modo parcial el copolímero del anhídrido maleico mediante reacción con etilenodiamina. Se refluyó con 0,5 g. de etilenodiamina una solución de 13 g.

28 MAY.



277759

del copolímero de anhídrido maleico en acetona, precipitando un sólido. Se filtró el precipitado, se lavó y se secó, obteniéndose 13 g. del copolímero enlazado transversalmente, que era sólo parcialmente soluble en

5. una mezcla de álcali-alcohol. Usando una cantidad menor de etilenodiamina en la mezcla de la reacción, se obtuvo un copolímero más soluble pero menos enlazado transversalmente.

Las diversas preparaciones descritas en este ejemplo ilustran el control que puede ejercerse sobre las propiedades físicas del copolímero formador de color. El copolímero de anhídrido maleico es muy hidrofílico pero puede modificarse para dar cualquier grado deseado de carácter hidrofóbico mediante las reacciones del tipo anteriormente descrito.

15.

Ejemplo III

Se reflujo durante 5 minutos para expulsar el oxígeno, una solución de 11,5 g. del monómero formador de color preparado según se describe en el Procedimiento B, p-(alfa-benzoilacetamido)-N-(beta-viniloxietil)-bencenosulfonamida, en 20 ml. de propionato de etilo y 20 ml. de benceno. A la solución se añadieron 2,9 g. de anhídrido maleico y 0,1 g. de azo-bis(isobutironitrilo). Después de 30 minutos adicionales de reflujo, precipitaron 12 g. de un sólido. El precipitado fué retirado del matraz de reacción por filtración y se mezcló con éter, volviéndose a filtrar luego. El producto era un copolímero de anhídrido maleico y del anterior formador de color amarillo, útil para emulsiones fotográficas en color.

20.

25.

30.



277759

Ejemplo IV

- Se mantuvo a 90-95°C. bajo una corriente de nitrógeno durante 5 minutos para expulsar el oxígeno, una solución de 11,6 g. de p-(alfa-benzoilacetamido)-
5. N-(beta-viniloxietil)bencenosulfonamida preparada como se describe en el Procedimiento B en 30 ml. de dietilmaleato. Se añadió 0,1 g. de azo-bis(isobutironitrilo) y se mantuvo la resultante solución otros 16 minutos a 90-95°C bajo nitrógeno. Después de enfriar a la temperatura ambiente, se aisló el polímero vertiendo la solución viscosa en éter en un mezclador a elevada velocidad. Se obtuvieron 11,8 g. de un polvo blanco, un copolímero formador de color de p-(alfa-benzoilacetamido)-
10. N-(beta-viniloxietil)-benceno sulfonamida y maleato dietílico.
- 15.

Ejemplo V

- A una solución de 72 g. de carbonato sódico monohidrato y 48 g. (0,55 molécula-gramo) de 2-aminoetil vinil éter en 845 ml. de agua a 10°C., se añadió
20. una solución caliente (60°C.) de 217 g. de 1-(p-clorosulfonilfenil)-3-metil-5-benzoxipirazola, preparada como se describe en el Procedimiento C., en 1.085 ml. de acetonitrilo. La resultante mezcla fué agitada durante 90 minutos y vertida sobre una mezcla de 2.000 g. de hielo y 5.000 ml. de agua. Una vez fundido el hielo,
25. se recogió el producto crudo por filtración y se secó. Se purificó recristalizando con metanol con ayuda de carbono decolorante y se secó para dar un monómero de éter vinilo formador de color magenta. Luego se copolimerizó una porción de este monómero con anhídrido ma-
- 30.



leico, sustancialmente como se describe en el Ejemplo I, produciéndose un copolímero formador de color magenta útil en emulsiones fotográficas en color.

