

CASE 5035/E.

27



28 5554.

285554

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MATERIALES FOTO-
GRAFICOS", a favor de la firma suiza CIBA, SOCIETE ANONYME,
residente en BALE (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Los colorantes amarillos son necesarios para las ca-
pas de gelatina en el procedimiento de reproducción de fo-
tografía en color, como colores de fondo para la constitu-
ción de la capa, y asimismo como colores de filtro. En el
5. procedimiento de blanqueo de color argéntico se pide a los
colorantes las más elevadas exigencias. En general, pero es-
pecialmente para la imagen de inspección, se requiere una
buena sÓlidez a la luz, y asimismo una buena propiedad de blan-
queo en el baÑo de blanqueo del color argéntico. Es ventajosa

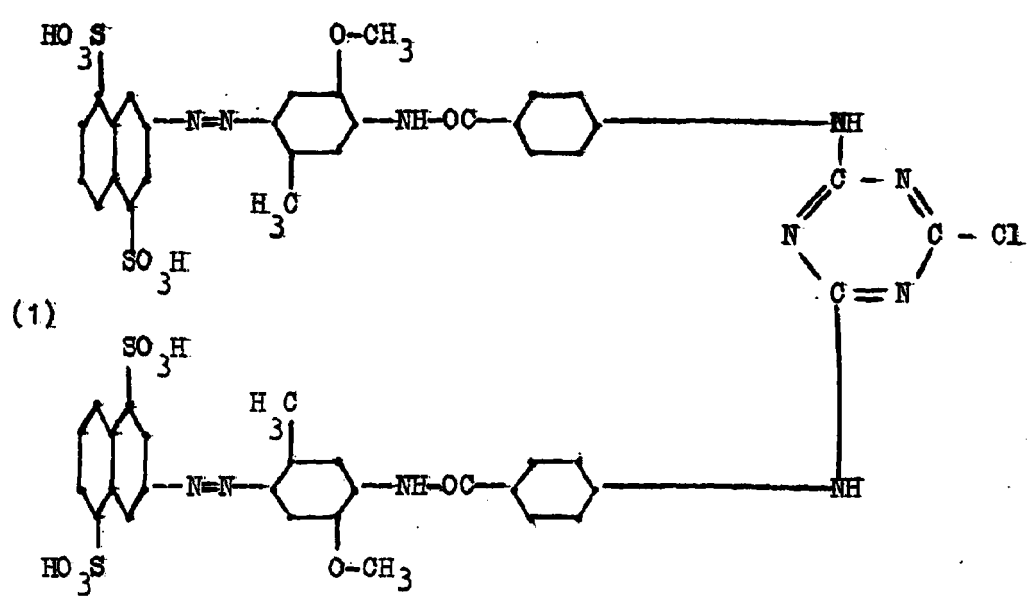


285554

una buena solubilidad al agua para la fácil preparación de las capas, pero por otra parte se requiere una elevada solidez de difusión. El colorante amarillo se utiliza como colorante de la imagen, así absorberá luz en un alcance de ondas de 400 a 480 milimicras, pero sin embargo será altamente transparente en zonas espectrales usuales.

Además puede utilizarse un colorante amarillo, como colorante de filtro, en el procedimiento de blanqueo del color argéntico, si la capa de filtro contiene tanto bromuro de plata pre-expuesto, que el amarillo se blanquee totalmente en el baño de blanqueo de color, El alcance de la absorción de tales colorantes de filtro asciende desde 400 a 500 o incluso hasta 520 milimicras.

Ahora se ha observado, que cumplen estas condiciones especialmente buenas los colorantes amarillos del siguiente grupo circunscrito. Como ejemplo, se cita el colorante de la fórmula

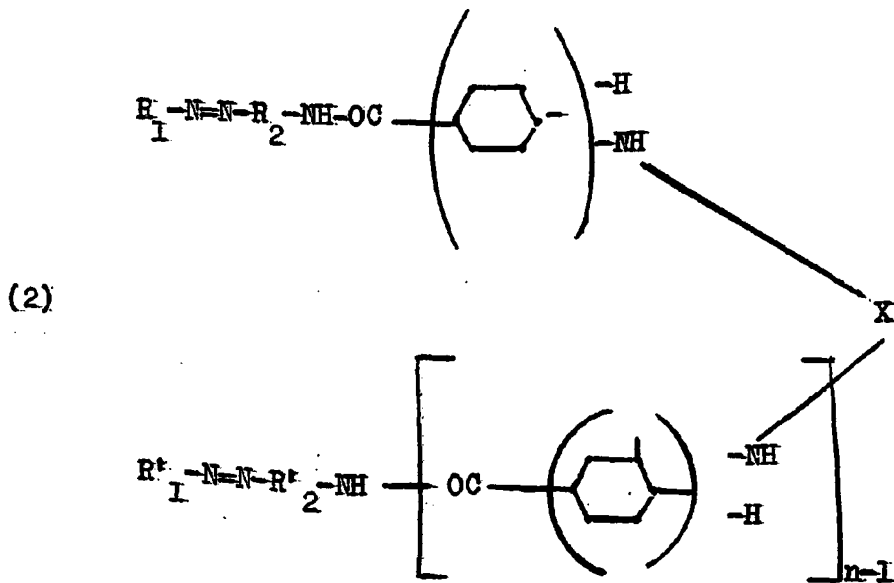


27 FEB



285554

El objeto de la invención lo constituyen materia-
 les fotográficos para el procedimiento de blanqueo del
 color argéntico, los cuales se caracterizan porque con-
 tienen sobre un soporte una capa con por lo menos un
 5. colorante de la fórmula

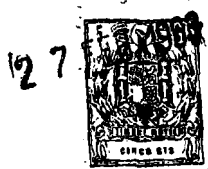


en la que

R_1 y R_1' significan radicales de benceno o de naf-
 taleno,

R_2 y R_2' significan radicales de benceno o de naf-
 taleno enlazados en posición para a los
 grupos $-N=N-$ y $-NH-$,

