



283541

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR IMAGENES FOTOGRAFICAS POLI-CROMAS", a favor de la firma suiza CIBA, SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para preparar imágenes fotográficas policromas por el método del blanqueo cromático de la plata. Este método se base, como se sabe, en destruir los colorantes, y en particular colorantes azoicos, por medio de un tratamiento apropiado, en presencia de plata metálica. Conocido es el tratamiento en un baño que contiene un formador de complejo, neutro a ácido, y un catalizador de blanqueo.

5.

Según el concepto generalmente dominante, el blanqueo cromático debería desarrollarse estequiométrica-

10.



283541

mente en dependencia de la plata existente, en cuyo caso para la destrucción de un grupo azoico se necesitan cuatro átomos de plata. Cabría asumir, por lo tanto, que en un material que contenga varias imágenes parciales de plata las gradaciones de las imágenes parciales de color dependerán exclusivamente de las gradaciones de las imágenes de plata reveladas.

5. Pero no ocurre así, Las gradaciones de las imágenes parciales de color dependen además de muchos otros factores, como por ejemplo de la naturaleza de los diversos colorantes, del coloides de la capa, del espesor de la capa, del tipo de distribución de la plata dentro de la capa y de la composición y el tiempo de actuación del baño de blanqueo.

10.

Se han hecho ya propuestas para orientar las gradaciones con independencia de las imágenes parciales de color, y en particular hacerlas más planas; así, por ejemplo, mediante incorporación a las capas fotosensibles de catalizadores de blanqueo resistentes a la difusión, mediante empleo de agentes de oxidación en el procedimiento de blanqueo o mediante el empleo de varios baños de blanqueo cromático.

15.

Ahora se ha descubierto que, sorprendentemente, en la preparación de imágenes fotográficas policromas por el método del blanqueo cromático de la plata con ayuda de catalizadores se logran efectos sumamente favorables si el material fotográfico impresionado se trata, antes del blanqueo del color, en un baño no revelador y que por sí solo no blanquea, al que se ha añadido un catalizador de blanqueo cromático capacitado para la difusión.

20.

25.

El material fotográfico que se emplea es, por ejemplo, un material que consta de un soporte para las capas, de una capa teñida de verdiazul, de una capa teñida de

30.

283541



5. purpura y de una capa teñida de amarillo, hechas de un coloide hidrófilo como la gelatina y cada una de las cuales contiene una imágen de plata revelada. El material puede también llevar las capas en otro orden, puede contener en lugar de las capas partículas teñidas, de la índole de las emulsiones de grano mixto, el soporte puede ser transparente o reflectante y, por último, pueden existir además otras capas, como capas adhesivas, capas intermedias, capas de filtro y capas recubridoras. Este material puede contener también los aditivos de emulsión corrientes, como humectantes, sensibilizadores ópticos y químicos y, en una o en varias capas o en capas intermedias, también además pequeñas cantidades de catalizadores de blanqueo.

10. El baño de blanqueo cromático consta ordinariamente de una solución acidoacuosa, por ejemplo acidoclorhídrico, y por lo menos un formador de complejo, por ejemplo bromuro potásico o tiourea. Este baño puede contener también pequeñas cantidades de catalizador de blanqueo. Sin embargo, las cantidades de catalizador empleadas eventualmente en el material y/o en el baño de blanqueo deben estar medidas de modo que no basten para un blanqueo completo de todos los formadores de colorante por parte de la plata de imágen existente en el tiempo de que se disponga.

15. El baño de por sí no blanqueante y que contiene el catalizador de blanqueo puede ser, por ejemplo, un baño de los que se llaman "de paro", un baño endurecedor, un baño fijador neutro o ligeramente ácido o un baño especial. De preferencia, el catalizador se añade al baño fijador o a un baño especial que sigue al baño fijador. Este baño especial puede constar de una solución acuosa neutra del catalizador
- 20.
- 25.
- 30.

283541



y de un humectante. Como el catalizador sólo se difunde lentamente, es admisible un lavado después del baño que contiene el catalizador y antes del baño de blanqueo.

