



277792

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

por "PROCEDIMIENTO DE BLANQUEO CROMÁTICO DE LA PLATA EN CAPAS FOTOGRAFICAS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Para el procedimiento fotográfico substractivo se necesita en la preparación de fotos a contraluz y de transparencia, en color, una imagen parcial monocroma azul cuyo colorante azul presente un máximo de absorción alrededor de las 600 a las 640 milimicras y sea lo más transparente posible en la zona de las 400 a las 550 milimicras aproximadamente. Si la imagen parcial azul se produce por el conocido procedimiento del blanqueo cromático de la plata, hay que recurrir principalmente a los colorantes azoicos azules, que se blanquean en baños blanqueadores
- 5.
- 10.

29 MAY



277792

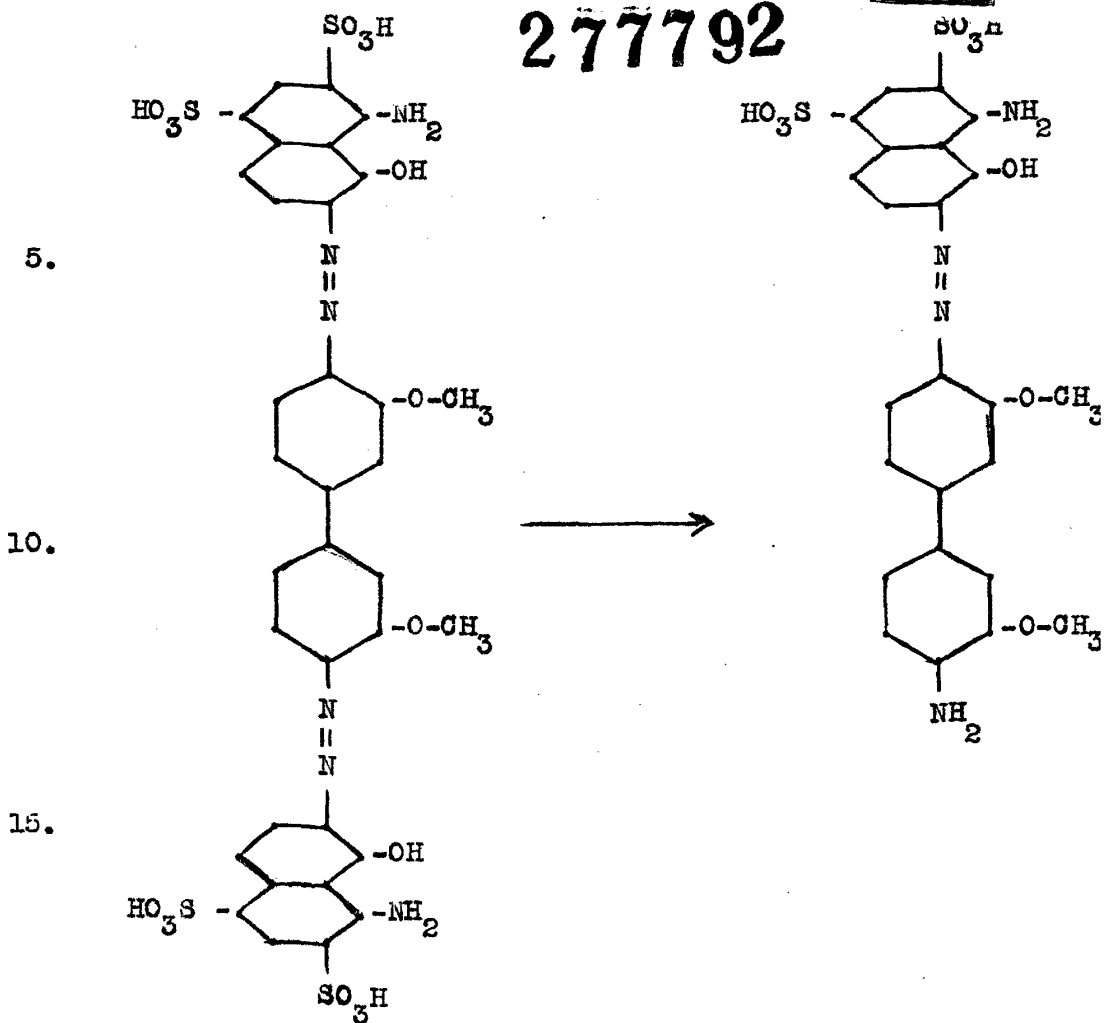
apropiados a tenor de la cantidad de plata de imagen que está presente.

