



288573
PATENTE DE INVENCIÓN

Your Order Nº ILF/559.

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de obtención de nuevas composiciones para el revelado fotográfico".

==.==.==.==.==.

Solicitante: ILFORD LIMITED, entidad inglesa, residente en 23 Roden Street, Ilford, Essex, Inglaterra.

==.==.==.==.==.

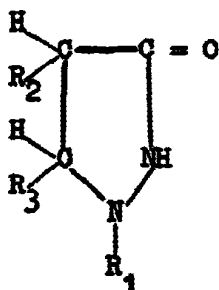
Este invento se refiere a nuevos compuestos de 3-pirazolidona, y a las composiciones reveladoras fotográficas, que los contengan.

En la Patente Británica nº 542.502, se han descrito como sustancias reveladoras fotográficas,

5.



3-pirazolidonas de la fórmula general I:



.....I

en la que R₁, R₂ y R₃ son hidrógeno, o grupos alquilo, arilo o aralkilo. Uno de estos compuestos, la 1-fenil-3-pirazolidona, se ha utilizado en alto grado en la práctica.

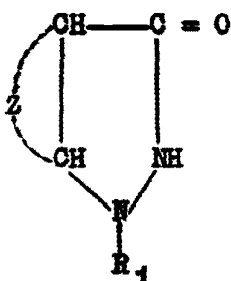
5. ca.

Se ha comprobado que los compuestos del tipo citado, en los que R₁ es arilo, y las posiciones 4 y 5 del anillo de la pirazolidona están acopladas por un substituyente cicloalifático, constituyen también agentes de revelado fotográfico valiosos que, para ciertos fines, tienen ventajas importantes. En especial, se ha comprobado que tienen una resistencia apreciablemente superior a la hidrólisis, en almacenamiento.

10.

15.

De acuerdo con una primera característica de este invento, por tanto, se proporcionan compuestos de la fórmula general II:



.....II

en la que Z es un grupo alifático divalente que, con los átomos de carbono de las posiciones 4 y 5 del anillo de la pirazolidona, completa un anillo cicloalifático de 5



288573

ó 6 elementos, y R₁ es un grupo arilo, por ejemplo, fenílico o naftílico. Estos grupos arílicos pueden estar substituídos con grupos hidroxí, alcoxí, oxialkilo, amino, amino substituído, nitro, sulfónico o carboxílico, o átomos de halógeno.

5.

Los compuestos anteriores de fórmula general II, pueden prepararse por cualquiera de los métodos conocidos en esencia para la obtención de los compuestos correspondientes de fórmula general I, con la variante de que en los materiales de partida, los grupos R₂ y R₃ se substituyen por el grupo Z como se ha definido. Estos procedimientos se describen, por ejemplo, en las Patentes Británicas N^os. 542502, 679677, 679678, 703669 y 728368. Más específicamente, se prefieren los métodos

10.

15.

generales siguientes:

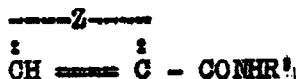
A. Condensación de una hidrazina de la fórmula general R₁NH NH₂ con un ester de la fórmula general:



en la que R es un grupo hidrocarburo

B. Condensación de una hidrazina de la fórmula general R₁NH NH₂ con una amida de la fórmula general:

20.



en la que R' es un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo.

Los ejemplos siguientes servirán para aclarar este invento:

25.

EJEMPLO 1

1-Fenil-4,5-tetrametilenopirazolidin-3-ona.



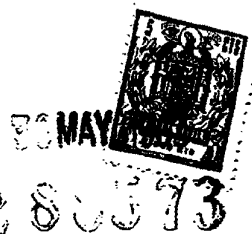
5. Una solución de 7,5 g. de sodio en 150 ml. de etanol, se trató sucesivamente con 25 ml. de fenilhidrazina y 38,5 g. de ciclohexeno-1-carboxilato de etilo, y la mezcla se sometió a reflujo durante 18 horas. Después de eliminar el disolvente a presión reducida, el residuo se sometió a reflujo durante 3 horas con una mezcla de 200 ml. de ácido clorhídrico concentrado y 100 ml. de agua. Se enfrió la mezcla y el sólido se recogió, se lavó con solución diluida de amoníaco, y se secó. La cristalización en acetato de etilo y luego en una mezcla de ciclohexano y benceno, proporcionó 1-fenil-4,5-tetrametilenopirazolidin-3-ona, en forma de cristales color crema, punto de fusión 161-162°C.
- 10.

EJEMPLO 2

15. 1-Fenil-4,5-trimetilenopirazolidin-3-ona.
Se añadieron 5,3 ml. de fenilhidrazina y 5,9 g. de ciclopenteno-1-carboxamida, a una solución de 1,6 g. de sodio en 30 ml. de etanol, y la mezcla se sometió a reflujo durante 16 horas. El sólido que se separó, se eliminó por filtración después del enfriamiento y se lavó sucesivamente con un poco de etanol frío y éter. Una solución de este sólido en 40 ml. de agua, se acidificó con ácido clorhídrico concentrado, y se separó un sólido píceo, que se endureció lentamente y se lavó con un poco de agua fría, y se cristalizó en agua, para proporcionar la pirazolidinona en forma de agujas incoloras, punto de fusión 129-130°C.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 3

30. 1-m-Clorofenil-4,5-tetrametilenopirazolidin-3-ona.
Una solución de 3 g. de sodio en 100 ml. de etanol



5. se sometió a reflujo durante 16 horas con 14,3 g. de m-clorofenilhidrazina y 15,4 g. de ciclohexeno-1-carboxilato de etilo. Después de enfriar, se recogió el sólido y se trató en 80 ml. de agua con ácido acético. El aceite que se separó se recogió en cloroformo y el extracto seco (sulfato sódico) se destiló, recogándose la fracción de punto de ebullición 110-160^o/2 mm.