5. Los catalizadores de blanqueo apropiados son conocidos; así, cabe emplear como catalizadores de blanqueo las quinoxalinas, las fenazinas, las quinolinas, las aloxazinas y la cinolina.

10. Una modalidad preferida de realización del procedimiento de este invento consiste por lo tanto en impresionar y revelar de manera ordinaria un material fotosensible de varias capas, carente de catalizador de blanqueo y teñido con colorantes azoicos, fijar luego en un baño que contenga un tiosulfato y un catalizador de blanqueo, blanquear seguidamente (después de un lavado intermedio) en un baño sin catalizador y, por último, suprimir como de costumbre la plata residual.

15. Con el procedimiento que aquí se expone, se logra una acción muy uniforme del catalizador en las diversas capas y un buen comportamiento del catalizador por lo que atañe a su difusión, de modo que no se presenta, como ocurre
20. con el procedimiento ordinario, un blanqueo excesivo de las capas más altas.

A diferencia de los procedimientos que se han
25. dado a conocer hasta ahora, el procedimiento de este invento permite por último armonizar recíprocamente las diversas gradaciones de color de modo que al exponer con luz blanca se obtengan curvas de gradación de color planas y de curso mutuamente paralelo y que al exponer con luz de un solo color del espectro se obtengan curvas de gradación de curso
30. más abrupto. Así pues, si se copia una tabla cromática que

283541



contenga también una cuña fotométrica gris, se obtiene una imagen en la que la parte gris se reproduce correctamente y en la que los colores matizados presentan gran saturación.

5. Si este procedimiento condujera a un blanqueo intenso de las capas bajas, se puede realizar un equilibrio de las imágenes parciales de color distribuyendo el catalizador entre el baño brevio y el baño de blanqueo del color.

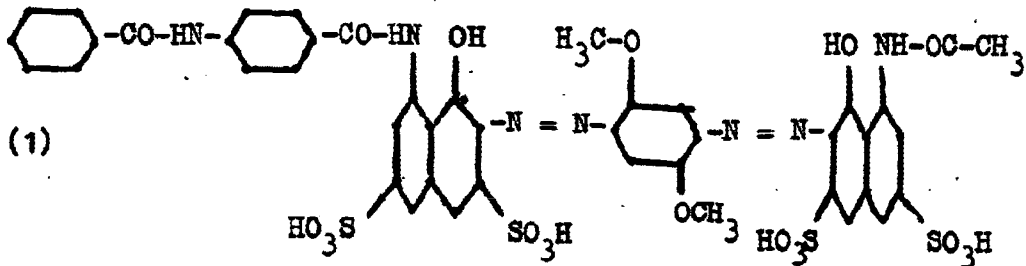
10. En los ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso. Las temperaturas se expresan en grados centígrados.

EJEMPLO 1.

15. Sobre una película de acetato de celulosa provistas de capa adhesiva se aplican consecutivamente las capas siguientes:

1. Emulsión de bromuro de plata en gelatina, sensible al rojo, que contiene el colorante verdiazul de la fórmula

20.



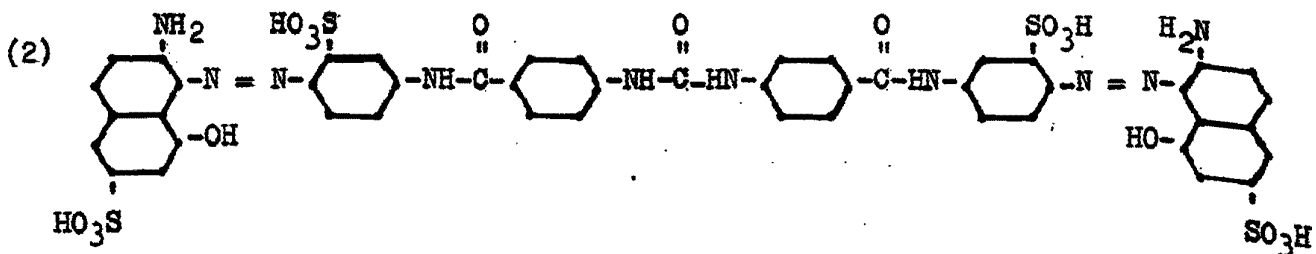
25.