X significa un radical 1,3,5-triazínico enla-
 zado en posición 2 y 4 a los grupos $-NH-$, y

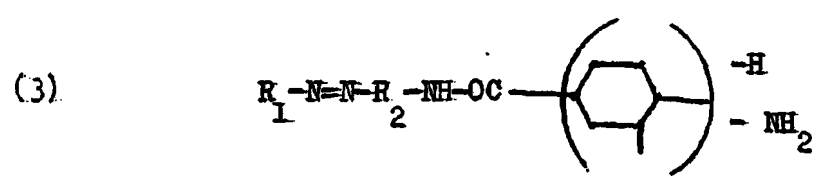


200554

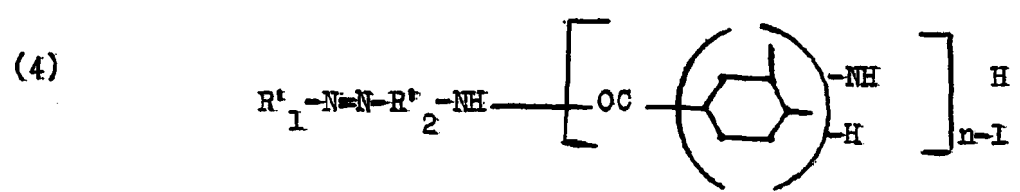
n, significa un número entero de valor 2 a 10
sumo,

con lo cual la molécula total del colorante contiene por lo menos 3 grupos de ácido sulfónico.

5. Los colorantes de la fórmula (2) pueden prepararse en forma de por sí conocida, en la que una 1,3,5-triazina, que está sustituida mediante átomos de halógeno en por lo menos dos de las posiciones 2,4 y 6, se condensa por una parte con colorantes aminoazoicos de la fórmula



10. y por otra con colorantes aminoazoicos de la fórmula



en las que

R₁^t, R₁^t, R₂^t, R₂^t y n tienen la significación indica-



da, 285554

y porque los productos de condensación así originados, si contienen todavía un átomo de halógeno capaz de reaccionar, se hacen reaccionar eventualmente con un compuesto de nitrógeno básico o con un compuesto, que es capaz de reemplazar este átomo de halógeno mediante otro sustituyente.

5.

Se alcanzan los colorantes aminoazoicos de la fórmulas (3) y (4), si un compuesto diazoico de una amina de la serie del benceno o del naftaleno, conteniendo preferentemente grupos sulfónicos, se copula con un amino'benceno,

10.

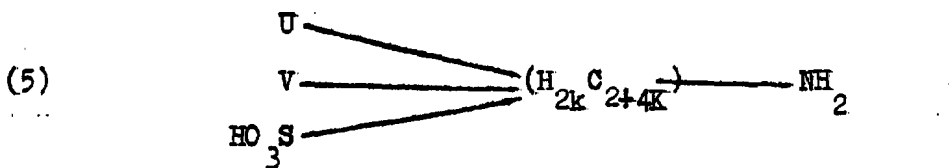
que copula al grupo amino en posición para, o un l-aminonaftaleno ($H-R'_2-NH_2$, $H-R''_2-NH_2$), se acila el colorante originado con cloruro de m-nitrobenzoilo o de nitrobenzoilo, y se reduce el grupo nitro para formar el grupo amino. En los colorantes de la fórmula (4) se puede dejar de hacer la acilación y reducción subsiguiente (n=1).

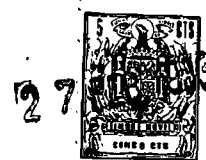
15.

Los aminobencenos o aminonaftalenos utilizados, como componentes diazoicos, pueden contener asimismo otros sustituyentes, por ejemplo grupos alquilo, como metilo o etilo, grupos alcoxi, como metoxi o etoxi, átomos de halógeno, como bromo o especialmente cloro, pero especialmente por lo menos un grupo ácido, soluble en agua, como un grupo de ácido carboxílico o preferentemente un grupo de ácido sulfónico. Los componentes diazoicos correspondiente asimismo a la fórmula

20.

25.





285554

en la que

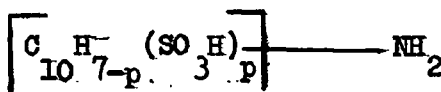
U y V pueden ser iguales o diferentes y significan átomos de hidrógeno, átomos de cloro, grupos alquilo, alcoxi o sulfónicos, y

5. k, significa un número entero de valor 2 a lo sumo.

Entre estos compuestos diazoicos de la serie del benceno (k=1) o de la serie del naftaleno (k=2) son valiosos, por ejemplo los ácidos aminonaftalen sulfónicos de la fórmula

10.

(6)



en la que

p significa un número entero de valor 3 a lo sumo.

Se citan como ejemplos de compuestos diazoicos:

- el ácido 1-aminobencen-2-sulfónico,
- el ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,
- el ácido 1-aminobencen-4-sulfónico,
- el ácido 1-aminobencen-2,4-disulfónico,
- el ácido 1-aminobencen-2,5-disulfónico,
- el ácido 1-amino-2-clorobencen-5-sulfónico,

15.

27



285554

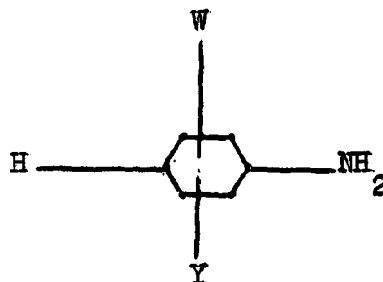
- el ácido 1-amino-2-metilbencen-4-sulfónico,
- el ácido 1-amino-4-metilbencen-5-sulfónico,
- el ácido 1-amino-2-metoxibencen-5-sulfónico,
- el ácido 1-aminonaftalen-6-sulfónico,
- 5. el ácido 1-aminonaftalen-7-sulfónico,
- el ácido 1-aminonaftalen-3,6-disulfónico,
- el ácido 1-aminonaftalen-3,6,8-trisulfónico,
- el ácido 2-aminonaftalen-6,8-disulfónico,
- el ácido 2-aminonaftalen-4,8-disulfónico,

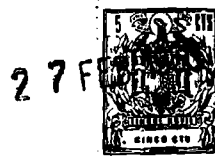
10. Los componentes azoicos de las fórmulas $H-R_2-NH_2$ y $H-R^1_2-NH_2$, para la preparación de los colorantes aminoazoicos de las fórmulas (3) y (4), contienen convenientemente, en caso de que pertenezcan a la serie del benceno, además del grupo amino todavía de uno o dos grupos alquilo y/o

15. alcoxi con uno o dos átomos de carbono. También pueden contener otros sustituyentes, que no neutralizan el poder de copulación, por ejemplo grupos acilamino de peso molecular inferior o grupos alquilsulfónilamino.

