

CASE TEL 9/E



309277

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

por "PROCEDIMIENTO DEL BLANQUEO ARGENTICO DEL COLOR", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a materiales fotográficos para el procedimiento del blanqueo argéntico del color, y más precisamente a materiales que contienen, en una capa de emulsión de haluro de plata, un colorante verdiazul.

5. A un colorante de esta índole deben plantearse grandes exigencias: así, no debe reducir la sensibilidad de la emulsión sensibilizada para el rojo; no debe difundirse en la primera capa ni en la capa púrpurea; debe poderse blanquear en el baño de blanqueo cromático fácilmente y sin dejar residuos de color; debe ser sólido frente a la luz; y debe
- 10.



3 092 77

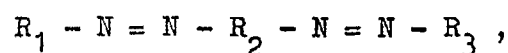
- 2 -

satisfacer determinadas condiciones espectrales.

Ahora se ha descubierto que estos requisitos los cumplen en alto grado los colorantes de la composición que a continuación se indica. Objeto del invento aquí expuesto

5. son, por lo tanto, materiales fotográficos para el procedimiento del blanqueo argéntico del color, que contienen, sobre un soporte, una capa con un colorante, por lo menos, de la fórmula

10. (1)



donde

15. R_1 significa el radical, ligado en posición 7 al grupo azoico, de un ácido 1-acilamino-8-oxinaftalin-disulfónico,
 R_2 significa un radical bencénico unido en posición 1,4 a los grupos azoicos y que contiene en cada una de las posiciones 2 y 5 un grupo alcoxi y
20. R_3 significa el radical, unido en posición vecina al grupo oxi al grupo azoico, de una oxinaftalin-monosulfonamida o una oxinaftilsulfona.

Estos colorantes se pueden preparar, por ejemplo, diazotando un 1-amino-2,5-dialcoxi-4-nitrobenceno como el

25. 1-amino-2,5-dietoxi-4-nitrobenceno, o un 1-amino-4-nitro-

3 092 77

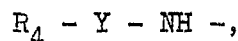


- 3 -

benceno que presente en una de las posiciones 2 y 5 un grupo metoxi y en las otras un grupo etoxi, pero de preferencia el 1-amino-2,5-dimetoxi-4-nitrobenceno; copulando el compuesto diazoico con un ácido 1-acilamino-8-oxinaftalín-

5. disulfónico; reduciendo el colorante nitroazoico; diazotando el colorante aminoazoico; y copulando el compuesto diazo-azoico con una oxinaftalín-monosulfonamida u oxinaftil sulfona copulantes en posición vecina al grupo oxi.

10. Ácidos 1-acilamino-8-oxinaftalindisulfónicos apropiados son, por ejemplo, los ácidos 1-acilamino-8-oxinaftalín-4,6- y sobre todo -3,6-disulfónicos. El grupo acilamínico en la posición 1 puede derivarse, por ejemplo, de un ácido carboxílico alifático, como el ácido propiónico o el ácido acético, pero en particular de un ácido de la serie
15. bencénica, como el ácido benzoico, el ácido bencensulfónico o el ácido p-toluensulfónico. En este caso, el grupo acilamínico corresponde a la fórmula



20. donde

R_4 significa un radical bencénico monocíclico e

Y significa un grupo $-SO_2$ o, preferentemente, un grupo $-CO$.

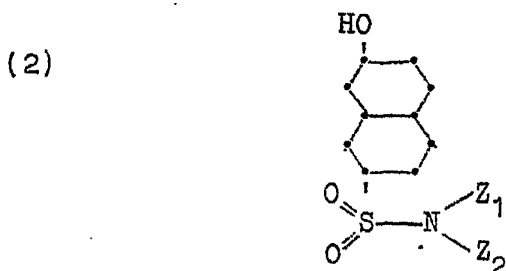
25. Como ejemplos de ácidos 1-acilamino-8-oxinaftalín-disulfónicos cabe citar, por consiguiente, el ácido 1-acetilamino-, el ácido 1-benzoilamino- y el ácido 1-p-toluensulfonilamino-8-oxinaftalín-3,6-disulfónico.