2. Capa intermedia de gelatina.
3. Emulsión de bromuro de plata en gelatina, sensible al

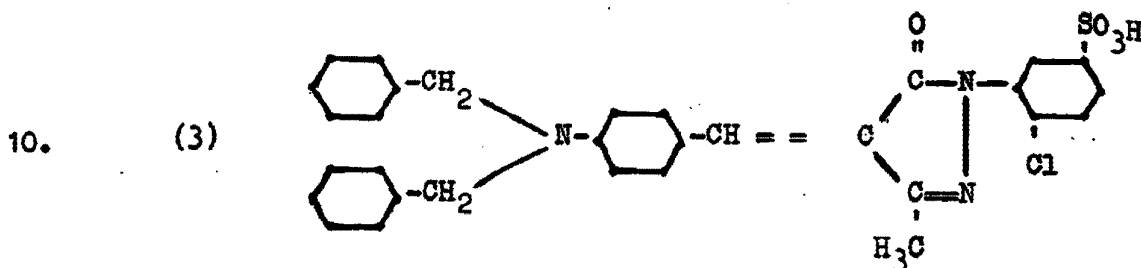


283541

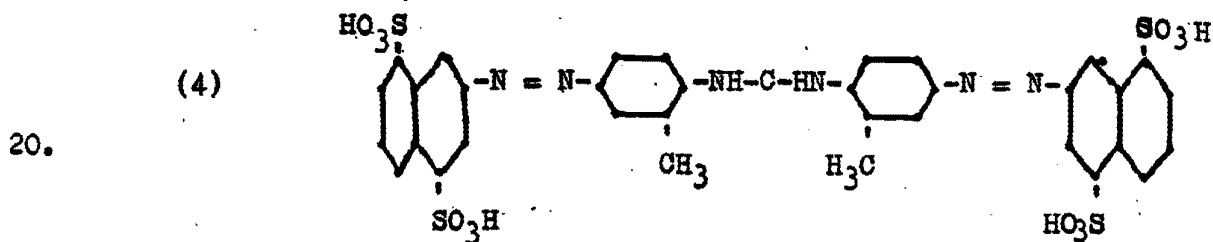
verde, que contiene el colorante púrpura de la fórmula



5. 4. Capa de filtro amarilla, que contiene el colorante de la fórmula



15. 5. Emulsión de bromuro de plata en gelatina, sensible al azul, que contiene el colorante de la fórmula



25. y como agente precipitador una mezcla de un producto de reacción de diciandiamida y formaldehído, un poco de formiato sódico y bisulfato sódico.



6. Capa protectora de gelatina. 283541

Esta película se expone detrás de una cuña fotométrica gris, cuatro veces, a saber:

- 1. con luz roja solamente,
- 2. con luz verde solamente,
- 3. con luz azul solamente,
- 4. con luz roja, verde y azul,

10. armonizando al mismo tiempo las exposiciones de modo que la cuarta cuña después del tratamiento aparezca de color gris neutro.

Las imágenes obtenidas se designan en lo que sigue como "cuña roja", "cuña verde", "cuña azul" y "cuña gris".

15. Después de endurecer en un baño de formaldehído se revela la película en un revelador de metol-hidroquinona y se la trata en un baño de paro de ácido acético y en un baño fijador de tiosulfato. Después de un lavado, se trata la película durante 10 minutos en un baño que contiene por litro 3 mg de clorhidrato de 2-amino-3-oxifenazina y al que pueden agregarse todavía, a fin de lograr mejor humectación, 4 cm³ de una solución al 1,25% del producto de adición de 35 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol octadecílico.