Ejemplo VI

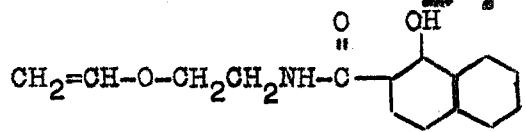
5. El cloruro ácido preparado tal como se describe en el Ejemplo I de la patente estadounidense nº. 2.476.986, carbonato 1-(p-cloroformilfenil)-3-metil-5-pirazolil etílico, se condensó con 2-aminoetil vinil éter esencialmente como se describe en el Procedimiento B para formar un monómero de éter vinilo formador de color magenta. Este monómero fué copolimerizado subsiguientemente con anhídrido maleico por el procedimiento descrito en el Ejemplo I para formar un copolímero formador de color magenta útil en emulsiones fotográficas en color.
- 10.
- 15.

Ejemplo VII

- El copolímero formador de color ciano de anhídrido maleico y la 1-hidroxi-N-(beta-viniloxietil)-2-naftamida del Ejemplo I se usó en la capa sensible al rojo de un elemento de película reversible en color de capas múltiples, que comprendía una base de triacetato de celulosa dotada de un sustrato convencional, siendo revestida con las siguientes capas:
- 20.
- a) Una capa antihalo de gelatina que contenía una dispersión de plata coloidal capaz de absorber la luz del espectro visible;
- 25.
- b) Una capa de emulsión de gelatina-haluro de plata conteniendo un formador de color ciano de fórmula:

28 MAY 1954
RECEIVED
U.S. AIR FORCE
RESEARCH AND DEVELOPMENT
COMMUNICATIONS CENTER
WRIGHT-PATTERSON AIR FORCE BASE
DAYTON, OHIO

277759



- La emulsión conteniendo ciano poseía 133 g. de gelatina por molécula-gramo de haluro de plata y una relación gramo-molecular de 8:1 entre haluro de plata y formador de color. El formador de color ciano fué disuelto en álcali acuoso antes de su adición a la emulsión. La capa contenía también el endurecedor habitual de cromo y
5. alúmina y surfactante de saponina;
10. c) Una capa intermedia conteniendo 18,5 mg/dm² de gelatina y 1,5 mg/dm² del dietilaminoetilmetacrilato policatiónico. Se preparó el policatiónico añadiendo a un matraz de 12 litros (provisto de agitador) 710 g. de dietil amino etil metacrilato recién destilado (p. e. 100-103°C. a 23 mm. de Hg) y 710 g. de agua destilada. A esta mezcla se añadieron con agitación 484 g. de sulfato dimetílico durante un período de 1,5 horas, manteniendo la temperatura dentro del matraz a un valor de
15. 25 a 30°C. por medio de enfriamiento externo. Se ajustó el pH en 7,5 con hidróxido amónico y se continuó la agitación a la temperatura ambiente durante 30 minutos más. Luego se añadieron 2.000 g. de agua destilada y se reajustó el pH en 7,5. Se pasó gas nitrógeno lentamente a
20. través del matraz y se calentó la carga a 50°C. durante un período de 20 minutos. Luego se añadió una solución de catalizador, 3,9 g. de persulfato amónico en 50 g. de agua, mientras se mantenía la temperatura de la carga a 50°C., continuándose el lento paso de gas nitrógeno.
25. Estas condiciones se mantuvieron durante 30 minutos
- 30.

277759

28 MAY. 1954



tras la adición de catalizador, durante cuyo tiempo se observó un apreciable incremento en la viscosidad;

- d) Una capa de emulsión de gelatina-haluro de plata conteniendo 133 g. de gelatina por molécula-gramo de haluro de plata y una molécula-gramo de formador de color magenta por 10 moléculas-gramo de haluro de plata. El acoplador magenta era un copolímero ternario de ácido acrílico, acrilamida y 1-fenil-3-metacrilamido-5-pirazolona;
- 5.
- e) Una capa de gelatina provista de plata coloidal amarilla dispersa en la misma;
- 10.
- f) Una capa de emulsión de gelatina-haluro de plata conteniendo 84 g. de gelatina por molécula-gramo de haluro de plata y 1 molécula-gramo de formador de color amarillo, m-benzoilacetamidobenzaldehído polivinil acetal, por 6 moléculas-gramo de haluro de plata. El formador de color se preparó mediante intercambio de acetal del correspondiente etileno glicol acetal y alcohol polivinílico. Se confirieron otras propiedades aniónicas al polímero mediante acetilación adicional con sal o-sulfobenzaldehído sódica; y
- 15.
- g) Una capa antiabrasión de gelatina conteniendo 10 mg/dm^2 de gelatina y $1,5 \text{ mg/dm}^2$ de un agente abrillantador óptico derivado del estireno sulfonado.
- 20.
- Se expuso la película a una escena en color y se elaboró mediante inversión cromática como sigue: se reveló la película en un revelador convencional en blanco y negro de p-metilaminofenolhidroquinona, se trató luego con un baño ácido de interrupción prematura,
- 25.
- se lavó con agua y volvió a exponerse a centelleo de
- 30.