3 092 77



- 4 -

Las oxinaftalin-monosulfonamidas y oxinaftilsulfona para copular con los compuestos diazo-azoicos deben ser copulables en posición vecina al grupo oxi y pueden contener el grupo oxi en posición alfa o, preferentemente, en posición beta. Entran así en consideración, por ejemplo, las 1-oxinaftalin-3-sulfonamidas, las 2-oxinaftalin-6-sulfonamidas y en particular las 2-oxinaftalin-7-sulfonamidas, así como las correspondientes oxinaftilsulfonas. Cabe destacar las 2-oxinaftalin-7-sulfonamidas de la fórmula



donde

20. Z_1 significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico, eventualmente substituído con ulterioridad, por ejemplo un grupo metílico, etílico, n-propílico, isopropílico, oxietílico o metoxipropílico, y

25. Z_2 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico, eventualmente substituído con ulterioridad, un radical arílico, como naftilo o, preferentemente fenilo, o un

3 092 77



1965

- 5 -

radical cicloalquílico, como ciclohexilo,
en tanto que

Z_1 y Z_2 juntos con el átomo de nitrógeno pueden formar
también un anillo heterocíclico, por ejemplo un
5. anillo morfolínico o piperidínico.

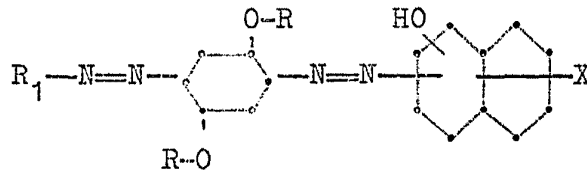
Como ejemplos cabe citar los compuestos siguien-
tes:

10. metoxipropilamida del ácido 1-oxinaftalin-3-sulfónico,
metoxipropilamida del ácido 2-oxinaftalin-6-sulfónico,
metoxipropilamida del ácido 2-oxinaftalin-7-sulfónico,
fenilamida del ácido 2-oxinaftalin-7-sulfónico,
ciclohexilamida del ácido 2-oxinaftalin-7-sulfónico,
motilamida del ácido 2-oxinaftalin-7-sulfónico,
15. dimetilamida del ácido 2-oxinaftalin-7-sulfónico,
isopropilamida del ácido 2-oxinaftalin-7-sulfónico,
morfolida del ácido 2-oxinaftalin-7-sulfónico,
etilamida del ácido 2-oxinaftalin-7-sulfónico,
amida del ácido 2-oxinaftalin-7-sulfónico,
20. oxietilamida del ácido 2-oxinaftalin-7-sulfónico y
2-oxinaftil-(7)-benzilsulfona.

Como se desprende de cuanto se ha dicho antes,
para los materiales fotográficos de este invento se prefie-
ren los colorantes de la fórmula



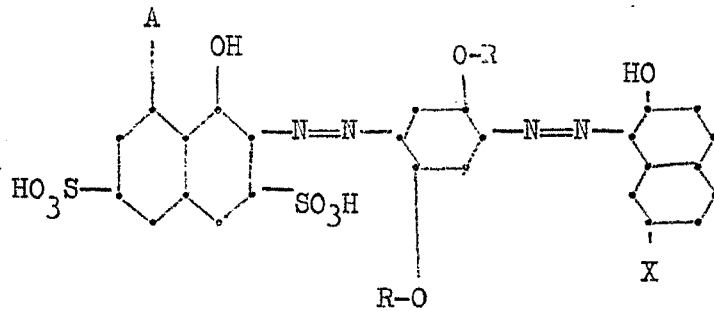
(3)
5.



y en particular los colorantes de la fórmula

10.