- Se conocen ya diversos colorantes azoicos azules que pueden emplearse para constituir la imagen parcial azul en el procedimiento del blanqueo cromático de la plata. Colorantes de esta índole se hallan también entre los colorantes directos corrientes en el comercio, como por ejemplo los colorantes disazoicos que se obtienen por cópulación bilateral de 3,3'-dimetoxi-4,4'-diamino-1,1'-difenilo tetrazoado con ácido 1-amino-8-oxinaftalin-3,6- o -2,4-disulfónico. Estos colorantes satisfacen ampliamente los requisitos antes mencionados, Pero presentan una desventaja. En efecto, puede comprobarse que en los puntos donde la plata de imagen presente desintegra el colorante siquiera en una pequeña densidad cromática de 0,1 a 0,3 aproximadamente del valor logarítmico, se produce un viraje de la tonalidad hacia un azul más rojizo. Este fenómeno puede explicarse por el hecho de que la desintegración de los colorantes disazoicos actúa gradualmente sobre los colorantes monoazoicos:
- 5.
 - 10.
 - 15.

29 MAR 1919



277792



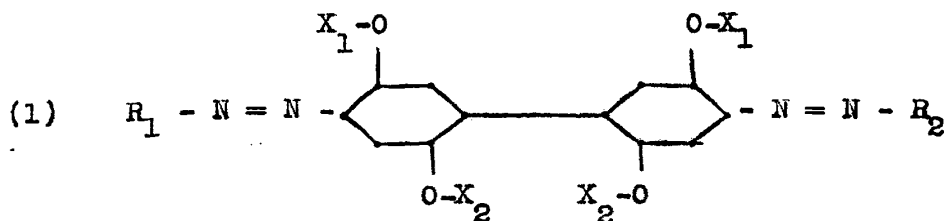
Ahora se ha descubierto que los colorantes a base de 3,6,3',6'-tetraalcoxi-4,4'-diaminodifenilo tetrazoado y ácidos 1-amino-3-oxinaftalindisulfónicos no presentan esta desventaja en el procedimiento del blanqueo cromático de la plata.

Objeto de este invento es en consecuencia, una capa fotográfica para el procedimiento del blanqueo cromático de la plata, que contiene nuevos colorantes de dicha composición, es decir, colorantes de la fórmula

29 MAY



277792



5.

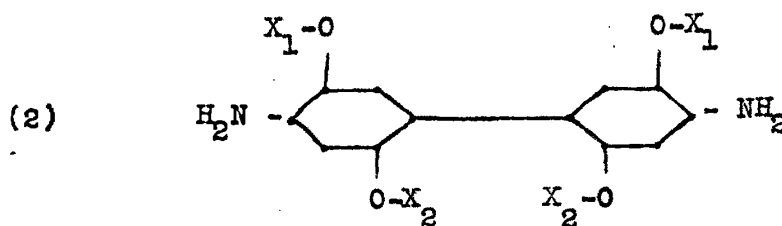
en que

10. R_1 y R_2 significan cada uno el radical de un ácido 1-amino-8-oxinaftalinsulfónico ligado al grupo azo en posición vecina al grupo oxi, y uno por lo menos de estos radicales presenta dos grupos de ácido sulfónico, y

15. X_1 y X_2 representan grupos alquilo, eventualmente interrumpidos por puentes etéreos.

Se llega a los colorantes de la fórmula (1) si se copulan bilateralmente, en medio alcalino, compuestos tetrazoicos de diaminas de la fórmula

20.




25.

en que X_1 y X_2 representan grupos alquilo, eventualmente interrumpidos por puentes etéreos, con ácidos 1-amino-8-oxinaftalinsulfónicos y la copulación

30.

29
277792



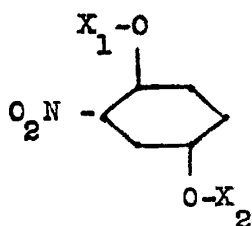
se realiza, en uno de los lados por lo menos, con un ácido disulfónico.

Las diaminas de la fórmula (2) que para ello se precisan como materiales de partida pueden obtenerse de manera conocida por reducción de compuestos nitro de la fórmula

5.

10.

(3)

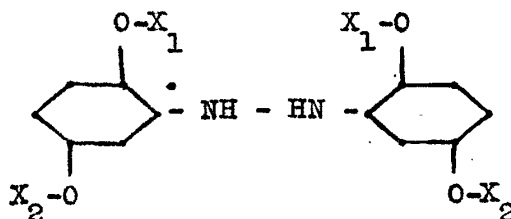


15.

(en que X_1 y X_2 tienen el significado ya expresado)
a los compuestos hidrazo de la fórmula

20.

(4)



25.

y consecutiva transposición a bencidinio, como suele llamarse.

30.

