

26



281081

PA T E N T E
DE
I N V E N C I O N

por "E. COMPLEJOS DE BLANQUEO ARGÉNTICO DEL COLOR EN CAPAS FOTOGRAFICAS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIÉTÉ ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

El procedimiento del blanqueo argéntico del color, para la producción de imágenes fotográficas, se basa en el hecho de que numerosos colorantes azoicos con que están teñidos los constituyentes de las capas, en particular las gelatinas, se blanquean en la capa, a tenor de las cantidades de plata de imagen existentes, cuando actúan baños apropiados, llamados de blanqueo del color. Se trata en ese caso de un proceso de reducción, regido por la plata de la imagen, en el que se destruyen los puentes azo.

10. Para el procedimiento del blanqueo argéntico del



281081

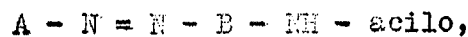
209

5. color hasta ahora sólo se empleaban prácticamente colorantes azoicos solubles en agua, pues los pigmentos azoicos insolubles en agua son por lo general muy insuficientemente reducidos, o no reducidos en absoluto, por la plata de imagen existente.

Ahora se ha descubierto que ciertos pigmentos azoicos no manifiestan este inconveniente y pueden por lo tanto emplearse con ventaja como colorantes para el procedimiento del blanqueo argéntico del color.

10. Objeto de este invento son, en consecuencia, capas fotográficas para el procedimiento del blanqueo argéntico del color, y éstas se caracterizan por el hecho de que contienen en distribución fina por lo menos un pigmento azoico de la fórmula general

15.



en la que

20. A y B significan radicales bencénicos y el grupo acilamino se halla en posición para respecto al grupo azoico.

25. Como pigmentos, los colorantes de la fórmula (1) han de estar exentos de grupo ácidos acuosolubilizantes, como los grupos de ácido sulfónico y de ácido carboxílico. Pero por lo demás pueden contener los substituyentes usuales. Entre éstos cabe mencionar, a título de ejemplo:

- grupo alquilo, como metilo y etilo,
- grupo alcoxi, como metoxi y etoxi,
- grupos ariloxi, como fenoxi,
- 30. - átomos de halógeno, como los átomos de flúor, bromo y,



26 50

1981

en particular, cloro,

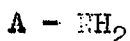
- grupos nitro,
 - grupos halogenalquilo, como trifluorometilo,
 - grupos acilamino, como los grupos acetilamino y benzoil-
5. amino,

pero en especial los substituyentes capaces de aumentar la hidrofiliidad de los pigmentos. Entre estos substituyentes cabe mencionar:

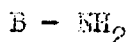
- grupos sulfonamido, como $-SO_2NH_2$,
10. - o grupos sulfonamido substituidos, como los grupos sulfonmetilamido y sulfonfenilamido,
- grupos sulfónicos, como los grupos metilsulfo, n-butilsulfo y bencilsulfo, así como
 - grupos alcoxilalquilamido, como los grupos metoxipropil-
15. aminocarboilo y metoxipropilaminosulfonilo.

El grupo $-NH-$ del núcleo E se halla en posición para respecto al puente azo. El radical acilo R puede derivar tanto de un ácido sulfónico como de un ácido carboxílico y en ocasiones puede ser ulteriormente substituido. Se conoce ya una serie de pigmentos azoicos de la fórmula (q), y por lo demás estos pigmentos azoicos pueden prepararse, según métodos ya de sí conocidos, por copulación del compuesto diazoico de una amina de la fórmula

20.



con un aminobenceno primario, copulable, de la fórmula



30. en medio neutro a ácido, y acilación consecutiva del grupo amino primario.



