



OCT. 1962

282089

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UNA IMAGEN DE COLORANTE AMARILLA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIÉTÉ ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Los colorantes amarillos para las capas de gelatina se necesitan en los procedimientos de reproducción de la fotografía en color como colores fundamentales para la estructuración de las capas, pero también como colorantes de filtro, En el procedimiento del blanqueo cromático de la plata se suelen plantear a los colorantes grandes exigencias. De modo muy general, pero sobre todo para las fotos a contraluz, se exige una buena solidez a la luz y además buena capacidad de blanqueo en el baño de blanqueo cromático de la plata. La buena solubilidad en agua es una
- 5.
- 10.

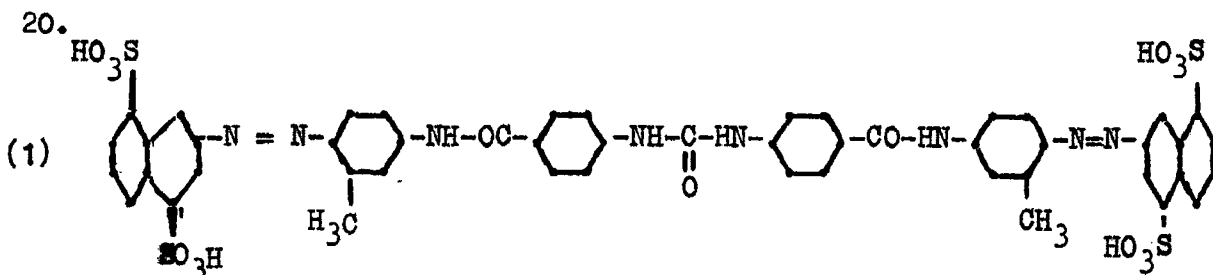


282089<sup>31</sup> OCT

5. ventaja para la fácil preparación de las capas, pero de otra parte se pide una gran resistencia a la difusión. Si el colorante amarillo se utiliza como colorante de la imagen, debe absorber luz en la gama de ondas de las 400 a las 480 milimicras, pero ser muy transparente en el resto del campo espectral.

10. En el procedimiento del blanqueo cromático de la plata puede emplearse como colorante de filtro un colorante amarillo cuando la capa de filtro contiene tanto bromuro de plata previamente expuesto que con ello el amarillo queda completamente blanqueado en el baño de blanqueo cromático. La gama de absorción para los colorantes de filtro de esta índole puede ser de 400 a 500 o incluso 520 milimicras.

15. Ahora se ha descubierto que estas condiciones las llena de modo sumamente cumplido el grupo de colorantes azoicos amarillos que a continuación se describen. Como ejemplo cabe mencionar el colorante de la fórmula



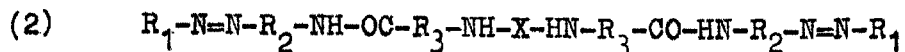
24.

Son por lo tanto objeto de este invento materiales fotográficos para el procedimiento del blanqueo cromático de la plata, caracterizados por el hecho de que contienen sobre un soporte una capa con un colorante, por lo menos,



de la fórmula

82489



en la que

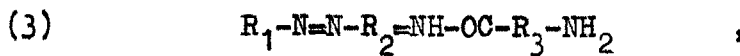
5.  $R_1$  significa un radical bencénico o naftalínico que contiene por lo menos dos grupos de ácido sulfónico,

$R_2$  significa un radical bencénico unido en posición para a los grupos  $-N=N-$  y  $-NH-$ ,

10.  $R_3$  significa un radical bencénico ligado en posición meta o para a los grupos  $-OC-$  y  $-NH-$  y

$X$  significa el radical de un ácido bibásico que contiene carbono.

15. Los colorantes de la fórmula (2) pueden prepararse, de manera conocida, por encadenamiento de dos moléculas de un colorante aminoazoico de la fórmula



20. en la que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  tienen el significado expuesto antes, por medio de haluros, en particular de los cloruros, de ácidos bibásicos que contienen carbono. Se llega a los colorantes aminoazoicos de la fórmula (3), si se copula un compuesto diazoico de un ácido aminobencen- o aminonaftalín-bisulfónico ( $R_1-NH_2$ ) con un aminobenceno copulante

282089

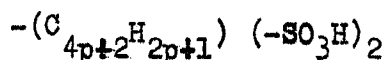
31 OCT



en posición para respecto al grupo amino ( $H-R_2-NH_2$ ), se acila con un cloruro de nitrobenzoilo el colorante obtenido y se reduce el grupo nitro a grupo amino.