(4)

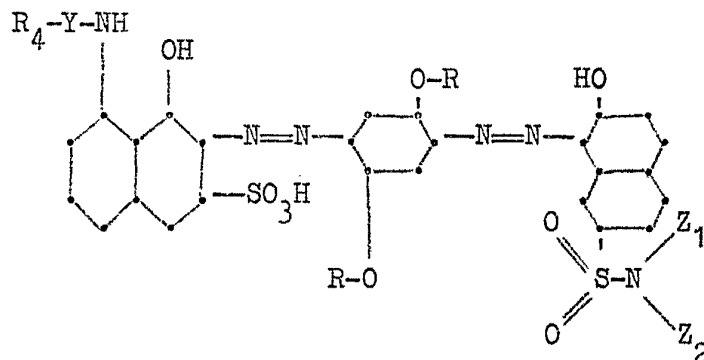


15.

y entre estos, a su vez, los colorantes de la fórmula

20.

(5)



25.

3 0 9 2 7 7



1965

- 7 -

En estas fórmulas

R_1 , R_4 , Z_1 y Z_2 tienen el significado ya expuesto,

X significa un grupo sulfonamido o un grupo bencil-sulfónico,

5. R significa un radical alquílico con 2 átomos de carbono a lo sumo y
A significa un grupo acilamínico.

- Para la preparación de los colorantes de esta índole se ha indicado ya un método apropiado, y las diversas reacciones pueden efectuarse de manera usual, ya de sí conocida. Así, la primera copulación se desarrolla convenientemente en medio débilmente alcalino, por ejemplo que contenga carbonato sódico o borato sódico; la reducción del compuesto nitro a compuesto amino se desarrolla con sulfuro sódico en medio fuertemente alcalino; y la segunda copulación otra vez en medio débilmente alcalino y con adición de agentes favorecedores de la copulación, como la piridina o la picolina.
- 10.
- 15.

- Los colorantes de este invento se distinguen, en comparación con los colorantes conocidos semejantes, sobre todo por muy escasa absorción en la zona azul del espectro. No se difunden en la primera capa, incolora, ni en la capa purpúrea situada encima. Reducen muy poco la sensibilidad de una emulsión de bromuro de plata sensible a la luz roja.
- 20.
- 25.
- Son sólidos frente a la luz y tampoco resultan atacados en

3 0 9 2 7 7 1215



- 8 -

- los baños de oxidación que contienen cromato, como los que se utilizan para el procedimiento de revelado por inversión. Se pueden decolorar con un blancor puro en los baños ácidos usuales para el blanqueo cromático, y los matices intermedios de escasa densidad cromática obtenidos al blanquear solo una parte del colorante tienen la misma pureza espectral que el colorante no blanqueado; en particular, el colorido de estos matices intermedios no está corrido hacia el violeta azulado. Además, el color y la intensidad de las imágenes hechas con estos colorantes dependen menos de las alteraciones del pH que en el caso de las imágenes hechas con colorantes similares. Los colorantes de este invento pueden blanquearse con mucha facilidad hasta en la capa más baja de un material poliestratificado y dan así imágenes en color que se distinguen por gradación plana y rectilínea. Las sales de los ácidos colorantes con metales alcalinos son fácilmente solubles en agua y, añadidas a una emulsión de sal argéntica en gelatina, aumentan muy poco la viscosidad de la emulsión. Por lo tanto sirven admirablemente para la incorporación a la capa más baja, sensible al rojo, de una emulsión de bromuro de plata en gelatina de un material poliestratificado, sobre todo para fotos en color a contraluz.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