20. Se consideran, por ejemplo, componentes azoicos de la fórmula

)7)





en la que

285554

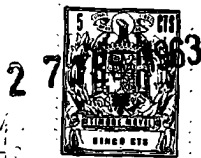
W e Y significan átomos de hidrógeno, grupos alquilo, como metilo o etilo, grupos alcoxi, como metoxi o etoxi,

5. Y significa un grupo acetilamino o metilsulfonilamino.

10. Componentes azoicos de la serie del naftaleno contienen el grupo amino en posición 1, y llevan, preferentemente en el núcleo de benceno no participe en la copulación, un grupo sulfónico y pueden llevar en posición 2 un grupo alcoxi, como metoxi.

Se pueden citar, como ejemplos, para tales componentes azoicos, las aminas siguientes:

15. el 1-amino-2-metilbenceno,
el 1-amino-3-metilbenceno,
el 1-amino-2-metoxibenceno,
el 1-amino-3-metoxibenceno,
el 1-amino-2-etoxibenceno,
el 1-amino-3-etoxibenceno,
20. el 1-amino-2,5-dimetilbenceno,
el 1-amino-2,5-dimetoxibenceno,
el 1-amino-2,5-dietoxibenceno,
el 1-amino-2-metoxi-5-metilbenceno,
el 1-amino-3-acetilaminobenceno,
25. el 1-amino-3-metilsulfonilaminobenceno,
el 1-aminonaftaleno,
el ácido 1-aminonaftalen-6-sulfónico,
el ácido 1-aminonaftalen-7-sulfónico,



28554

el ácido 1-amino-2-metoxinaftalen-7-sulfónico.

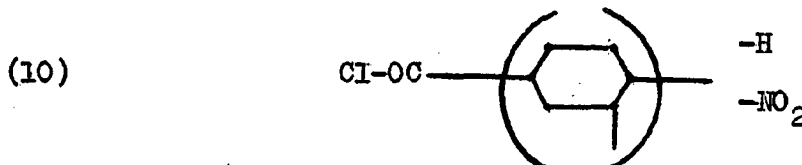
Para la acilación de los colorantes aminoazoicos así obtenibles, de la fórmula



y eventualmente de la fórmula



5. se utiliza un cloruro de nitrobenzoilo de la fórmula



como cloruro de 3-nitrobenzoilo o preferentemente cloruro de 4-nitrobenzoilo.



283504

- Tras reducción de los grupos nitro o grupos amino se condensan gradualmente los colorantes aminoazoicos de las fórmulas (3) y (4) en cualquier sucesión con una 1,3,5-triazina, que se halla sustituida por lo menos en dos de las posiciones 2,4 y 6, mediante átomos de halógeno. Se efectúan
5. ventajosamente esta condensación con cloruro de tricianógeno. El cloruro de tricianógeno puede condensarse en la proporción molar 1:2 con un colorante aminomonoazoico único. De esta forma se obtienen colorantes simétricos de la
10. fórmula (2), en la que es $R_1 = R'_1$, $R_2 = R'_2$ y $n=2$. Se alcanzan colorantes simétricos, si se condensa cloruro de tricianógeno con dos colorantes aminoazoicos de las fórmulas (3) y (4) diferentes entre sí. Se puede elegir, por ejemplo un colorante de la fórmula (3) y un colorante de la fórmula
15. (4) sin radical aminobenzoiilo ($n=1$) y/o dos colorantes aminoazoicos sustituidos en distinta forma.

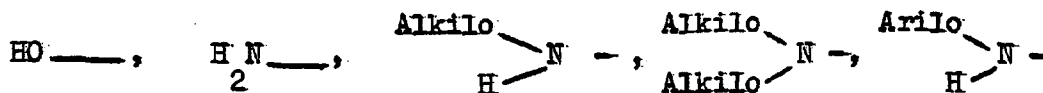
- Los productos de condensación así obtenibles, de 1 mol de cloruro de tricianógeno y 2 moles de colorante aminoazoicos contienen todavía dentro del anillo triazínico un
20. átomo de cloro capaz de reaccionar. Estos pueden intercambiarse, en caso deseado, con otros sustituyentes, por ejemplo un grupo oxi, o metoxi, o un grupo amino eventualmente sustituido ulteriormente. En último caso puede hacerse reaccionar el colorante, por ejemplo con amoniaco, una
25. monoalquilamina, como etilamina o metilamina, una dialquilamina, como dimetilamina, o dietilamina, una oxialquilamina como mono- o dietanolamina, una amina aromática, especialmente una de la serie del benceno. Se constituyen junto a esto, por ejemplo los siguientes radicales en intercambio
30. con respecto al último átomo de cloro del cloruro de tri-

27



28554

cianógeno:



5. Los radicales alquilo y arilo pueden contener otros sustituyentes, por ejemplo grupos de ácido sulfónico. Estos deben en todo caso estar aquí presentes, si la parte usual de la molécula del colorante contiene menos de tres grupos de ácido sulfónico.

10. En este caso se reemplaza adecuadamente el átomo de cloro en el anillo triazínico mediante el radical de un ácido aminoalquilsulfónico o un ácido aminobencen- o amino-naftalen-mono- o -disulfónico.