20. Después de un lavado intermedio de 5 minutos, se trata durante 3 3/4 minutos en el baño de blanqueo cromático siguiente:

| | | |
|-----|---|----------------------|
| 25. | bromuro potásico | 100 g |
| | tiourea | 10 g |
| | ácido clorhídrico (al 36%) | 70 cm ³ |
| 30. | solución al 1,25% del producto de adición de 35 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol octadecílico | 10 cm ³ |
| | agua hasta | 1000 cm ³ |



1001

5. A continuación se lava; se rehalogena la plata residual con un baño de nitrato de cobre muy clorhídrico, se vuelve a lavar, se fija por segunda vez, se lava de nuevo y se seca. La duración del tratamiento en el baño de blanqueo del color se elige, a base de ensayos de modo que sea exactamente suficiente para blanquear justo por completo los colorantes en los lugares de mayor exposición en todas las capas.

10. Con fines comparativos, se trató como antes una serie de cuatro exposiciones obtenida de la misma manera, pero omitiendo el baño intermedio que contenía el catalizador y añadiendo en cambio el mismo catalizador al baño de blanqueo del color en cantidad de 2 mg por litro. Para el blanqueo justo por completo precisó entonces que la duración del

15. tratamiento en el baño de blanqueo del color fuera de 7 minutos. Los resultados obtenidos en los ensayos comparativos se resumen, por lo que atañe a la gradación (valor gamma) y a la gamma de exposición en la tabla que sigue, en la que la gamma de exposición se designa con $\Delta \log E$.

20.

$$\Delta \log E = \log E_{\max} - \log E_{\min}$$

25. En esta ecuación, E_{\max} y E_{\min} significan las exposiciones máxima y mínima aprovechables en la técnica del tiraje. Las densidades cromáticas se midieron con un densitómetro Macbeth-Ansco, al trasluz; los valores gamma corresponden a las partes rectilíneas de las curvas de gradación.



283541

| Designación de la cuña | Filtro de medición | Catalizador en el baño intermedio | | Catalizador en el baño del color | |
|------------------------|--------------------|-----------------------------------|-----------------|----------------------------------|-----------------|
| | | gamma | $\Delta \log E$ | Gamma | $\Delta \log E$ |
| Cuña gris | (rojo | 0,8 | 1,9 | 0,9 | 1,4 |
| | (verde | 1,1 | 1,9 | 1,5 | 1,4 |
| | (azul | 1,2 | 1,9 | 1,6 | 1,4 |
| Cuña roja | rojo | 0,9 | 1,4 | 1,0 | 1,2 |
| Cuña verde | verde | 1,1 | 1,5 | 1,2 | 1,2 |
| Cuña azul | azul | 0,8 | 1,5 | 0,9 | 1,4 |

Los mismos resultados que en el ensayo con el catalizador en el baño intermedio se obtienen si se emplea el catalizador de blanqueo en el primer baño fijador. Asimismo puede intercalarse, con resultado semejante, un baño endurecedor de formaldehído, que contiene una pequeña cantidad de catalizador, entre el primer baño de fijación y el baño de blanqueo del color.

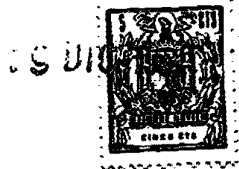
5.

El colorante de la capa sensible al rojo puede prepararse como sigue:

10.

Se diazoan 198 partes de 1-amino-2,5-dimetoxi-4-nitrobenceno en suspensión de ácido clorhídrico y se copia el compuesto diazoico con 361 partes de ácido 1-acetilamino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico. El colorante nitromonoazoico obtenido se reduce alcalinamente con sulfuro sódico convirtiéndolo en colorante aminomonoazoico. Este se purifica

15.



200541

5. por reprecipitación, se diazoa y el compuesto diazoico se copula, en una mezcla de piridina y amoníaco acuoso, con 542 partes de ácido 1-(4-benzoilamino-benzoilamino)-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico. El colorante disazoico obtenido es liberado de las impurezas de color violado mediante reprecipitación repetida.