En el ejemplo que siguen las partes significan,

25. en tanto no se indique otra cosa, parten en peso, y los

3 0 9 2 7 7



B. 1963

- 9 -

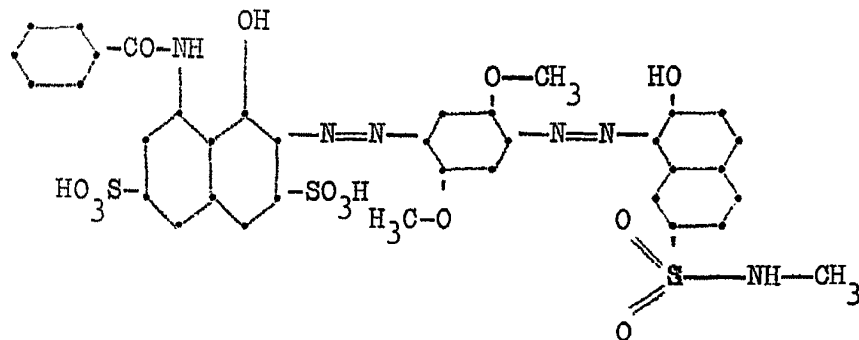
porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están señaladas en grados centígrados.

5. E J E M P L O.

Se mezcla homogéneamente a 40° una solución de 10 mg del colorante de la fórmula

10.

(6)



15.

en 1,4 cc de agua con 3,3 cc de una solución de gelatina al 6%, 2 cc de una solución al 1% de sodio 2-fenilamino-4,6-dicloro-1,3,5-triazin-4'-sulfónico y 3,3 cc de una emulsión de yoduro y bromuro de plata con un contenido de 83 g de gelatina y 23 g de plata por kilogramo. Se cuele la masa sobre una placa de vidrio substratada de 13 cm x 18 cm. La capa secada se expone detrás de una cuña graduada, se revela la imagen de plata en un revelador de 1-

20.

25.



- metilamino-4-hidroxibenceno y se la fija. Luego, en un baño que contienen por 1000 volúmenes 100 partes de bromuro potásico, 10 partes de tiourca, 70 volúmenes de ácido clorhídrico al 37% y 0,003 partes de 2-amino-3-oxi-fenatina,
5. se blanquea el colorante de la imagen en relación a la cantidad de plata presente. A continuación se elimina la plata excedente, en un baño que contiene por 1000 volúmenes 100 partes de cloruro sódico, 100 partes de sulfato de cobre cristalizado y 50 volúmenes de ácido clorhídrico al 37%,
 10. y se fija como de ordinario. Se obtiene una cuña cromática verdiazul, que constituye una imagen opuesta a la de la cuña argéntica original y que está blanqueada con blancor puro en los lugares de la máxima densidad primitiva de plata. Esta imagen verdiazul puede formar también parte de
 15. un material policromo.

El colorante de la fórmula (6) puede prepararse de la manera siguiente:

- Se diazotan a 0°, de la manera ordinaria, 39,6 partes de 1-amino-2,5-dimetoxi-4-nitrobencono con ácido
20. clorhídrico y nitrito sódico. La solución diazoica, limpiada, se combina con una solución de 84,6 partes de ácido 1-benzoilamino-8-oxinaftalin-3,6-disulfónico en 1000 volúmenes de agua, en presencia de exceso de borato sódico. La copulación se inicia rápidamente y es completada por agitación
 25. ción durante varias horas a la temperatura ambiente. Se separa por succión el colorante nitroazoico, que se presenta

3 09277



1965

- 11 -

on agujetas de color violado pálido, y se le exprime a fondo. Luego se le vuelve a agitar en 2000 volúmenes de agua, se le alcaliniza y se le reduce a 40-50° con 50 partes de sulfuro sódico al 62%, en una media hora, convirtiéndolo

5. en colorante aminoazoico. Se precipita este último con bicarbonato sódico y cloruro sódico, se le separa por filtración, y para purificarlo, se le precipita una vez con cloruro sódico de la solución acuosa hirviente y filtrada.

- 6 partes del colorante aminomonoazoico así obtenido, o una cantidad salina de él equivalente, se diazotan en solución clorhídrica con nitrito sódico y se copulan con 2,37 partes de monometilamida del ácido 2-oxinaftalin-7-sulfónico en medio alcalinizado con carbonato sódico y en presencia de picolina. Luego se purifica el colorante por repetida reprecipitación con acetato sódico en solución acuosa y se le lava cuidadosamente con etanol para eliminar las sales.
- 10.
- 15.