15. Usualmente pueden prepararse los colorantes de la fórmula (2) y las materias de partida necesarias para esto según métodos de por sí conocidos. Los compuestos diazoicos de las aminas de las fórmulas R_1-NH_2 y $R^*_1-NH_2$ se hacen reaccionar en medio ácido con los componentes azoicos de las fórmulas $H-R_2-NH_2$ ó bien $H-R^*_2-NH_2$, ventajosamente aminas difícilmente copulables en forma de ácido omega-metansulfónico con desdoblamiento subsiguiente del grupo de ácido metansulfónico.

20. Como es de observar, la condensación del cloruro de tricíanógeno se realiza en forma de pasos con ambos coloran-



33554

- tes aminoazoicos, en los que se efectúa preferentemente el primer paso en medio ácido y el segundo en medio debilmente ácido hasta neutro. En caso de que se utilice para ambos pasos el mismo colorante aminoazoico y deba disociarse un colorante diazoico simétrico, también puede reunirse inicialmente en la dosis total (2 moles) de colorante aminoazoico con el cloruro de triclorógeno (1 mol) y la transformación gradual se realiza mediante las condiciones usuales, de reacción.
- 5.
10. Si el producto de condensación así obtenible, se hace reaccionar todavía con una base conteniendo nitrógeno, se realiza esta reacción ventajosamente en medio alcalino, por ejemplo en presencia de un exceso de la base.
15. Finalmente se precipitan ventajosamente en la mezcla de reacción los colorantes de la fórmula (2) a un valor de pH desde 7 a 8 en forma de sus sales alcalinas, preferentemente sales sódicas. Para la purificación ulterior pueden precipitar una o varias veces en solución acuosa con acetato sódico y/o etanol y luego se filtra y se lava abundantemente con etanol. Según la elección de los componentes se eligen los colorantes de tonos de color amarillo verdoso a naranja.
- 20.
25. Como los propios colorantes, las capas fotográficas, que deben contener por lo menos un colorante de la fórmula (2) de acuerdo con la invención pueden prepararse en forma usual de por sí conocida, y se utiliza para la producción de la imagen de color. En conexión a esto, es de ver asimismo, que estos colorantes, que muestran todavía un átomo de halógeno enlazado en el anillo triazínico, pueden
- 30.



hacerse reaccionar con gelatina, de forma que se produce un enlace homopolar entre colorante y gelatina.

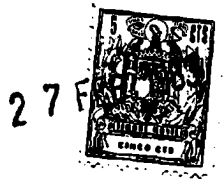
5. En especial, pueden estar presentes los colorantes de la fórmula (2) en un material de varias capas, que contiene sobre un soporte de capa una emulsión de bromuro de plata sensibilizada selectivamente de rojo, teñida con colorante azul verdoso, sobre eso una emulsión de bromuro de plata sensibilizada selectivamente de verde, teñida de púrpura, y seguidamente una capa selectivamente sensible, teñida de amarillo con un colorante de la fórmula (2).

10. Una ventaja de los colorantes de la fórmula (2) consiste asimismo, en que son muy resistentes con respecto a baños de oxidación ácidos, que contienen por litro de agua, 5 g de bicromato potásico y 5 cc de ácido sulfúrico concentrado, que luego se restringen, si en el curso del procedimiento de revelado precisan las capas un baño de solución argéntica. (procedimiento de inversión).

15. En los ejemplos siguientes, las partes significan mientras no se indique lo contrario, partes en peso, y los porcentajes tantos por ciento sobre el peso.

20. EJEMPLO 1.

25. 20 miligramos de colorante de la fórmula (1) se disuelven en 3,4 cc de agua. Esta solución se mezcla con 3 cc de una solución de gelatina al 6% y 3 cc de una emulsión de bromuro de plata (con un contenido de gelatina del 6,5% y 16 g de plata por kg.) y se vierte sobre una placa de 13x18 cm. Luego se blanquea según una cuña de pa-

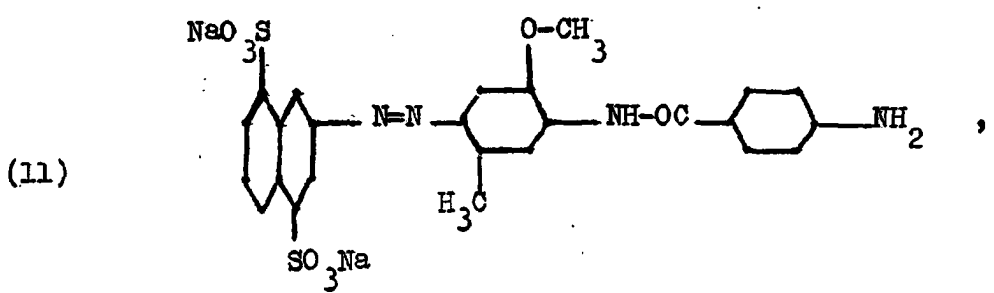


235554

so, se revela la imagen argéntica en un revelador de metol-
 -hidroquinona y se fija. En un baño que contiene en 1000
 partes en volumen, de 30 a 100 partes en volumen de ácido
 clorhídrico al 37%, de 40 a 120 partes de bromuro potásico,
 5. de 30 a 50 partes de tiourea y de 0,001 a 0,01 partes de
 aminooxifenazina, se blanquea el colorante de la imagen
 en dependencia de las dosis de plata presentes. Seguida-
 mente se elimina la plata excedente en un baño, que contie-
 ne en 1000 partes en volumen, 100 partes de cloruro sódico,
 10. 100 partes de sulfato de cobre cristalizado y 50 partes en
 volumen de ácido clorhídrico al 37%. Por último se fija de
 modo usual. Se obtiene una cuña de color amarilla, que mues-
 tra una imagen de marcha opuesta a la cuña de plata origi-
 nal y se blanquea de blanco puro en los lugares de mayor
 15. densidad de plata original, Una de tales imágenes amarillas
 puede ser parte asimismo de un material policromo.