Los ácidos aminobenceno o aminonaftalin-sulfónicos que sirven de componentes diazóicos contienen por lo menos dos grupos de ácido sulfónico y, de conveniencia, ningún otro substituyente o, a lo sumo, todavía un grupo metilo. En esos ácidos disulfónicos, el radical  $R_1$  corresponde por ejemplo a la fórmula

10.



15.

en la que  $p$  significa un número entero por valor de 2 a lo sumo, o sea 1 ó 2. Se emplean de preferencia ácidos aminonaftalindisulfónicos. Como ejemplos de componentes diazóicos cabe mencionar:

20.

- el ácido 1-aminobencen-2,4-disulfónico
- el ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico
- el ácido 1-aminobencen-2-metilbencen-3,5-disulfónico
- el ácido 1-aminonaftalin-3,6-disulfónico y
- el ácido 1-aminonaftalin-3,6,8-trisulfónico.

25.

Sumamente valiosos se han revelado sin embargo los colorantes de la fórmula (2) cuyos radicales  $R_1$  son los radicales del ácido 2-aminonaftalin-4,8-bisulfónico.

Los componente azóicos de la fórmula  $H-R_2-NH_2$  requeridos para la preparación de los colorantes aminoazóicos de la fórmula (3) contienen de conveniencia, además



282089

del grupo amino, uno a dos grupos alquilo y/o alcoxi con uno a dos átomos de carbono. Entran en consideración, por ejemplo:

- 5. - el 1-amino-2- o de preferencia el -3-metilbenceno
- el 1-amino-2- o -3-metoxibenceno
- el 1-amino-2- o -3-etilbenceno
- el 1-amino-2,5- o -3,5-dimetilbenceno
- el 1-amino-2-metoxi-5-metilbenceno y
- el 1-amino-2,5-dimetoxibenceno.

10. Para la acilación de los colorantes aminoazoicos de la fórmula  $R_1-N=N-R_2-NH_2$  así obtenibles se emplea, por ejemplo, cloruro de m-nitrobenzoílo o, de preferencia, un cloruro de p-nitrobenzoílo como el cloruro de 3-metil-4-nitrobenzoílo o, con ventaja, el cloruro de 4-nitrobenzoílo no ulteriormente substituído.

15. De los colorantes nitroazoicos así preparados se obtienen, por reducción, los colorantes aminoazoicos de la fórmula (3), y éstos se hacen reaccionar entonces con haluros de ácidos bibásicos que contienen carbono. Para ello entran en consideración, por ejemplo, los dihaluros de los ácidos dicarboxílicos aromáticos, heterocíclicos o alifáticos. Los dihaluros de los ácidos dicarboxílicos cíclicos únicamente contienen, de preferencia, un solo anillo. Como ejemplos cabe mencionar los dicloruros de los ácidos siguientes:

- 20. ácido fumárico,
- ácido butadiendicarboxílico-(1,4),
- ácido isoftálico,
- ácido tereftálico,
- 25. ácido piridin-2,4-, -2,5-, -2,6- o -3,5-dicar-

30.



31 OCT 1972

282089

boxílico,

ácido pirrol-2,5-dicarboxílico,

ácido furan-2,5-dicarboxílico y

ácido tiofen-2,5-dicarboxílico.