10. El colorante de la capa sensible al verde se prepara por copulación de ácido 1-amino-4-nitrobenceno-2-sulfónico diazoado con ácido 2-amino-8-oxinaftalin-6-sulfónico en medio ácido, reducción del colorante nitroazoico, condensación con cloruro de 4-nitrobenzoilo, reducción del colorante nitroazoico para convertirlo en colorante aminoazoico y ligadura a los grupos amino para convertirlo en derivado ureico por medio de fosgeno.

15. El colorante de la capa de filtro amarilla se prepara de la manera siguiente:

20. Se disuelven en 160 cc de agua 9,7 g de 1-(2'-cloro-5'-sulfofenil)-3-metilpirazolona, se ajusta un pH de 6,0 por adición de lejía sódica y se calienta en reflujo a 70°C. Agitando, se hace afluir a esta solución, en el curso de 5 minutos, una disolución, calentada a 70°C, de 10 g de aldehído p-dibencilaminobenzoico en 200 cc de alcohol (al 96%), que contiene una adición de 0,2 cc de piperidina. A continuación se calienta durante 1/4 de hora a temperatura de ebullición y agitando y luego se enfría

25. la solución reaccional hasta la temperatura ambiente y se la deja en reposo durante 16 horas.

30. Después de separar la pequeña porción de aldehído p-dibencilaminobenzoico que no ha entrado en reacción, se evapora completamente la solución en vacío, a temperatura



283541

de 50 a 80°C. El colorante bruto (84 g), de color anaranjado, se purifica recristalizándolo del alcohol.

EJEMPLO 2.

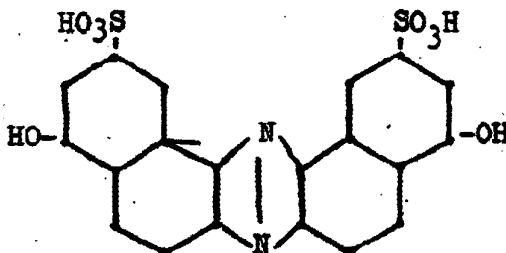
Se procede tal como se ha indicado en el ejemplo

5. 1, pero empleando después de la fijación y del lavado consecutivo, en lugar del baño que contiene clorhidrato de 2-amino-3-oxifenazina, un baño que contiene por litro 4 cc de una solución al 1,25% del producto de adición de 35 moles de óxido de etileno a 1 mol de alcohol octadecílico y uno.
10. de los catalizadores siguientes:

- a) 20 mg de 2,3-diaminofenazina
- b) 200 mg de riboflavina
- c) 600 mg de 2-metilquinoxalina
- d) 200 mg de 2,3-dimetilquinoxalina
- 15. e) 100 mg de ácido 2-amino-3-oxifenazinox-sulfónico
- f) 50 mg de ácido 5,5'-dioxi-dinaftazin-(1,1'-2,2')-7,7'-disulfónico, de la fórmula

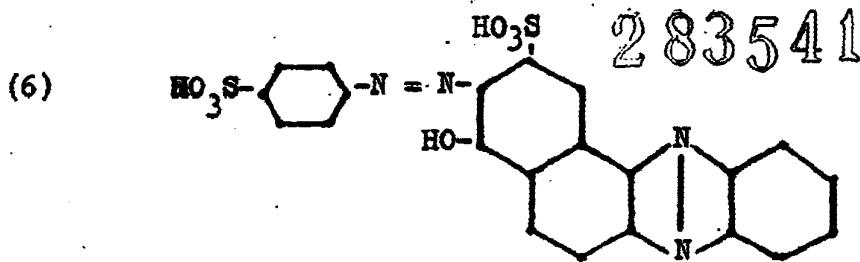
20.

(5)

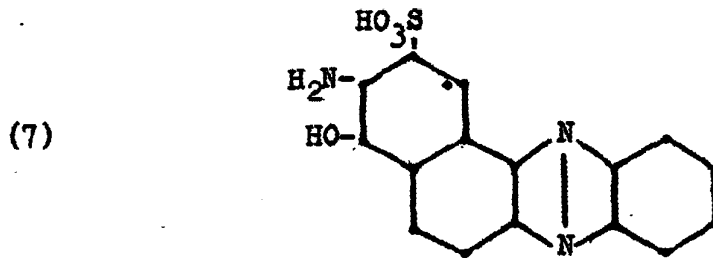


25.