281081

Como ejemplo de componentes diazoticos de la fórmula (2) cabe mencionar las aminas siguientes:

- aminobenceno,
- 1-amino-2-, -3- o -4-clorobenceno,
- 5. 1-amino-2,5- o -3,4-diclorobenceno,
- 1-amino-2-, -3- o -4-metilbenceno,
- 1-amino-2,4- o -2,5-dimetilbenceno,
- 1-amino-2-metil-4- o -5-clorobenceno,
- 1-amino-2-metoxibenceno,
- 10. 1-amino-4-etoxibenceno,
- 1-amino-2-metoxi-5-clorobenceno,
- 1-amino-3-nitrobenceno,
- 1-amino-4-nitrobenceno-2-metilsulfona,
- 1-amino-2-cloro-5-trifluorometilbenceno,
- 15. 1-amino-2-etilsulfonil-5-trifluorometilbenceno,
- 1-aminobencen-3- o -4-sulfonamida,
- 1-amino-2-metoxibencen-5-sulfonamida,
- 1-amino-2-metoxibencen-5-sulfonmetilamida,
- 1-amino-2-metoxibencen-5-sulfondimetilamida,
- 20. 1-amino-2-metoxibencen-5-sulfonmorfolida,
- 1-amino-2-metoxibencen-5-sulfonfenilamida,
- 1-amino-2-metoxibencen-5-sulfon-n-butilamida,
- 1-amino-2-metilbencen-5-sulfon-dietilamida,
- 1-amino-2-metilbencen-5-sulfon-ciclohexilamida,
- 25. 1-amino-2-metilbencen-5-sulfon-piperidina,
- 1-amino-2-metilbencen-5-sulfon-4'-difenil-(1',1'')-amida,
- 1-amino-2-metoxibencen-5-etilsulfona,
- 1-amino-2-metoxibencen-5-n-butilsulfona,
- 1-amino-2-metoxibencen-5-bencilsulfona,
- 30. 1-amino-2-metoxibencen-5-carboxi-metoxipropilamida,



281081

1-amino-2-fenoxibencen-5-carboxi-metoxipropilamida,

1-amino-2-(4'-clorofenoxi)-bencen-5-carboxi-metoxipropilamida,

Como componentes azóicos de la fórmula (3) cabe mencionar:

5. el aminobenceno (de conveniencia en forma de ácido omega-metansulfónico),
1-amino-2-metilbenceno,
1-amino-3-metilbenceno,
1-amino-2-metoxi- o -etoxi-benceno,
10. 1-amino-3-etoxibenceno,
1-amino-2,5-dimetil-, -dimetoxi- o -dietoxi-benceno,
1-amino-2-metoxi-5-metilbenceno,
1-amino-3-acetilaminobenceno,
1-amino-3-carbetoxiaminobenceno,
15. 3-aminonofenil-urea,
1-amino-3-metilsulfonilamino-benceno.

Como agentes de acilación cabe mencionar:

20. el cloruro de acetilo,
el cloruro de propionilo,
el cloruro de n-butirilo,
el cloruro del ácido metansulfónico,
el cloruro del ácido bencensulfónico,
el cloruro del ácido p-toluenesulfónico,
25. el cloruro de benzóilo,
el cloruro de 4-metoxi-, -cloro- o -fenil-benzóilo,
el cloruro de 3- o 4-nitrobenzóilo,
4-metilsulfona del cloruro de benzóilo y
el isocianato de fenilo.

30. Los pigmentos colorantes pueden obtenerse fácil-



281081

mente en forma muy pura por cristalización en disolventes orgánicos, como la acetona, el etanol, el benceno, el dioxano, el clorobenceno o la dimetilformamida.

- Los colorantes pigmentarios completamente insolubles en medio acuoso deben incorporarse a la gelatina en estado de muy fina distribución. Del grado de distribución dependen, entre otras cosas, la capacidad de blanqueo y la transparencia de la capa de color. La distribución fina se realiza convenientemente molturando los pigmentos en molinos de bolas cerámicas o partes metálicas o en molinos de arena, por ejemplo como los que se describen en la patente francesa 1.149.290. Para humectar los pigmentos, o respectivamente para estabilizar las dispersiones finas, es ventajoso moler los pigmentos en presencia de humectantes y/o dispersantes. La molturación fina se prosigue hasta que la mayor parte de las partículas de colorante presentan un diámetro menor de 0'5 micras. La duración de la molienda se determina según la naturaleza de los colorantes antes de ser molidos y el tipo de molino que se emplea y puede depender también de otros factores.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Los pigmentos azoicos empleados para el procedimiento que aquí se expone garantizan, a causa de su insolubilidad en medio acuoso, una resistencia muy buena a la difusión, de modo que ni en la colada del material de varias capas ni en la ulterior elaboración o tratamiento de éste emigran porciones de color hacia dentro de las capas vecinas, lo que motivaría copulaciones indeseables.