5. Sumamente valiosos resultan los derivados de urea de la fórmula (2) en que -X- significa un grupo -CO- que se obtienen a partir de los colorantes aminoazoicos de la fórmula (3) por reacción con fosgeno, el dicloruro del ácido carbónico.
10. La preparación de los colorantes aminoazoicos de la fórmula (3) a partir de los mencionados materiales de partida, por azocupulación, acilación y reducción de los grupos nitro, puede realizarse de manera conocida y corriente; y lo mismo el encadenamiento en los grupos amino por medio de bicloruros de ácido dicarboxílico, para producir las diamidas de ácido dicarboxílico, o por medio de fosgeno, para producir los derivados de urea de la fórmula (2).
15. De igual modo, también las capas fotográficas que conforme al invento han de contener por lo menos un colorante de la fórmula (2) pueden prepararse de manera conocida y corriente y emplearse para la confección de fotos en color.
20. En particular, los colorantes de la fórmula (2) pueden hallarse en un material poliestratificado que contiene, sobre un soporte de capas, una emulsión de bromuro de plata sensibilizada selectivamente para el rojo y teñida con colorante verdiazul, encima una emulsión de bromuro de plata sensibilizada selectivamente para el verde y teñida de púrpura y, por último, una capa sensible selectivamente para el azul y teñida de amarillo con un colorante de la
- 25.
- 30.



282089

fórmula (2).

Una ventaja especial de los colorantes de la fórmula (2) consiste en que son muy resistentes a los baños ácidos de oxidación, por ejemplo en un baño que contenga por litro de agua 5 g de bicromato potásico y 5 cc de ácido sulfúrico concentrado, lo cual se requiere cuando, en el curso del procedimiento de revelado, se necesita para las capas un baño disolvente de la plata (procedimiento de inversión).

10. En los ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso.

E J E M P L O 1.

15. 4 g del colorante de la fórmula (1) se disuelven en 800 cc de agua, se mezclan con 12 cc de una solución de saponina al 8% y se añaden a 1 kg de una emulsión de gelatina y bromuro argéntico que contiene 30 a 35 g de plata en forma de bromuro argéntico. Se homogeneiza, se desairea y se cuela esta mezcla sobre un soporte para imagen apropiado, por ejemplo una película de acetilcelulosa. Después de secar, se expone con selección del amarillo y se trata la capa de la manera siguiente:

1. Revelado de la imagen de plata durante 8 minutos a 20° C, con un baño que contiene en 1000 cc de agua 0,75 g de N-metil-p-aminofenol, 3 g de hidroquinona, 25 g de sulfito sódico, 40 g de carbonato sódico y 1 g de bromuro potásico;
2. enjuague durante 3 minutos;
3. fijación durante 5 minutos en una solución que contiene 200 g de tiosulfato sódico y 20 g de



31 OCT

232080

metabisulfito potásico disueltos en un litro de agua;

4. enjuague durante 5 minutos;
5. endurecimiento durante 5 minutos con solución acuosa de formaldehído al 4%;
5. enjuague durante 5 minutos;
7. blanqueo de la imagen de color, durante 10 a 20 minutos, con una solución que contiene, en un litro de agua, 60 a 100 g de bromuro potásico, 40 a 75 g de tiourea, 35 a 60 g de ácido clorhídrico al 30% y 0,001 g de aminooxifenazina;
10. 8. enjuague durante 10 minutos;
9. blanqueo de la plata residual, durante 10 minutos, con una solución de 60 g de sulfato de cobre, 80 g de bromuro potásico y 15 g de ácido clorhídrico al 30% en un litro de agua;
15. 10. enjuague durante 5 minutos;
11. fijación durante 5 minutos, como en 3;
12. enjuague durante 10 minutos.
20. Después de secar, queda una imagen parcial amarilla. Esta capa de imagen amarilla puede ser también una de las tres capas de un material policromo que contiene, como otras capas blanqueables según la imagen, una capa ciano sensibilizada para el rojo y una capa púrpura sensibilizada para el verde, en la disposición usual.
25. Los colorantes de las capas amarillas así preparadas y reveladas se distinguen por una gran solidez a la luz, y las partes de las capas decoloradas por blanqueo, por una gran pureza, sin signos de amarilleo aun después de exposición prolongada.
- 30.

31 0



En lugar del colorante de la fórmula (1) pueden emplearse también los colorantes amarillos que se obtienen a partir de los productos intermedios reseñados en la

Tabla que sigue, cuando el colorante aminomonoazoico obte-

5. nido a base del componente diazoico de la columna Y y del componente azoico de la columna II se acila con el cloruro de ácido de la columna III, se reduce el grupo nitro a grupo amino y, con ayuda del dicloruro de ácido indicado en la columna IV, se encadenan entre sí 2 moléculas de colorante
10. aminoacilaminoazoico en los grupos amino.