- g) 30 mg del compuesto azínico de la fórmula



5. h) 20 mg del compuesto azínico de la fórmula



10.

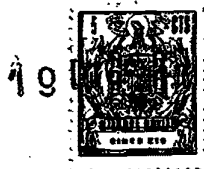
En todos los casos se logra un blanqueo completo. También las combinaciones de estos catalizadores proporcionan buenos resultados.

15.

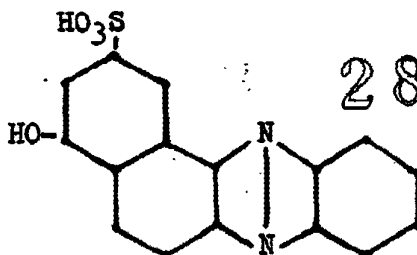
El ácido 2-amino-3-oxifenazin-x-sulfónico (e) puede obtenerse por sulfonación de 2-amino-3-oxifenazina con ácido sulfúrico fumante.

20.

El compuesto azínico de la fórmula (6) se obtiene si se calienta a temperatura de 80 a 90°, durante una hora y en medio muy ácido (ácido clorhídrico, pH = 0,8), el colorante monoazoico, copulado con ácido, a base de ácido 1-amino-bencen-4-sulfónico diazoado y ácido 2-fenilamino-5-oxinaftalín-7-sulfónico, y el compuesto obtenido, de la fórmula



(8)



283541

5. se copula en medio alcalino con 1-aminobencen-4-sulfónico diezoado.

El compuesto azínico de la fórmula (7) puede prepararse de la manera siguiente:

Se disuelven en 860 cc de hidróxido sódico 1-n

10. 0, 1 moles del compuesto de la fórmula (6). En el curso de 5 minutos se añaden a 70° 78 g de hidrosulfito sódico al 82%. Tan pronto como la mezcla reaccional se ha vuelto pardoamarillenta, se añade ácido clorhídrico concentrado hasta reacción congo fuertemente ácida, se separa por filtración el precipitado originado y se le lava con agua para quitar el ácido. El residuo verde grisáceo se disuelve en solución diluida de hidróxido sódico y se ajusta el pH a 6,5 con ácido acético. El producto se precipita entonces por salificación con acetato sódico, se separa por filtración, se vuelve a
20. disolver en agua para purificarlo más, se filtra la solución para separar las impurezas y se la mezcla con cloruro sódico. El cristalizado precipitado se filtra por succión y se seca en vacío a temperatura de 40 a 50°. Se obtiene un polvo pardo obscuro. El rendimiento es aproximadamente del 85% de la teoría.
- 25.



1961

NOTA

283541

5. Hecha la descripción del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las patentes suizas núm. 14837/61, depositada en 20 de Diciembre de 1.961, y núm. 12743/62, depositada en 30 de Octubre de 1.962, existiendo en ambas unidad de invención.

10. 1. Procedimiento para preparar imágenes fotográficas policromas, por el método del blanqueo cromático de la plata, con ayuda de catalizadores, caracterizado por el hecho de que el material fotográfico impresionado se trata, antes del blanqueo del color, en un baño no revelador y por sí solo no blanqueante, al que se añade un catalizador de blanqueo del color capacitado para la difusión.

15. 2. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el baño fijador de la imagen de plata contiene el catalizador de blanqueo del color.

20. 3. Procedimiento conformes a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el baño endurecedor contiene el catalizador de blanqueo del color.

4. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que un baño especial después del baño de fijación contiene el catali-

283541



zador de blanqueo del color.

5. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el catalizador de blanqueo del color es una azina.

5. 6. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el catalizador de blanqueo del color es una fenazina.

7. Procedimiento para preparar imágenes fotográficas polícromas.

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

Madrid, a 19 de Diciembre de 1.962

CIBA, SOCIETE ANONYME

p. a.

JAIMÉ ISERN MIRALLES

P. P.

15.