El colorante de la fórmula (1), puede prepararse de
 la forma siguiente:

20. Por copulación del ácido 2-aminonaftalen-4,8-disul-
 fónico diazoado con 1-amino-2-metoxi-5-metilbenceno en me-
 dio acético ácido, acilación del colorante aminoazoico ob-
 tenido con cloruro de p-nitrobenzoilo, especialmente en me-
 dio acético ácido, y reducción del compuesto nitro con sul-
 furo sódico, se obtiene el colorante de la fórmula



285557



- 36,85 partes de este colorante monoazoico se disuelven en agua en 500 partes de agua. A la solución enfriada a 0° se vierte una solución de 5,54 partes de cloruro de tricloro de tricloro en 30 a 40 partes en volumen de acetona, con lo cual el cloruro de tricloro precipita nuevamente.
5. La condensación primaria se inicia inmediatamente y se lleva entre 0 y 5° C., hasta el final mediante instilación gradual de 30 partes en volumen de hidróxido sódico 1n. Por otra parte debe mantenerse el valor de pH de la solución por debajo de 6. 15 minutos después de finalizar la condensación se eleva la temperatura de la mezcla de reacción de 48 a 50° C. La segunda condensación se realiza a esta temperatura en 48 a 60 horas, con lo cual se mantiene el valor de pH entre 5,0 y 6,5 mediante la adición en forma de gotas de 30 partes en volumen de hidróxido sódico 1n. Tras enfriado de la mezcla se lleva el colorante en forma filtrable mediante adición de solución de acetato sódico y alcohol, se filtra en el nuche y se lava con alcohol. Para la purificación se precipita el colorante todavía de una a dos veces en solución acuosa con acetato sódico y alcohol, se filtra, se lava con alcohol, y se seca entre 50 y 60° en vacío. El colorante se presenta en forma seca, como un polvo desde naranja a pardo amarillento.
- 10.
- 15.
- 20.

E J E M P L O 2.

25. Se elabora, según la prescripción del ejemplo I, pero sin embargo en lugar de con el colorante de la fórmula (1), con uno de los colorantes cuya preparación se describe a continuación.



28554

- 6,7 partes de colorante de la fórmula (1) se tratan en 180 partes de agua con 80 partes en volumen de gamma-metoxipropilamina. La mezcla se calienta entre 80 y 90° durante dos horas. Tras enfriado se precipita el colorante
5. mediante adición de 25 partes en volumen de solución de acetato sódico 4n y 100 partes en volumen de alcohol etílico, se filtra en el nuche y se lava a fondo con alcohol, etílico. Se obtienen, tras secado entre 50 y 60° C en vacío, unas 5,3 partes del colorante, que corresponden
10. a la fórmula (1), pero que contiene en el anillo de triazina, en lugar del átomo de cloro, el grupo (Ver fórmula original).

- Se alcanzan colorantes con propiedades muy similares, si se hace reaccionar el colorante de la fórmula (I),
15. en lugar de con gamma-metoxipropilamina, con los compuestos siguientes:
- hidróxido sódico (el átomo de cloro se sustituye mediante el grupo HO-).
- etanolamina,
20. ácido 1-aminobencen-3-sulfónico,
- dietilamina,
- monometilamina,
- ácido 4-aminobenzoico,
- ácido aminoetansulfónico,
25. amoniaco.

E J E M P L O 3.

Se trabaja según las indicaciones del ejemplo 1 con los colorantes, cuyas fórmulas se indican a continuación,

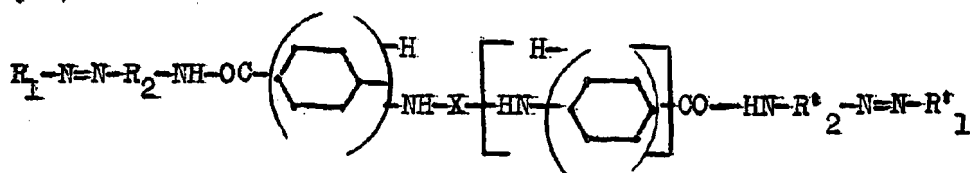


27

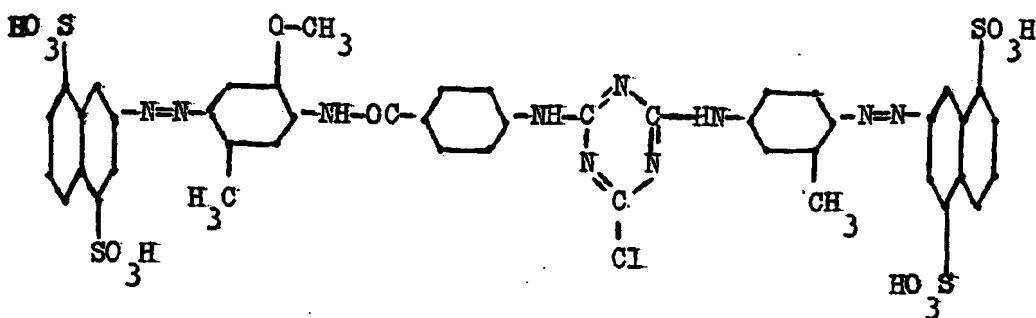
285554

y se obtiene así cuñas de color de marcha opuesta especialmente amarillas para formar las cuñas argénticas primordiales, que se bloquean de blanco puro en los sitios de mayor densidad de plata original. Los colorantes pueden prepararse según los métodos descritos en los ejemplos 1 y 2.