25.

La molécula relativamente pequeña de los colorantes pigmentarios de la fórmula (1) da, en la disociación reductiva del procedimiento del blanqueo argéntico del color, productos de escisión básicos, que en los baños de

30.

26 SEP



281081

blanqueo ácidos desaparecen muy bien de las capas por difusión. A causa de esta propiedad es posible lograr blancos puros que tienen importancia decisiva para las imágenes a contraluz.

5. La facilidad de blanqueo de los pigmentos azoicos del tipo expuesto en los baños blanqueadores corrientes es de por sí sorprendente.

10. Los colorantes propuestos son, por lo general, estables en los baños bicromatados muy sulfúricos, de modo que también pueden emplearse fundamentalmente como colorantes de capa en los procedimientos donde se utilizan los baños de oxidación de tal índole para oxidar la plata.

15. A causa de la insolubilidad de los colorantes, existe sólo una tendencia pequeña, o ninguna, a desensibilizar químicamente las emulsiones de haluro de plata presentes. También con los aditivos corrientes para las emulsiones, como endurecedores o estabilizadores, tienen estos pigmentos buena compatibilidad. La absorción principal de los colorantes descritos se halla en la zona de onda corta del espectro. En consecuencia, atañe primordialmente a las tonalidades amarillas (amarillo verdoso hasta rojo).

20. La solidez a la luz de las capas fotográficas pigmentadas depende de la substitución de los colorantes.

25. En parte se logran propiedades de solidez a la luz que superan notablemente a las del material de color preparado por revelado cromógeno.

30. En el ejemplo que sigue, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes en peso.

26 SEP



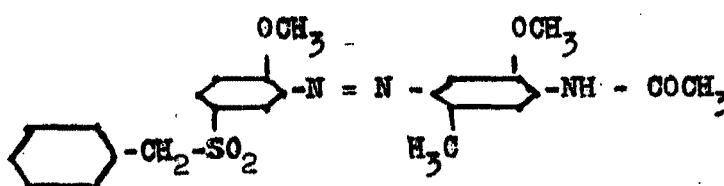
281081

Ejemplo

5. Se diazoan de manera ordinaria 27,7 partes de 1-amino-2-metoxi-5-bencil sulfonilbenceno y se las copula, a temperatura de 0 a 10°C, con una solución de 13,7 partes de 1-amino-2-metoxi-5-metilbenceno en ácido clorhídrico diluido. Terminada la copulación, se separa por filtración el producto de copulación clorhídrico y se le hace reaccionar en etanol con acetato sódico. De esta manera se obtiene el colorante aminoazoico en forma homogéneamente cristalina.

10. 8,5 partes del colorante secado se recogen en 50 volúmenes de anhídrido acético y la mezcla se calienta hasta ebullición y se mantiene en reflujo durante 5 minutos a temperatura de ebullición. Después del enfriamiento, se separa por filtración, se lava con éter y se seca. Se obtienen 7,7 partes del colorante acetilaminoazoico de la

15. fórmula



20. en forma de agujas amarillorrojizas.

25. 0,5 partes de este pigmento azoico se muelen junto con 0,5 partes de sodio diisobutilnaftalinsulfónico y 20 partes de agua en un molino de bolas sin partes de metal, hasta que prácticamente todas las partículas del pigmento son menores de 0,5 micras. Luego se arrastra el contenido del molino con 30 partes de agua y se le mezcla íntimamente con una solución de 12 partes de gelatina

30. en 138 partes de agua.