29 MAR



277792

- En los compuestos de las fórmulas (2), (3) y (4) están presentes los grupos alquilo ligados por medio de un átomo de oxígeno a los núcleos bencénicos y eventualmente interrumpidos asimismo por un átomo de oxígeno (o sea un puente etéreo). En un mismo núcleo bencénico pueden hallarse dos de tales grupos, iguales uno a otro o diferentes uno de otro. Los grupos X_1 y X_2 contienen de conveniencia 5 átomos de carbono a lo sumo. Como ejemplos de $-O-X_1$ y/o $-O-X_2$ cabe mencionar los grupos n-butiloxi, n-propiloxi, isopropiloxi, beta-metoxi-etoxi ($-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$) y en particular etoxi y metoxi. Por consiguiente entran en consideración como diaminas de la fórmula (2), para la preparación de los colorantes disazoicos, por ejemplo el 3,6,3',6'-tetraetoxi-4,4'-diaminodifenilo y, de preferencia, el 3,6,3',6'-tetrametoxi-4,4'-diaminodifenilo.
- Como componentez azoicos para la preparación de los colorantes disazoicos de la fórmula (1) se han de emplear ácidos 1-amino-8-oxinaftalinsulfónicos. En un lado por lo menos, los compuestos tetrazoicos derivados de las diaminas de la fórmula (2) se han de copular con un ácido 1-amino-8-oxinaftalin-disulfónico, mientras en el otro lado la copulación puede efectuarse también con un ácido mono-sulfónico como, por ejemplo, el ácido 1-amino-8-oxinaftalin-4-sulfónico.
- Como ejemplos de ácidos 1-amino-8-oxinaftalin-disulfónicos cabe mencionar el ácido 1-amino-8-oxinaftalin-2,4-, -3,5-, -3,6- y -4,6-disulfónicos. El grupo amino que se halla en posición 1 puede ser un grupo amino primario o — sobre todo en el caso del ácido 3,6- y del 4,6-disulfónico — también un grupo amino substituído ulteriormente,



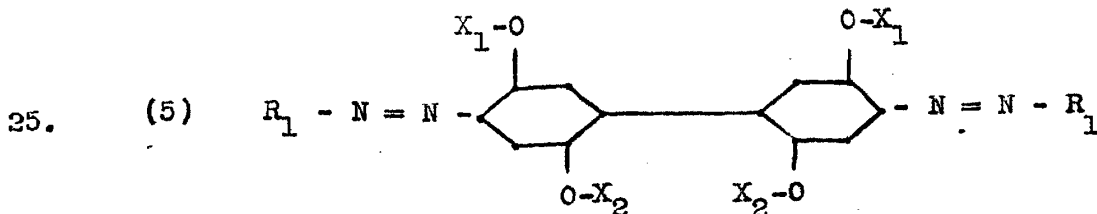
277792

por ejemplo un grupo mono- o di-alquilamino (como mono- o di-metilamino, mono- o di-etilamino), un grupo oxialquilamino (como beta-oxietilamino), un grupo fenilamino o, en particular, un grupo acilamino (como acetilamino o propionil-

- 5. amino). Entre los grupos acilamino cabe mencionar especialmente los que contienen un núcleo bencénico, eventualmente substituído con ulterioridad, como por ejemplo el grupo benzoilamino, el diclorobenzoilamino, el p-benzoilamino-benzoilamino-(-NH-OC-C₆H₄-OC-C₆H₅) y el p-toluensulfoilamino.
- 10.

Como ya se ha señalado, por copulación gradual con dos ácidos l-amino-3-oxinaftalinsulfónicos distintos pueden obtenerse colorantes disazoicos asimétricos, y ello no solamente a partir de un ácido monosulfónico y un ácido disulfónico, sino también a partir de dos ácidos disulfónicos distintos. Sin embargo, resultan en general más ventajosos, entre otros motivos por la mayor facilidad de preparación, los colorantes disazoicos simétricos. Estos corresponden a la fórmula

20.



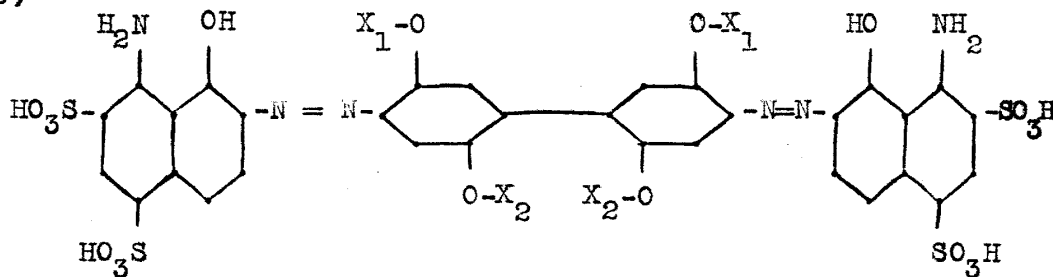


29 MAY

277732

y cabe destacar especialmente los colorantes de las fórmulas

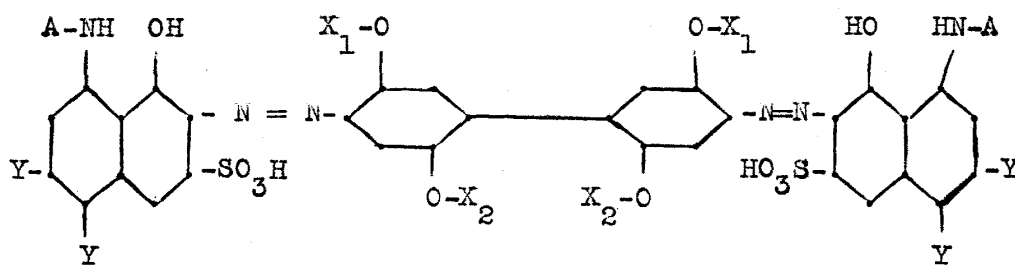
5. (6)



10.