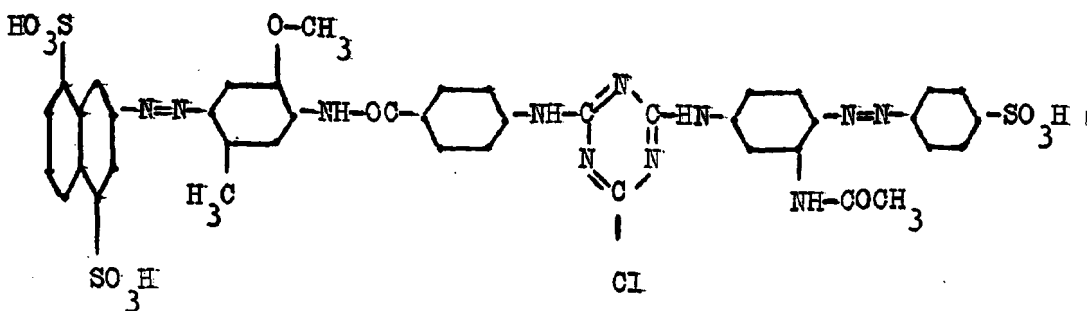
(2a)



(12)



(13)

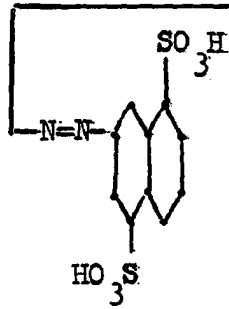
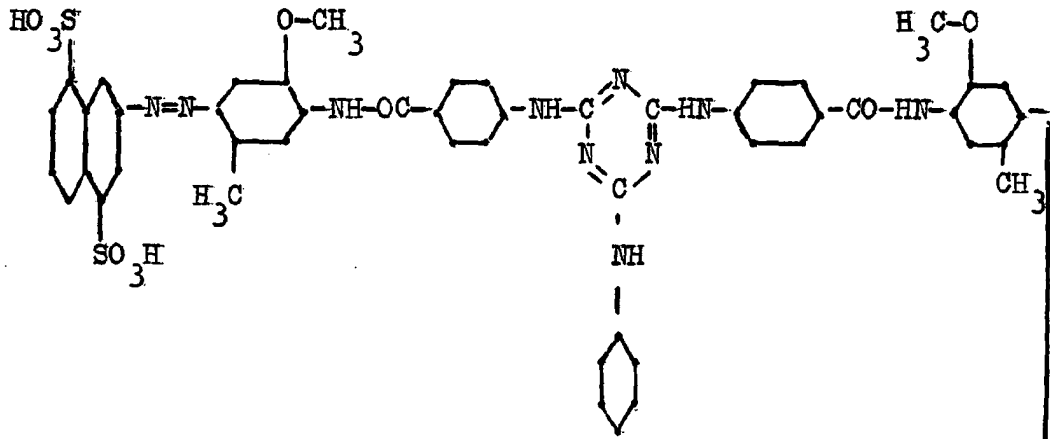




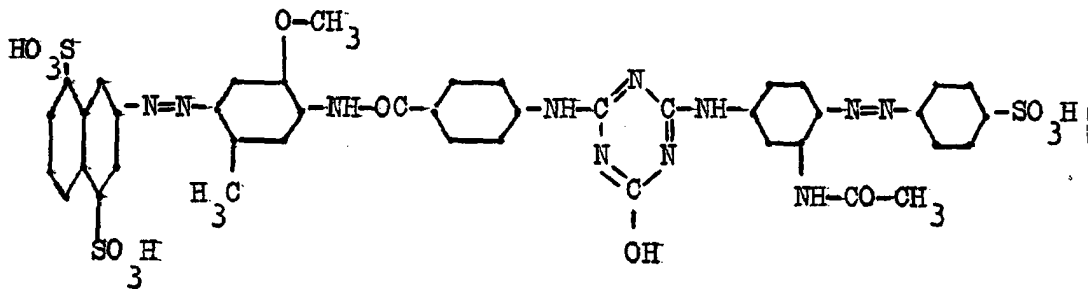
285554

27

(14)



(15)

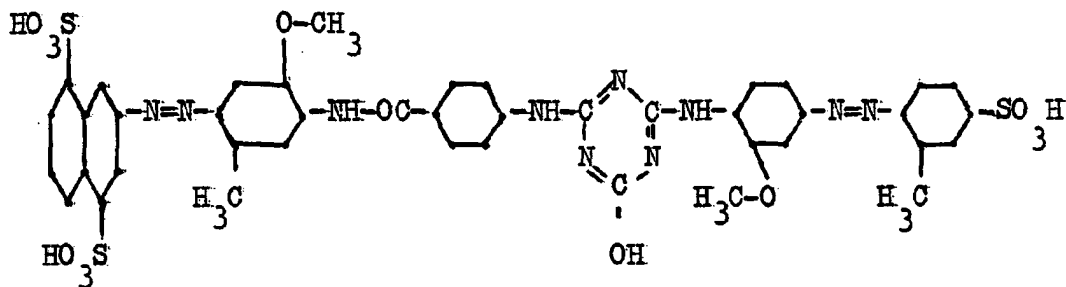


27

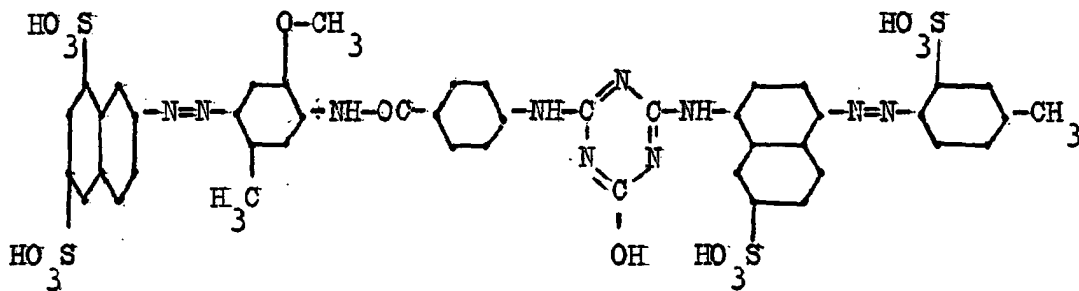


(16)