281681 26 SE



- 100 partes de esta gelatina colorante pigmentada de amarillo se mezclan con 200 partes de emulsión de bromuro de plata y se cuellan sobre placas de vidrio. Luego se expone detrás de una cuña graduada, se revela
5. la imagen de plata en un revelador de metol-hidroquinona y se fija. Después de un endurecimiento intermedio en solución diluida de formaldehído, se blanquea el colorante de la capa, a tenor de la cantidad de plata presente, en un baño que contiene, en 1000 volúmenes, 30 a 100 volúmenes de ácido clorhídrico al 37%, 40 a 120 partes de bromuro potásico, 30 a 60 partes de tiourea y 0,001 a 0,01 partes de aminooxifenacina. Luego se elimina la plata excedente en un baño acuoso que contiene, en 1000 volúmenes, 100 partes de cloruro sódico, 100 partes de sulfato de cobre cristalizado y 50 volúmenes de ácido clorhídrico al 37% y se fija como de ordinario. Entre los diversos baños, así como al final, se lava en la forma acostumbrada. De esta manera se obtiene una cuña de imagen amarilla, opuesta a la cuña de plata primitiva, que está blanqueada
10. con un blanco puro en los lugares de la máxima densidad primitiva de plata y que tiene muy buena solidez a la luz. La emulsión coloreada que se ha descrito en este ejemplo puede emplearse como capa superior en un material de varias capas estructurado de la manera ordinaria.
15. Otros colorantes pigmentarios azoicos apropiados para el procedimiento que se ha expuesto están compendiados en la tabla que sigue. La columna I indica el componente diazoico, la columna II el componente azoico, la columna III el agente de acilación y la columna IV la tonalidad de las
20. capas de gelatina pigmentadas con los colorantes.
- 25.
- 30.



26 SEP

381081

	I	II	III	IV
1	1-amino-2-metoxi-5-bencil-sulfonil-benceno	1-amino-2-metoxi-5-metilbenceno	cloruro de benzoilo	amarillo tirando a rojo
2	"	"	cloruro de 4-metoxi-benzoilo	amarillo dorado
3	"	1-amino-2,5-dietoxibenceno	cloruro de benzoilo	"
4	"	"	cloruro de acetilo	amarillo anaranjado
5	"	1-amino-2,5-dimetoxibenceno	"	amarillo dorado
6	"	"	cloruro de benzoilo	amarillo pálido
7	"	1-amino-2,5-dimetilbenceno	cloruro de acetilo	amarillo

281681

26 SEP



	I	II	III	IV
8	1-amino-2-metoxi- -bencen-5-sulfona- mida	1-amino-2-metoxi- -5-metilbenceno	cloruro de ace- tilo	amarillo tirando a rojo
9	1-amino-2-metoxi-5- -clorobenceno	1-amino-2-metoxi-5- -metilbenceno	"	amarillo tirando al verde
10	"	"	cloruro de benzoilo	amarillo dorado
11	1-amino-2-metoxi-5- -n-butilsulfonilben- ceno	1-amino-2,5-dime- toxi-benceno	cloruro de acetilo	amarillo
12	"	"	cloruro de benzoilo	"
13	"	1-amino-2,5- -dietoxi-ben- ceno	"	amarillo dorado



281681²⁶ SE

	I	II	III	IV
14	1-amino-2-metoxi- -5-n-butilsulfo- nilbenceno	1-amino-2,5- -dietoxi-ben- ceno	cloruro de acetilo	amarillo ana- ranjado
15	"	1-amino-2-me- toxi-5-metil- benceno	"	amarillo ti- rando a verde
16	1-amino-2-meto- xi-5-cloroben- ceno	"	cloruro del ácido p-to- luensulfóni- co	amarillo ti- rando a ver- de



NOTA 281081

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza nº 11210/61 del 27 de Septiembre de 1961.

5. 1. Procedimiento de blanqueo argéntico del color en caas fotográficas, caracterizado por el hecho de que las capas contienen, en distribución fina, por lo menos un pigmento azoico de la fórmula

10. (1) $A - N = N - B - NH - acilo$

15. en la que A y B significan radicales bencénicos y el grupo acilamino se halla en posición para respecto al grupo azoico.

20. 2. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que las capas contienen un pigmento azoico de la fórmula (1), el cual presenta por lo menos un radical acrecentador de la hidrofiliidad, de preferencia un radical sulfónico o un radical sulfonamido.

3. Procedimiento conforme a lo definido en una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que en las caas su radical acilo se deriva de un ácido carboxílico.

25. 4. Procedimiento conforme a lo definido en una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que en las



281081

capas su radical acilo se deriva de un ácido sulfónico.

5. Procedimiento conforme a lo definido en una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que la mayor parte de las partículas de pigmento presentan un diámetro menor de 0,5 micras.

6. Procedimiento de blanqueo argéntico del color en capas fotográficas.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 14 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 26 de Septiembre de 1962

OLBA SOCIETE ANONYME

P.S.

JAI ME ISE RN MIR ALLES

P. P.