(7)

15.



20.

En las fórmulas (5), (6) y (7):

R₁, X₁ y X₂ tienen el significado que se ha expuesto antes,

25.

A significa un átomo de hidrógeno o un radical acilo, y cualquiera de los dos símbolos

Y ligados al mismo radical naftalínico significa un átomo de hidrógeno, mientras el

30.

277792

29 M



otro significa un grupo de ácido sulfónico.

- La preparación de los colorantes de la fórmula (1) puede efectuarse de manera corriente, ya de sí conocida. Los
5. compuestos tetrazoicos de las diaminas de la fórmula (2) se copulan en medio alcalino con los ácidos 1-amino-8-oxinaftalinsulfónicos. Las copulaciones pueden activarse por adición de bases piridínicas, como la propia piridina o la picolina.
- Tal como se ha indicado al principio, los colorantes azules de la fórmula (1) que así se obtienen se blanquean muy rápidamente en el procedimiento del blanqueo cromático de la plata y se mantienen de un azul puro hasta en la más ínfima densidad cromática. Los máximos de absorción de estos colorantes se hallan en las 610 a 640 milimicras,
10. y los colorantes presentan escasas densidades cromáticas secundarias.
- Puede quedar en tela de juicio hasta qué punto el imprevisible blanqueo con conservación de la tonalidad primitiva se basa en el hecho de que los colorantes manifiestan
20. escasa tendencia a la desintegración gradual, o sea que no se reducen a colorantes monoazoicos, sino de modo prácticamente exclusivo a aminas incoloras, o en el hecho de que los colorantes monoazoicos presentan una tonalidad más azul que los colorantes monoazoicos conocidos que contienen en el radical de la diamina no cuatro grupos alcoxi, sino únicamente dos.
25. Los colorantes de la fórmula (1) son por lo general suficientemente sólidos a la difusión para ser empleados en el procedimiento del blanqueo cromático de la plata, y por
30. otra parte pueden hacerse perfectamente sólidos a la difu-



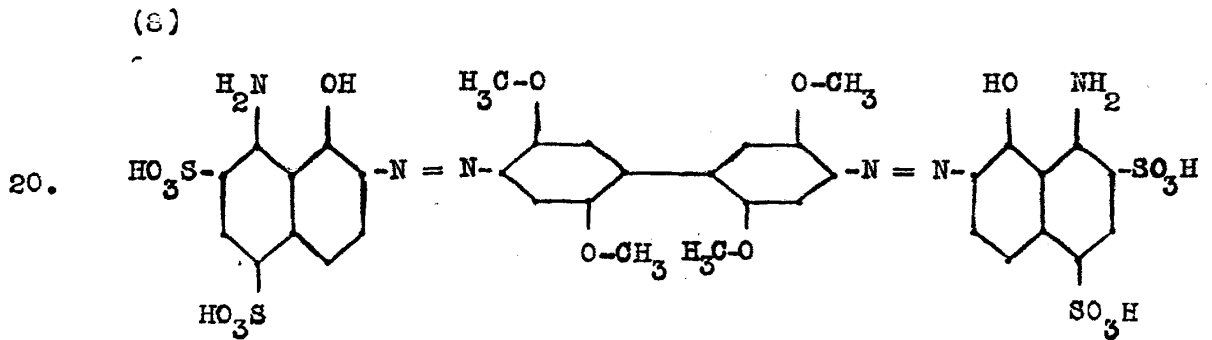
277792

si3n con medios apropiados, como la biguanida o productos de reacci3n de dicianidamida y formaldehido. Otro m3todo para aumentar la solidez a la difusi3n consiste en precipitar en forma finisima, por adici3n de sales alcalinot3rrreas, como por ejemplo el cloruro de bario, disueltas en agua o en soluci3n de gelatina, el colorante ya disuelto en la gelatina. Para este fin son tambi3n aptas las sales de zinc y las de plomo.

5. La solidez a la luz de la imagen parcial azul acabada puede mejorarse considerablemente por tratamiento con agentes donadores de niquel o, en particular, con agentes donadores de cobre, sin que se observe viraje apreciable de la tonalidad.

10. As3, el colorante de la f3rmula

15. (S)



25. tiene su m3ximo de absorci3n en las 610 milimicras cuando se le vierte en gelatina. Por tratamiento ulterior de la imagen azul con una soluci3n de sal de cobre al 2 a 5% (por ejemplo, sulfato de cobre o acetato de cobre) se aumenta notablemente la solidez a la luz, pero se origina solamente

30.