277759

- luz blanca. Luego se reveló cromáticamente durante 20 minutos en una solución alcalina conteniendo 10 g. por litro del agente revelador cromático, sesquisulfato de 4-amino-N-etil-N-(beta-metanosulfonamidoetil)-m-toluidina monohidrato. Se prosiguió la elaboración con otro tratamiento ácido de interrupción prematura, lavado con agua, separación de la plata revelada mediante blanqueamiento con ferricianuro potásico, lavado, fijación alcalina, lavado y secado de la manera habitual en el arte.
5. La inspección visual de las transparencias cromáticas proyectadas demostró que el formador de color ciano se comportó de excelente manera.
- 10.

- Los otros compuestos formadores de color anteriormente descritos en esta memoria pueden emplearse en las capas de emulsión de haluro de plata de esta invención para dar unos resultados comparables a los obtenidos con el formador de color descrito en el Ejemplo VII.
- 15.

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 Norteamérica con fecha 29 de mayo de 1.961, nº 113.101, acogándose 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: "Procedi-
- 20.
- 25.
- 30.

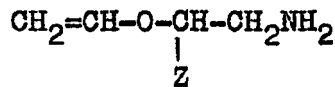
28 MAY 1952



277759

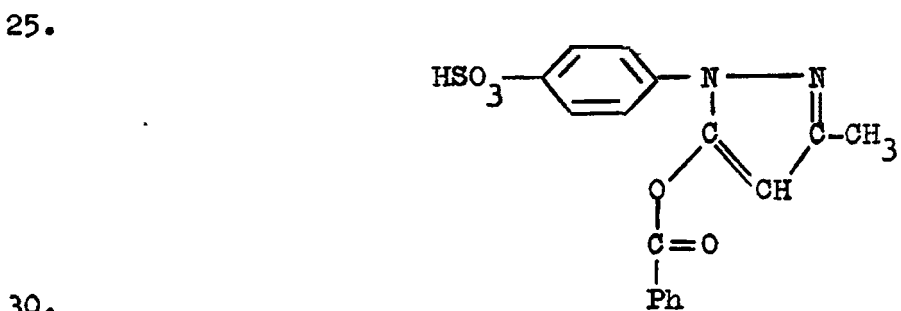
miento de producción de un compuesto monómero formador de color"; caracterizándose por lo siguiente:

1. "Procedimiento de producción de un compuesto monómero formador de color", caracterizado por la formación de un enlace carbonamida o sulfonamida entre un omega-aminoalquil vinil éter de fórmula



10. (en la que Z es hidrógeno o metilo) y un compuesto que forme con él, con el grupo amino-metileno terminal, un grupo activo Q que sea capaz de producir tras acoplamiento cromático oxidante con un agente revelador amino primario de p-fenilenediamina ó p-aminofenol, un colorante quinoneimina, azometina o azo.

15. 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por la reacción del omega-aminoetil vinil éter con



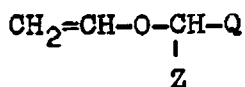
30.

277759



(siendo Ph fenilo) o un derivado adecuado de uno de estos compuestos.