- La monometilamida de ácido 2-oxinaftalin-7-sulfónico empleada para la segunda copulación se obtiene mediante carbotoxilación de ácido 2-oxinaftalin-7-sulfónico, preparación del cloruro de ácido sulfónico con ayuda de pentacloruro fosfórico o con cloruro de tionilo en presencia de dimetilformamida, condensación del cloruro con monometilamina y disociación consecutiva del radical carbotoxi con solución diluida de hidróxido sódico. Presenta
- 20.
- 25.

309277

12



- 12 -

un punto de fusión de 130 a 132°.

- En la tabla que sigue se han indicado, junto al colorante de la fórmula (6), una serie de otros colorantes y sus máximos de absorción. Con estos colorantes pueden
5. prepararse, siguiendo las indicaciones anteriores, capa para el procedimiento del blanqueo argéntico del color e imágenes en color de colorido verdiazul. Los colorantes en cuestión pueden prepararse, siguiendo igualmente las indicaciones anteriores, por copulación del ácido 1-acil-
 10. amino-8-oxinaftalindisulfónico mencionado en la columna I como primer componente azoico, con el compuesto diazoico de la amina citada en la columna II, reducción del colorante nitroazoico a colorante aminoazoico, diazotación y copulación con la amida, o respectivamente sulfona de
 15. ácido oxinaftalin-sulfónico de la columna III, como ulterior componente azoico. Los valores indicados en milimicras en la columna IV para el máximo de absorción se hallaron midiendo en el espectro fotómetro Hardy capas de gelatina que contenía $3\frac{\text{mg}}{\text{dn}^2}$ de colorante .

3 09277



- 13 -

No.	I Primer componente azoico	II Compuesto diazooico de	III Segundo compo- nente azoico	IV λmax	
5.	1	ácido 1-benzoila- mino-8-oxi-naftalin- -3,6-disulfónico	1-amino-2,5- dimetoxi-4- nitrobenceno	metilamida del ácido 2-oxinaf- talin-7-sulfó- nico	610
	2	"	"	metoxipropila- mida del ácido 2-oxinaftalin- 7-sulfónico	608
10.	3	"	1-amino-2,5- dietoxi-4-ni- trobenceno	"	594
	4	"	1-amino-2,5- dimetoxi-4- nitrobenceno	oxiutilamida de ácido 2-oxi- naftalin-7- sulfónico	608
15.	5	"	"	amida del ácido 2-oxinaftalin- 7-sulfónico	605
	6	"	"	etilamida del ácido 2-oxi- naftalin-7- sulfónico	607
20.	7	"	"	fonilamida del ácido 2-oxinaf- talin-7-sulfó- nico	600
	8	"	1-amino-2,5- dietoxi-4-ni- trobenceno	2-oxinaftalin- 7-bencil sulfona	610
25.	9	"	"	oxiutilamida del ácido 2-oxi- naftalin-7-sul- fónico	590

309277



- 14 -

No.	I Primer componente azoico	II Compuesto diazooico de	III Segundo componen te azoico	IV max	
5.	10	ácido 1-benzoila- mino-8-oxi-naftalin- -3,6-disulfónico	1-amino-2,5- dioxi-4- nitrobenceno	amida del ácido 2-oxinaftalin- 7-sulfónico	590
	11	"	"	otilamida del ácido 2-oxinaf- talin-7-sulfó- nico	590
10.	12	"	"	morfolida del ácido 2-oxinafta- lin-7-sulfónico	620
	13	"	"	metoxipropilamida del ácido 1-oxi- naftalin-3-sulfó- nico	665
15.	14	"	"	metoxipropilamida del ácido 2-oxi- naftalin-6-sul- fónico	583
	15	"	1-amino-2,5- dimetoxi-4- nitrobenceno	"	585
	16	ácido 1-p-toluen- sulfónilamino-8- oxinaftalin-3,6-	"	dimetilamida del ácido 2-oxinafta- lin-7-sulfónico	608
20.	17	"	"	morfolida del áci- do 2-oxinaftalin- 7-sulfónico	605
	18	"	"	fenilamida del áci- do 2-oxinafta- lin-7-sulfónico	660
25.	19	"	"	ciclohexilamida del ácido 2-oxi- naftalin-7-sul- fónico	625