277792²⁹



un insignificante viraje visual de la tonalidad hacia el verde.

- En los Ejemplos que siguen, las partes significan en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso. Las temperaturas están expresadas en grados Celsius.
- 5.

EJEMPLO 1.

- 3 g del colorante de la fórmula (8) se disuelven en 500 cc de agua y se añaden a un litro de una emulsión de gelatina y bromuro de plata sensibilizada para el rojo, que contiene alrededor de 30 a 35 g de plata por kg de emulsión, Se vierte sobre el soporte deseado, de película o de papel, se seca y se expone.
- 10.

15. A continuación se efectúa un tratamiento por el orden siguiente:

1. 5 minutos de endurecimiento en solución acuosa de formaldehído al 4%;
2. 5 minutos de enjuague;
20. 3. 6 minutos de revelado en un baño que contiene por litro de agua 50 g de sulfato sódico, 0,2 g de 1-fenil-3-pirazolideno, 6 g de hidroquinona, 35 g de carbonato sódico anhidro, 4 g de bromuro potásico y 0,3 g de benzotriazol;
25. 4. 5 minutos de enjuague;
5. 6 minutos de fijación en una solución de 200 g de tiosulfato sódico y 20 g de metabisulfito potásico en 100 cc de agua;
6. 5 minutos de enjuague;
30. 7. 3 a 12 minutos de blanqueo cromático con una solución

29 MAR



277792

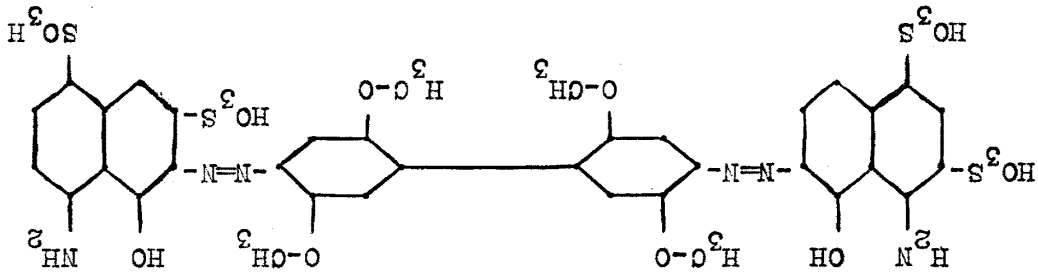
que contiene por litro de agua 50 a 80 g de bromuro potásico, 40 a 80 g de tiourea, 35 a 60 g de ácido sulfúrico al 30% y, eventualmente, 0,001 g de aminofenacina;

5. 8. 10 minutos de enjuague;
9. 5 minutos de blanqueo de la plata residual con una solución de 60 g de sulfato de cobre, 80 g de bromuro potásico y 15 cc de ácido clorhídrico al 30%, por litro de agua;
10. 10. 5 minutos de enjuague;
11. 5 minutos de fijación como se indica en 5;
12. 5 minutos de enjuague.

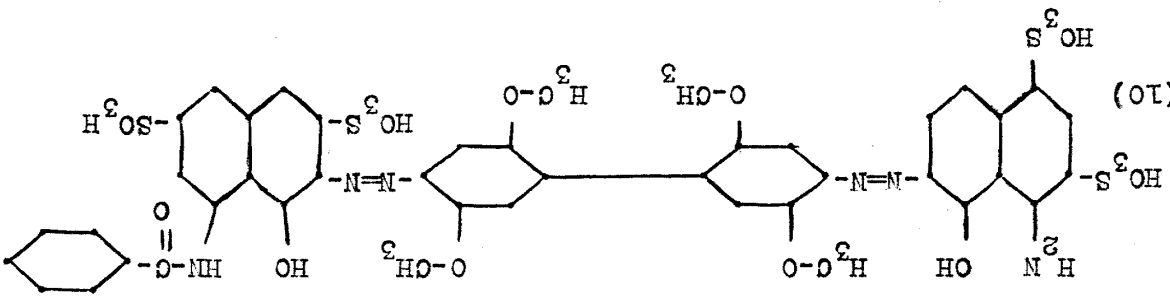
Después del secado, se obtiene una imagen inversa azul. Esta puede mejorarse notablemente en su solidez a la luz si se la trata 5 a 10 minutos en un baño de sulfato de cobre al 2 a 5% o en un baño de acetato de cobre al 2 a 4% y luego se enjuaga durante 5 a 10 minutos y se seca.