- 3. Procedimiento para la producción de un copolímero de adición útil como compuesto formador de color en emulsiones de haluro de plata sensibles a la luz,
- 5. caracterizado por la copolimerización de un compuesto de fórmula



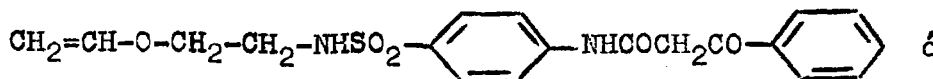
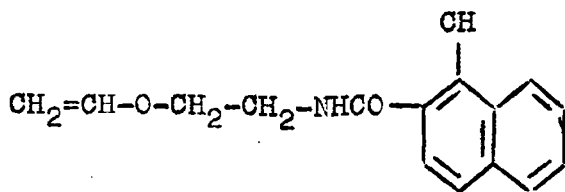
10.

(en la que Z es hidrógeno o metilo y Q es un grupo activo formador de color que produce, tras acoplamiento cromático oxidante con un agente revelador amino primario de p-fenileno-diamina ó p-aminofenol, un colorante quinoneimina, azometina o azo), con un derivado del ácido maleico.

15.

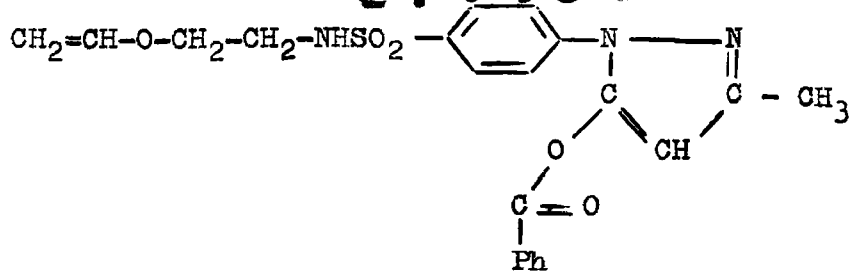
4. Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado por la copolimerización de un derivado del ácido maleico con

20.



28 MAR 1951

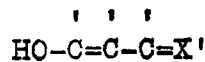
277759



5.

(siendo Ph fenilo)

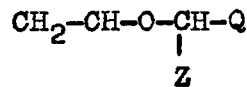
5. Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado porque el radical Q contiene un núcleo formador de color que tiene como grupo activo formador de color una estructura de la fórmula (en su forma enol)



15. en la que $\overset{\text{'}}{\text{X}'}$ es $\overset{\text{'}}{=}\text{CH}$, $\overset{\text{'}}{=}\text{CCl}$, $\overset{\text{'}}{=}\text{CBr}$, $\overset{\text{'}}{=}\text{CSO}_3\text{H}$ ó $\overset{\text{'}}{=}\text{N}$

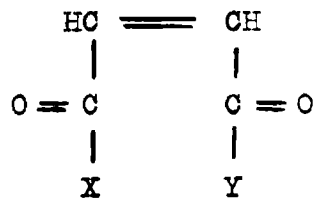
6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizado por la copolimerización del compuesto de fórmula

20.



con un derivado del ácido maleico de fórmula

25.



30. en la que X es OM, OR, NH₂, NHR, NR₂ ó NRR' e Y es

277759



OM, OR", NH₂, NHR, NR₂ ó NRR', siendo R y R' hidrógeno o grupos alquilos de 1 a 8 átomos de carbono y siendo R" un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono y M un átomo metálico alcalino o un grupo amónico, o bien
5. siendo X e Y un átomo simple divalente de oxígeno o un grupoimido -NH-.

7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, caracterizado porque las condiciones de la reacción se ajustan para dar un copolímero
10. que tenga un peso equivalente (como queda definido anteriormente) de 200-2.000.

8. Procedimiento de producción de un elemento fotográfico en color mediante revestimiento de un soporte con una o más capas de emulsión de haluro de plata
15. sensible a la luz, por ejemplo dando tres de tales capas, al revelarse cromáticamente, amarillo, magenta y ciano respectivamente, cuyo procedimiento se caracteriza porque por lo menos una de las emulsiones contiene como compuesto formador de color un copolímero de adición obtenido según el procedimiento de cualquiera de
20. las reivindicaciones 3 a 7.

9. Procedimiento de producción de un compuesto monómero formador de color tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.
25. Esta memoria consta de treinta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

J. GOMEZ ACEBO Y DODET

28 MAY. 1962