3 09277



- 15 -

No.	I Primer componente azoico	II Compuesto diazooico de	III Segundo componen- te azoico	IV λ_{max}
5. 20	ácido 1-p-toluen- sulfonilamino-8- oxinaftalin-3,6-	1-amino-2,5- dinitoxi-4- nitrobencono	metilamida del áci- do 2-oxinaftalin-7- sulfónico	624
21	"	"	isopropilamida del ácido 2-oxinafta- lin-7-sulfónico	640
10. 22	"	"	2-oxinaftalin-7- benzilsulfona	625
23	ácido 1-acetilami- no-8-oxi-naftalin- 3,6-disulfónico	"	"	603
25. 24	ácido 1-benzoila- mino-8-oxinaftalin- 4,6-disulfónico	"	amida del ácido 2-oxinaftalin-7- sulfónico	615
25 25	"	"	metilamida del ácido 2-oxinafta- lin-7-sulfónico	610



N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente suiza núm. 1701/64, depositada el 13 de Febrero de 1.964.

5. 1. Procedimiento del blanqueo argéntico del color, que se caracteriza por contener, el material fotográfico sobre un soporte, una capa con un colorante, por lo menos, de la fórmula
10.
$$R_1 - N = N - R_2 - N = N - R_3$$
- donde
15. R_1 significa el radical, unido en posición 7 al grupo azoico de un ácido 1-acilamino-8-oxinaftalin-disulfónico,
- R_2 significa un radical bencénico ligado en posición 1,4 a los grupos azoicos y que contiene en cada una de las posiciones 2 y 5 un grupo alcoxi y
20. R_3 significa el radical, ligado en posición vecina al grupo oxi al grupo azoico, de una amida de ácido oxinaftalin-monosulfónico.

4 2 FEB. 1935

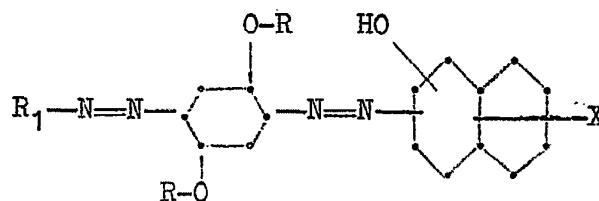
3 092 77



- 17 -

2. Procedimiento como se define en la reivindicación 1, que se caracteriza por contener la capa un colorante de la fórmula

5.



10.

donde

R_1 significa el radical, unido en posición 7 al grupo azoico, de un ácido 1-acilamino-8-oxinaftalín-disulfónico, preferentemente de un ácido 1-benzoilamino-, 1-acetilamino- o 1-p-toluensulfonilamino-8-oxinaftalín-disulfónico,

15.

R significa un radical alquílico con 2 átomos de carbono a lo sumo y

X significa un grupo sulfonamido o benzilsulfónico,

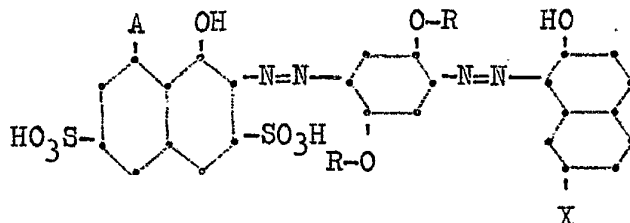
20.

en tanto que el grupo hidroxílico unido al anillo naftalínico ulteriormente substituído por X, se halla en posición vecina al grupo azoico.