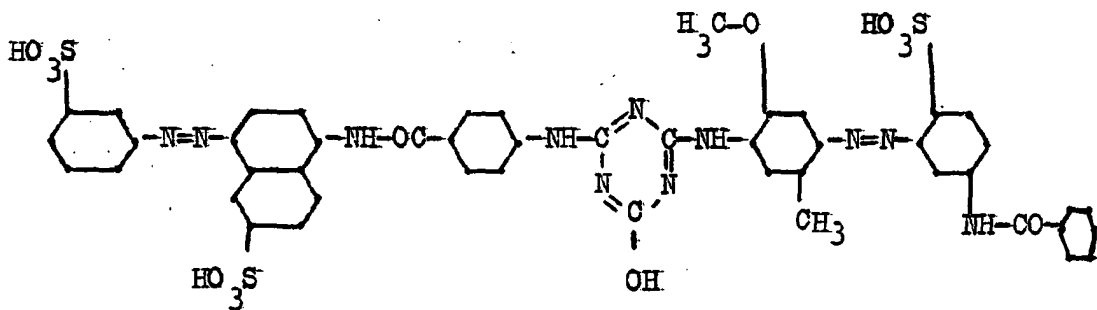
285554

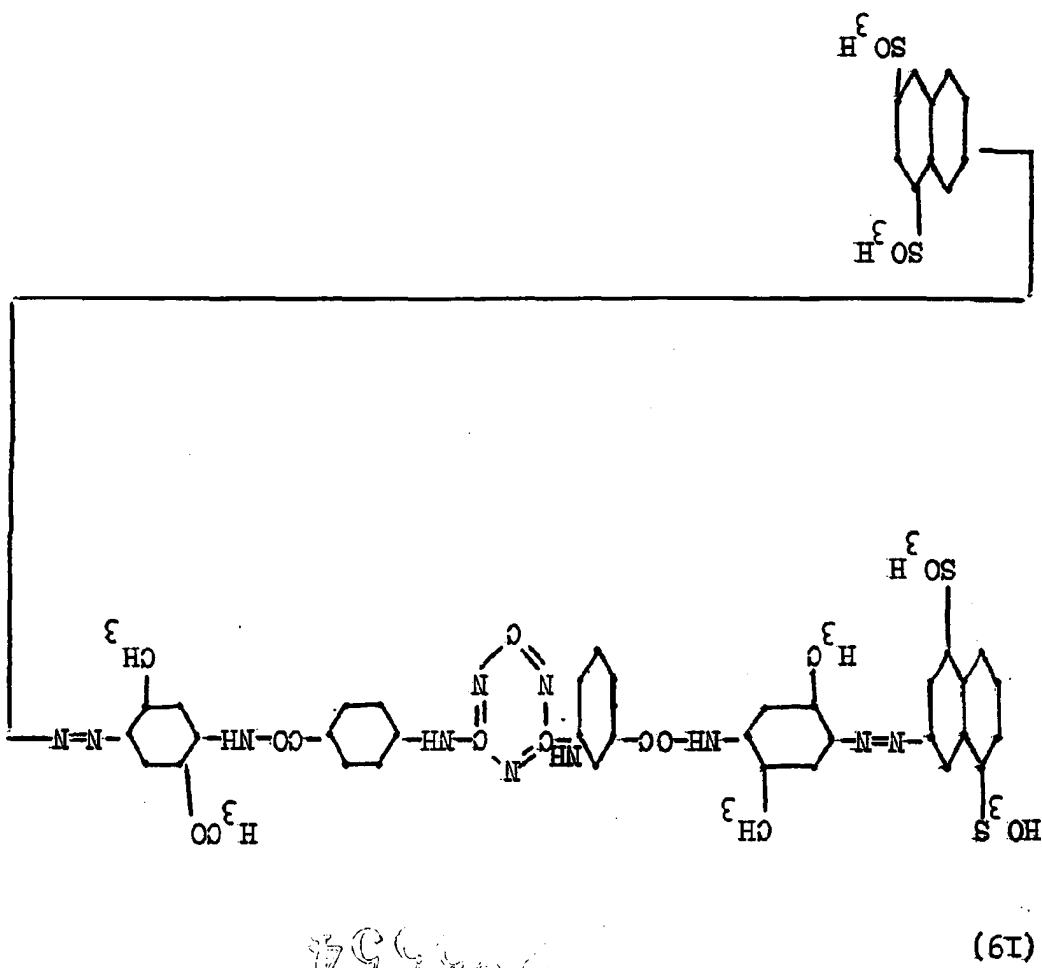
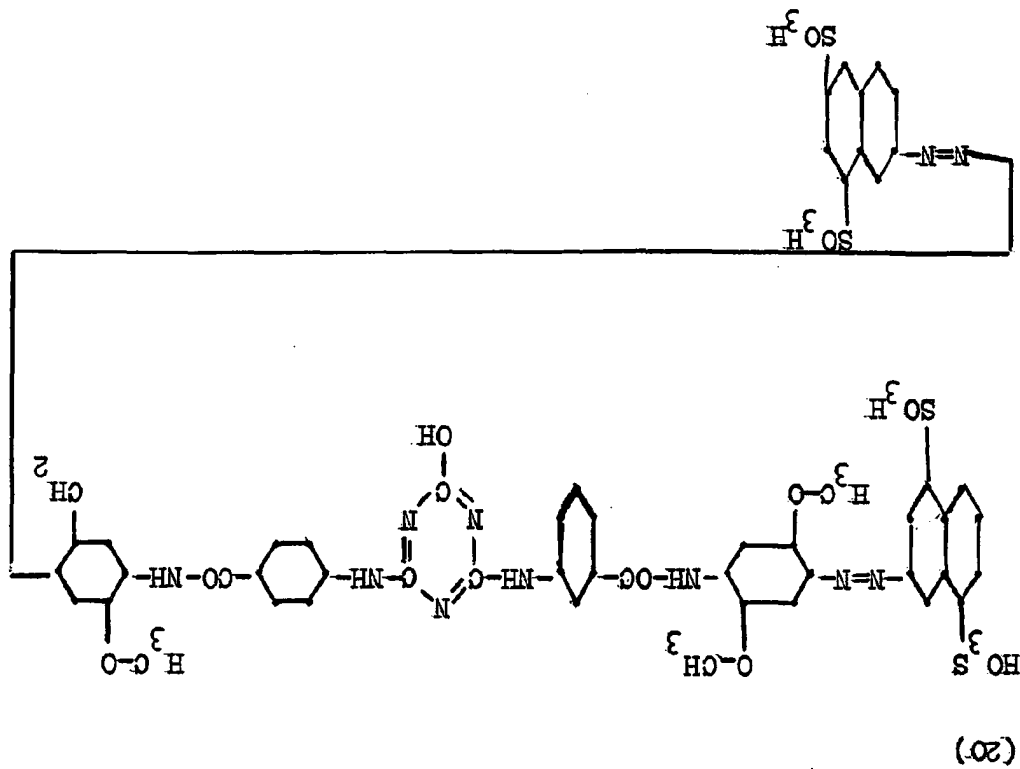