Se obtienen imágenes azules análogas con los colorantes de las fórmulas

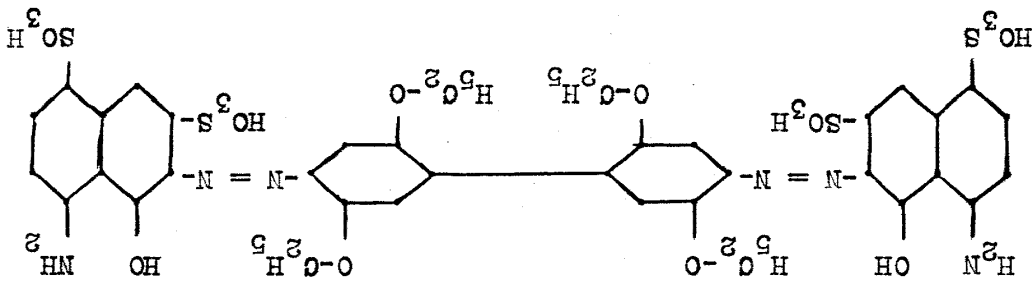
(11)



(10)



(9)

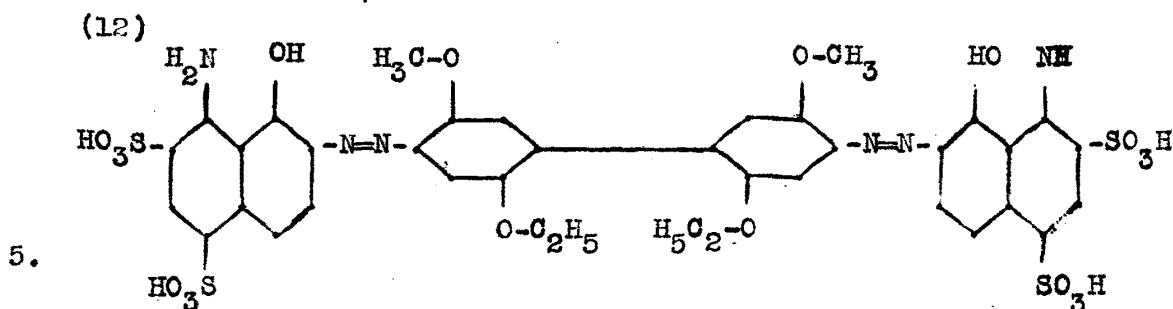


29 M

27772



277792



- El colorante de la fórmula (8) puede prepararse
10. de la manera siguiente:
- 30,4 partes de 3,6,3',6'-tetrametoxi-4,4'-diamino-1,1'-difenilo se deslíen por agitación en 500 partes de agua con 26 partes de ácido clorhídrico al 30% y, eventualmente calentando a 60°, se ponen en solución. Después de añadir
15. otras 26 partes de ácido clorhídrico, se rebaja la temperatura hasta 0° mediante la adición de hielo. En 10 minutos se agregan a porciones 14 partes de nitrito sódico, disueltas en 50 partes de agua. Se origina una solución amarilloclara del compuesto tetrazoico. Se hace afluir ésta a la solución
20. del componente azoico que se obtiene si se disuelven en 800 partes de agua 65 partes de ácido 1-amino-8-oxinaftalín-2,4-disulfónico y 80 partes de carbonato sódico anhidro y se enfría la solución hasta temperatura de 0 a 2° por adición de hielo. La copulación se desarrolla rápidamente. Al cabo de
25. 2 a 4 horas, se calienta hasta 65° y se precipita el colorante con 250 a 400 partes de cloruro sódico. Después de enfriar hasta 25°, se filtra y se seca. se obtienen unas 100 partes de colorante de la fórmula (8).
30. Por el mismo método de trabajo pueden prepararse también los colorantes de las fórmulas (9) a (12). Así, se

29



277792

- obtiene el colorante de la fórmula (11) si se hace afluir primeramente el compuesto tetrazoico antes mencionado a una solución de 32 partes de ácido 1-amino-8-oxinaftalin-2,4-disulfónico y 100 partes de bicarbonato sódico en 800 partes de agua, y, después de la formación del compuesto diazoico, se añade todavía una solución de 32 partes de ácido 1-amino-8-oxinaftalin-4,6-disulfónico y 40 partes de carbonato sódico anhidro en 400 partes de agua. Al cabo de dos horas, se hace precipitar el colorante tal como antes se ha descrito.
- 5.
- 10.

E J E M P L O 2.

- 200 g de emulsión de bromuro de plata se sensibilizan con un sensibilizador rojo y se mezclan a 35° con una mezcla de 0,4 g de colorante de la fórmula (8), 5,0 g de gelatina, 0,4 g de un producto de condensación de diciandiamidina y formaldehído, y 95 cc de agua. La emulsión así obtenida se cuele sobre un soporte apropiado.
- 15.

20. E J E M P L O 3.

Se procede según las indicaciones del ejemplo 2, pero en lugar del producto de condensación de diciandiamidina se añaden 0,28 g de cloruro de bario.

- A las soluciones para colada de los ejemplos 2 y 3 pueden añadirse además, antes de efectuar la colada, estabilizadores, extensores como la saponina y/o endurecedores.
- 25.