3. Procedimiento como se define en la reivindicación 2, que se caracteriza por contener la capa un colorante de la fórmula



5.

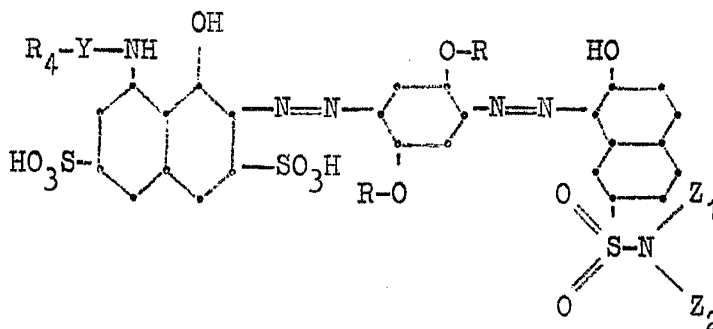


donde

- A significa un grupo acilamínico que presenta un anillo bencénico,
- 10. R significa un radical alquílico con 2 átomos de carbono a lo sumo y
- X significa un grupo sulfonamido o bencilsulfónico.

- 4. Procedimiento como se define en la reivindicación 3, que se caracteriza por contener la capa un colorante de la fórmula
- 15.

20.



25.

donde

- R₄ significa un radical bencénico monocíclico,

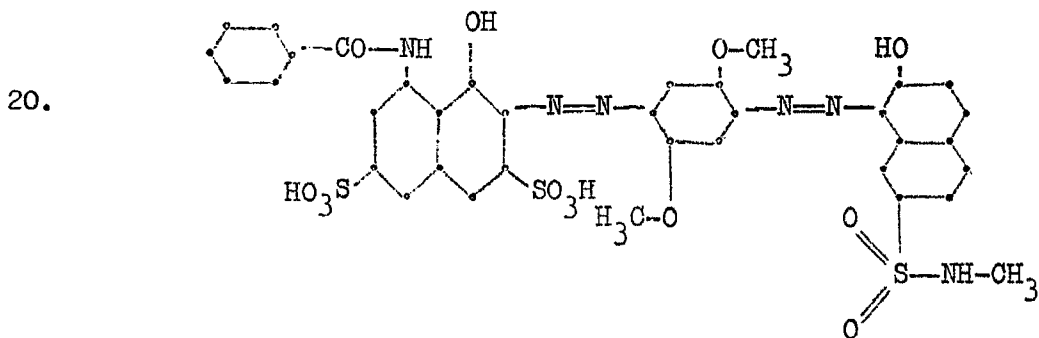


- Y significa un grupo $-SO_2-$ o preferentemente un grupo $-CO-$,
- R significa un grupo etílico o, preferentemente un grupo etílico o, preferentemente, un grupo metílico,
5. Z_1 significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico, eventualmente substituído con ulterioridad, y
- Z_2 significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico, eventualmente substituído con ulterioridad, un radical arílico, preferentemente uno de la serie bencónica, o un radical cicloalquílico,
- 10.

en tanto que

Z_1 y Z_2 juntos con el átomo de nitrógeno pueden formar también un anillo heterocíclico.

5. Procedimiento como se define en la reivindicación 4, que se caracteriza por contener la capa el colorante de la fórmula
- 15.



- 25.
6. Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 5, para producir una imagen de colorante verdiazul, en una capa fotográfica, que se caracteriza por incorporarse a una capa

3 0 9 2 7 7



- 20 -

fotosensible de una emulsión de haluro de plata y gelatina un colorante de la composición indicada en una de las reivindicaciones precedentes.

7. Procedimiento del blanqueo argéntico del color.
5. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 20 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 12 FEB 1965

CIBA SOCIETE ANONYME

p. a.

JAIMESERRA

R. P.