(17)



(18)





27

27

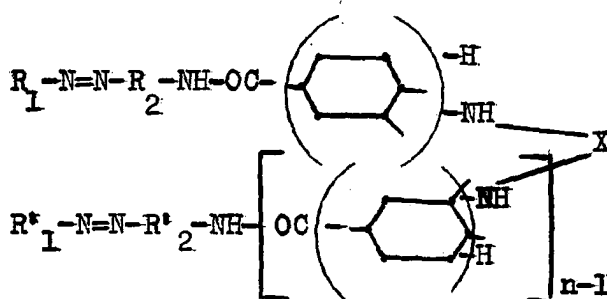


295554

NOTA

Descrito el objeto de la invención se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas suizas núm. 2454/62 del 28 Febrero de 1.962 y núm. del 30 Enero de 1.963.

- 5. 1. Procedimiento para la preparación de materiales fotograficos, a tratar por el método de blanqueo del color argéntico por el hecho, caracterizado de disponer sobre un soporte, una capa con un colorante por lo menos de la fórmula



- 10. en la que

R_1 y R'_1 significan radicales de benceno o naphaleno,
 R_2 y R'_2 significan radicales de benceno o naphaleno enlazados en posición para a los gru-



285554

pos -N=N- y -NH-,

X significa un radical de 1,3,5-triazina enlazado en posición 2 y 4 a los grupos -NH-, y

n significa un número entero de valor 2 a lo sumo,

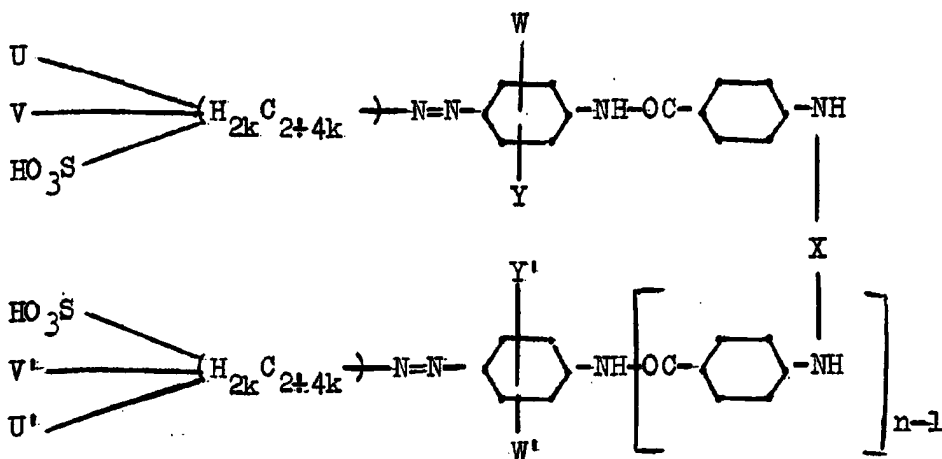
5.

con lo cual la totalidad de la molécula del colorante muestra por lo menos 3 grupos sulfónicos.

2. Procedimiento, conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado, porque los colorantes de la fórmula indicada están exentos en los radicales R₂ y R'₂, de grupos de ácido sulfónico.

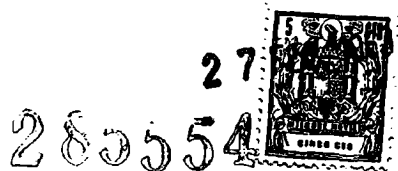
10.

3. Procedimiento, conforme a lo definido en la reivindicación 2, caracterizado porque la capa contiene un colorante de la fórmula



15.

en la que



U, V, U' y V' significan átomos de hidrógeno, átomos de cloro, grupos alquilo, alcoxi o sulfónicos,

W, Y, W', e Y' significan átomos de hidrógeno, grupos alquilo o grupos alcoxi,

5.

Y e Y' significan asimismo grupos acetilamino o metilsulfonilamino,

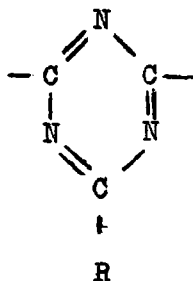
X significa un radical de 1,3,5-triazina enlazado en posición 2 y 4 a los grupos -NH-, y

10.

n y k significan cada una un número entero de valor de 2 a lo sumo.

4. Procedimiento, conforme a lo definido en una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado, porque en los colorantes de la composición indicada el miembro de puente X corresponde a la fórmula

15.



en la que

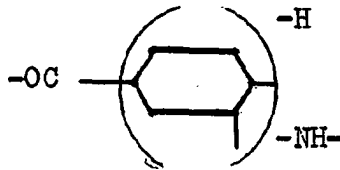
R significa un átomo de cloro, un grupo hidroxilo o un grupo

27
200054

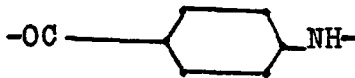
en la que

A significa un radical alquilo.

- 7. Procedimiento, conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en los colorantes de la composición indicada los radicales
- 5.



corresponden a la fórmula



- 8. Procedimiento para la preparación de materiales fotográficos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veinticinco hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras acompañadas de la documentación pertinente.

10.

Madrid, a 27 de Febrero de 1.963.

CIBA, SOCIETE ANONYME.

p.a.

JAIWE ISERN MIRALLES
 P.P.