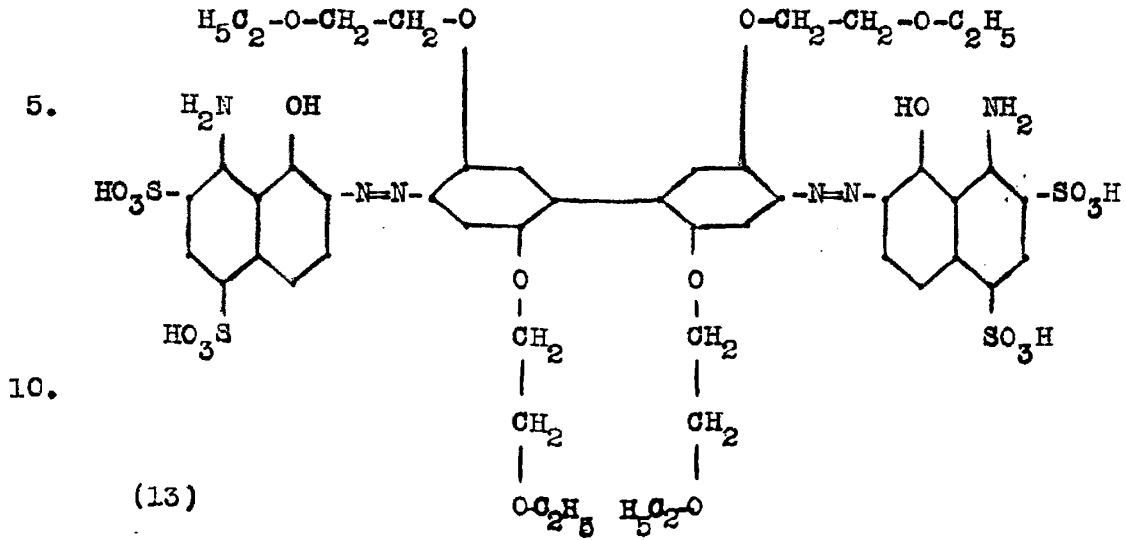
E J E M P L O 4.

3 g del colorante de la fórmula

29 MA



277732



se disuelven en 500 cc de agua y se añaden a 1 litro de una gelatina de bromuro de plata sensibilizada para el rojo, que contiene 30 a 35 g de plata por litro. Se añade todavía, gota a gota y agitando, 1 g de 1,1'-difeníl-4,4'-biguanida en forma de acetato o clorhidrato, disuelto en 100 cc de agua. El colorante se vuelve así absolutamente sólido a la difusión. Se cuele esta emulsión de gelatina teñida sobre un soporte apropiado, eventualmente como capa de un material de tres capas de color, y se practica el tratamiento descrito en el ejemplo 1. La capa azul revelada y ulteriormente cuprificada es muy sólida a la luz.

El colorante de la fórmula (13) puede prepararse de la manera siguiente:

53,6 partes de 3,6,3',6'-tetra-beta-etoxietoxi-4,4'-diamino-1,1'-difenílo se agitan durante varias horas



277792

- en 600 partes de agua con 26 partes de ácido clorhídrico al 30%. Después de añadir hielo y otras 26 partes de ácido clorhídrico al 30%, se instilan en el curso de 30 minutos y a una temperatura de 0 a 2° 14 partes de nitrato sódico
5. en forma de solución acuosa al 20%. Se prosigue la agitación del compuesto tetrazoico durante una hora todavía y luego se le añade a una solución que contiene 65 partes de ácido 1-amino-8-oxinaftalín-2,4-disulfónico, 80 partes de carbonato sódico anhidro y 40 parte de picolina en 800
10. partes de agua. Por adición de hielo se mantiene la temperatura al nivel de 0 a 2°. La copulación se desarrolla rápidamente, y por adición de 250 partes de cloruro sódico se puede obtener el colorante en forma bien filtrable y filtrarlo. Se barre por lavado con alcohol acuoso la picolina adherida y se seca.
- 15.



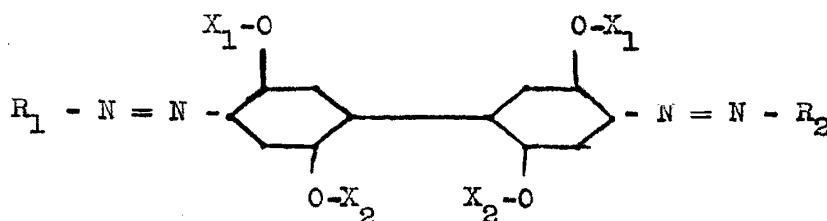
277792

NOTA

Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente suiza nº 6292/61, depositada el 30 de Mayo de 1.961:

5. 1. Procedimiento de blanqueo cromático de la plata en capas fotográficas, caracterizado por el hecho de que se prefiera una capa que contiene un colorante diazoico de la fórmula

10.