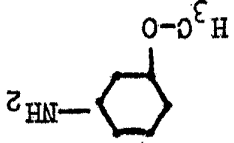
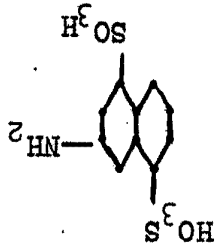
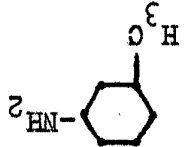
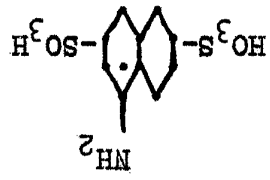
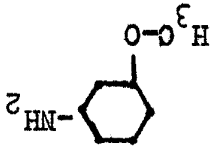
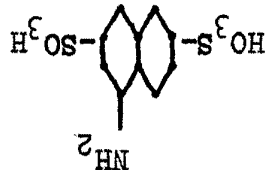
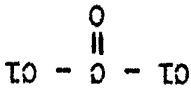

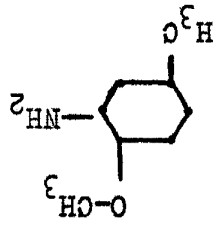
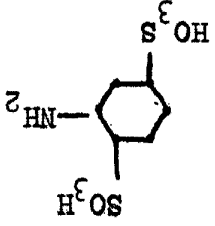

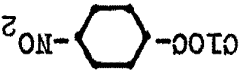



31 OCT. 1947

TABLA

282089


Nº	Componente diazótico	Componente azótico	Agente de acilación con grupos nitro	Agente de acilación para el encadenamiento
1				
2			"	
3	"		"	
4	"			
5	"			

				11
				10
			"	9
		"		8
				7
		"		6

282089



282089 3100



Como ya se ha señalado, los colorantes de la fórmula (2) pueden prepararse en general por métodos ya de sí conocidos, expuestos al principio. Para completar, he aquí una receta detallada para la preparación del colorante de la fórmula (1):

5. Se disuelven en 1200 partes de agua 61 partes de sal sódica del ácido 2-aminonaftalín-4,8-disulfónico y se ajusta la solución a 0°, con hielo. Se acidifica con 65 partes de ácido clorhídrico concentrado y se añaden en 10 minutos 50 partes de una solución acuosa de 14 partes de nitrito sódico. La diazoación se termina al cabo de poco tiempo y se añaden entonces 24 partes de 1-amino-3-metilbenceno que se ha disuelto con 30 partes de ácido clorhídrico concentrado en 200 partes de agua. Al cabo de 10 minutos se añaden en porciones 30 partes de acetato sódico cristalizado y se agita durante 24 horas a temperatura de 8 a 15°. Se calienta entonces hasta 70°, se añaden 500 partes de ácido clorhídrico concentrado y se deja enfriar hasta 20°. El colorante se precipita en forma de un polvo de color negro violado, Se filtra el colorante, se le disuelve en 2000 partes de agua a 85° y se añade carbonato sódico hasta reacción débilmente alcalina. Se agregan entonces 33 partes de acetato sódico anhidro y luego 38 partes de cloruro de 4-nitrobenzoílo finamente pulverizado. Se agita durante 2 horas a 85°, se añaden luego 15 a 20 partes de carbonato sódico anhidro y asimismo 300 partes de cloruro sódico; el colorante nitrobenzoilado se precipita y es separado por filtración. Se suspende este colorante en 2000 partes de agua de 40°, se agregan 26 partes de sulfuro sódico (al 100 %) en forma de solución acuosa y