10. Una solución del destilado en la cantidad mínima de benceno caliente, se trató con petróleo ligero (punto de ebullición 60-80^oC) y se enfrió. El sólido separado se recogió y cristalizó en ciclohexano, y luego se recristalizó en una mezcla etano-agua, obteniéndose la pirazolidinona en forma de plaquitas incoloras, punto de fusión 145-147^oC.

15. Los compuestos de la fórmula general II pueden emplearse del mismo modo que los compuestos de la Patente Británica nº 542.502. Tienen la propiedad denominada "super-editividad" cuando se usan asociados con otros agentes reveladores, tal como por ejemplo hidroquinona o p-hidroxifenil glicina.

20. Este invento, por tanto, comprende composiciones reveladoras para fotografía, que contienen un compuesto de la fórmula general II junto con una substancia alcalina; con preferencia contienen también hidrequinona y, opcionalmente, contienen además los aditivos que corrientemente figuran en los reveladores fotográficos.

25. El ejemplo siguiente sirve para facilitar una fórmula de revelador en la que se utiliza el compuesto a que este invento se refiere:

30.

EJEMPLO 4



La composición siguiente es la de un revelador adecuado, de acuerdo con este invento:

	1-fenil-4,5-tetrametilenopirazolidin-3-ona	0,26 g.
	Sulfito sódico (anhidro)	75,00 g.
5.	Hidroquinona	8,0 g.
	Carbonato sódico (anhidro)	37,5 g.
	Bromuro potásico	2,0 g.
	Agua, la precisa para	1000 ml.

10. Para usarse, se diluye una parte de esta solución, con 2 partes de agua.

15. Como antes se indicó, una ventaja especial de los compuestos a que este invento se refiere es su elevada resistencia y a la hidrólisis, superior, por ejemplo, a la de la 1-fenil-3-pirazolidona. Esto da por resultado una estabilidad mayor en las composiciones de revelado que contienen aquéllos, y consiguientemente, proporciona una pérdida reducida de actividad, durante el almacenamiento. La mayor estabilidad se aclara por los ensayos comparativos siguientes:

20. Se incubaron a 50°C, una solución reveladora como se describe en A, y una solución reveladora análoga B que contenían como pirazolidinona, una cantidad equivalente (0,19 g.) de 1-fenil-3-pirazolidona. A intervalos convenientes se utilizaron partes de cada revelador para

25. el revelado a 20°C, de una película pancromática con emulsión de haluro de plata, y los productos se examinaron simultáneamente para determinar la velocidad efectiva (calculada como exposición necesaria para producir una densidad 0,1 superior a la densidad del nivel de velado de la emulsión) y el contraste (valor γ) siendo éstos

30. los métodos convencionales para determinar la efectividad



288573

de un revelador.

Los resultados obtenidos se indican en la tabla siguiente:

TIEMPO DE INCUBACION (días)

5.	Revelador		0	6	10½	18	23
	A	Velocidad	5.65	5.66	5.46	5.50	5.56
		γ	0.75	0.67	0.76	0.64	0.81
	B	Velocidad	5.79	5.72	5.70	5.07	4.60
		γ	1.07	0.91	0.83	0.87	0.61

10. Se observará que mientras el revelador de acuerdo con este invento, no muestra pérdida real en la velocidad o cambio de contraste ni aún después de conservarse durante 23 días a 50°C, el revelador que contenía 1-fenil-3-pirazolidona, acusa una pérdida muy superior en la velocidad y en el contraste.

15. Los reveladores de este invento son por tanto muy ventajosos con respecto a las propiedades de conservación, especialmente en las condiciones tropicales, resultado altamente sorprendente y que desde luego no podía preverse de ninguna consideración de la estructura química de los nuevos compuestos.
- 20.

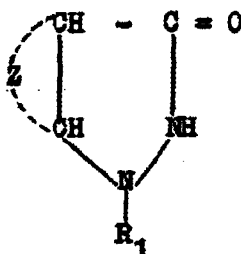
NOTA

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificacio-

30
288573

nes de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente británica presentada con fecha 7 de junio de 1.962, nº 22157/62, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE NUEVAS COMPOSICIONES PARA EL REVELADO FOTOGRAFICO"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento de obtención de nuevas composiciones para el revelado fotográfico, caracterizados por comprender un agente revelador y una substancia alcalina, y porque el revelador es un compuesto de fórmula general:



en la que Z es un grupo alifático divalente que, con los átomos de carbono de las posiciones 4 y 5 del anillo de la pirazolidinona completa un anillo cicloalifático de 5 o 6 elementos, y R₁ es un grupo arílico o arílico sustituido.

2ª.- Perfeccionamientos según reivindicación 1ª, caracterizados por contener otro agente revelador que con el compuesto de pirazolidinona tiene un efecto superaditivo.

3ª.- Perfeccionamientos según reivindicación 2ª,

288573



caracterizados porque el nuevo agente revelador, es hidroquinona.

4.- Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el compuesto de pirazolidinona es 1-fenil-4,5-tetrametilenopirazolidin-3-ona.

5.- "Procedimiento de obtención de nuevas composiciones para el revelado fotográfico"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

10. Esta memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 MAY. 1953

WILFORD LIMITED.-

GOMEZ ACEBO Y CAJAL