15.

en que

20. R_1 y R_2 significan cada uno el radical de un ácido 1-amino-8-oxinaftalin-sulfónico ligado al grupo azo en posición vecina al grupo oxi, y uno por lo menos de estos radicales presenta dos grupos de ácido sulfónico, y X_1 y X_2 representan grupos alquilo, eventualmente interrumpidos por puentes etéreos.

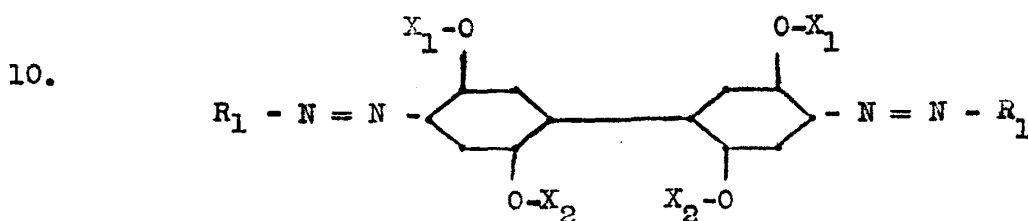
25.



277792

así como compuestos complejos de metal pesado derivados de dichos colorantes.

5. 2. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la capa contiene un colorante bisazoico de la fórmula

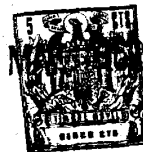


15. en que

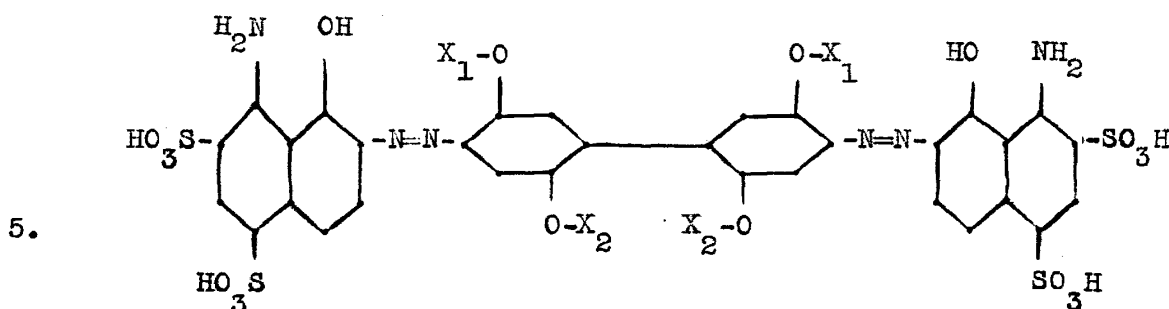
R_1 significa el radical de un ácido 1-amino-8-oxinaftalin-disulfónico ligado al grupo azo en posición 7 y

20. X_1 y X_2 representan grupos alquilo, eventualmente interrumpidos por puentes etéreos.

3. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que la capa contiene un colorante disazoico de la fórmula



277792

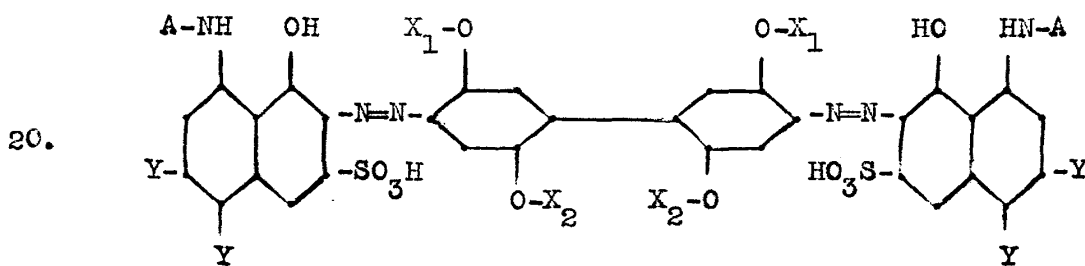


en que

10. X_1 y X_2 significan grupos alquilo, eventualmente interrumpidos por puentes etéreos.

4. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que la capa contiene un colorante disazoico de la fórmula

15.



25. en que

X_1 y X_2 significan grupos alquilo, eventualmente interrumpidos por puentes etéreos,

A significa un átomo de hidrógeno o un radical acilo

30. y cualquiera de los dos símbolos

277792²⁹



Y ligados al mismo radical naftalínico, significa un átomo de hidrógeno, mientras el otro significa un grupo de ácido sulfónico.

5. Procedimiento en conformidad con lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que la capa contiene un colorante disazoico que corresponde a la fórmula de una de las reivindicaciones 1 a 4, en que X_1 y X_2 significan grupos etilo o, de preferencia, grupos metilo.

10. 6. Procedimiento de blanqueo cromático de la plata en capas fotográficas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de veintiuna hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

15. Madrid, a 29 de Mayo de 1.962.

GIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

JAIME ISERN MIÑALLES

P.P.