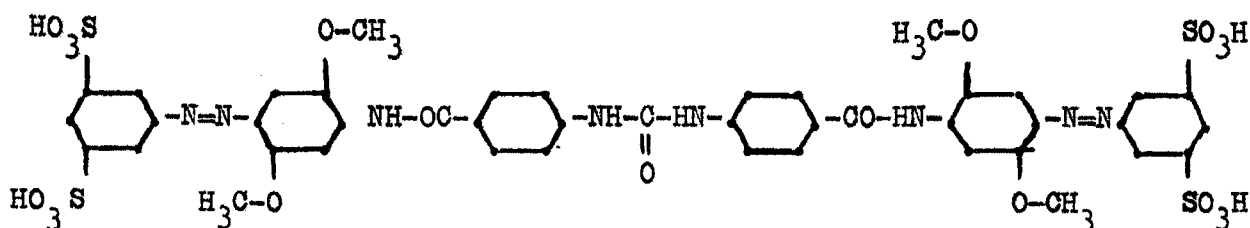


2 820 89

- se agita durante 2 horas a temperatura de 40 a 42°. Se hace precipitar el colorante con 250 partes de cloruro sódico y se le filtra a 20°. Se le vuelve a disolver en 3000 partes de agua de 40° y se añaden 80 partes de borato sódico. Entonces se pasa despacio fosgeno, a temperatura de 40 a 45°, hasta reacción ácida congo. Luego se neutraliza con unas 20 partes de solución de hidróxido sódico al 40%, se añaden 300 partes de cloruro sódico y se filtra a 25°. Eventualmente se reprecipita el colorante, se le separa lo más exento de sales que sea posible y se le seca.
- 5.
- 10.

E J E M P L O 2.

Se disuelven en caliente en 600 cc de agua 4 g del colorante de la fórmula



- y se añade esta solución, a 45° C, a 1 kg de una emulsión de haluro argéntico que contiene 15 a 35 g de plata, eventualmente en forma de haluro argéntico previamente expuesto.
15. Esta mezcla puede servir de capa filtrante amarilla.

Si esta capa filtrante contiene haluro argéntico previamente expuesto, se reduce éste a plata en el baño de revelado (1 del Ejemplo 1) y en un baño consecutivo de blanqueo cromático de la plata (7 del Ejemplo 1) se decolora el amarillo de filtro.

20.

Para un material que se destine al procedimiento

282089

OCT.



inversible, el haluro argéntico de la capa filtrante amarilla no debe estar previamente expuesto; su exposición se realiza con la segunda exposición del material.

EJEMPLO 3.

5. Se disuelven en 800 cc de agua 4 g de colorante de la fórmula (1) y se añade esta solución a 1 kg de una emulsión de bromuro de plata y gelatina. Después de colar y secar la capa, que también puede constituir una imagen parcial de un material de tres capas, se expone debajo de
10. un negativo de color cuya imagen parcial amarilla dosifica la impresión en la capa amarilla del material positivo.
- Esta imagen parcial amarilla se revela con una solución reveladora de la composición indicada en 1 del
15. Ejemplo 1 y luego se enjuaga. Mediante un baño que contiene por litro de agua 5 cc de ácido sulfúrico concentrado y 5 g de bicromato potásico, se elimina en forma de sulfato argéntico la plata de imagen originada. Por lo tanto, ya no puede ejercer acción reductora en el proceso de blanqueo cromático de la plata que sigue. Se enjuaga entonces la capa
20. y se la somete a una exposición total con luz blanca intensa. Todo el haluro de plata residual queda expuesto y se le blanquea en un proceso de revelado y un proceso consecutivo de blanqueo cromático de la plata, como en el Ejemplo 1, apartado 1 a 12. Se obtiene una imagen parcial positiva
25. de color amarillo.



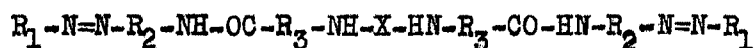
N O T A

Descrito el objeto del presente invento se describen como nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las solicitudes de las patentes suizas núms. 12.705/61 del 2 de Noviembre de 1961 y n° del 14 de septiembre de 1962, existiendo en ellas unidad de invención.

5.

1. Procedimiento para producir una imagen de colorante amarilla, por el procedimiento del blanqueo cromático de la plata, en una capa fotográfica caracterizado por el hecho de que se prepara, sobre un soporte, una capa con un colorante, por lo menos, de la fórmula

10.



en la que

15.

$R_1$  significa un radical bencénico o naftalínico que contiene por lo menos dos grupos de ácido sulfónico,

$R_2$  significa un radical bencénico ligado en posición para a los grupos  $-N=N-$  y  $-NH-$ ,

$R_3$  significa un radical bencénico ligado en posición meta o para a los grupos  $-OC-$  y  $-NH-$  y

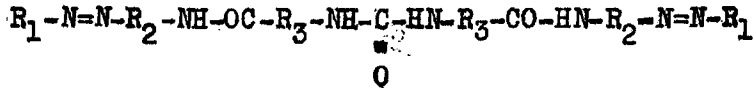
20.

X significa el radical de un ácido bibásico que contiene carbono.



282089<sup>97</sup> OCT.

2. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la capa contiene un colorante de la fórmula



5. en la que

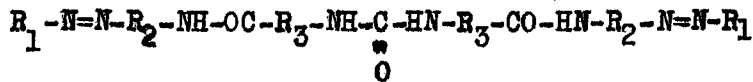
$R_1$  significa un radical bencénico o naftalínico que contiene dos grupos de ácido sulfónico por lo menos,

10.  $R_2$  significa un radical bencénico ligado en posición para a los grupos -N=N- y -NH- y

$R_3$  significa un radical bencénico ligado en posición meta o para a los grupos -OC- y -NH-.

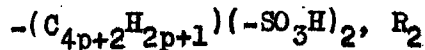
3. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que la capa contiene un colorante de la fórmula

15.



en la que

$R_1$  significa un radical aromático de la composición



20.  $R_2$  significa un radical bencénico ligado en posición para a los grupos -N=N- y -NH- y

$R_3$  significa un radical bencénico ligado en posición para a los grupos -OC- y -NH-, mientras



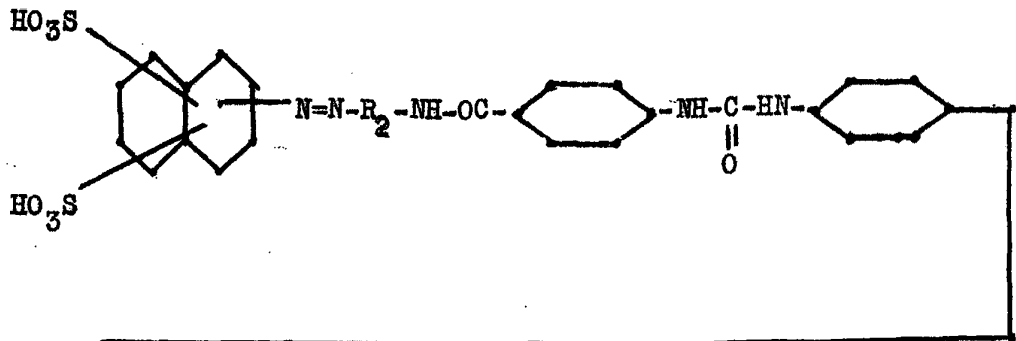
31

p es igual a 1 ó 2.

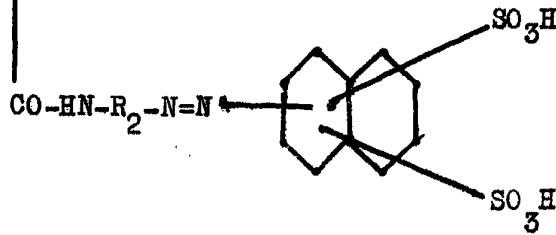
282089

4. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que la capa contiene un colorante de la fórmula

5.



10.



en la que R<sub>2</sub> significa un radical benecénico ligado en posición para a los grupos -N=N- y -NH-.

15.

5. Procedimiento, conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que a una capa de emulsión de gelatina y haluro de plata, sensible a la luz, se incorpora un colorante de una de las composiciones indicadas en las reivindicaciones anteriores.

20.

6. Procedimiento para producir una imagen de colorante amarilla.



282089<sup>31 0</sup>

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

Madrid, a 31 de Octubre de 1962

5.

CIBA, S.A.

*p.d.*

JAIMÉ ISERN MIRALLS

P.F.

*00001*