

313658



P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

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

- . -

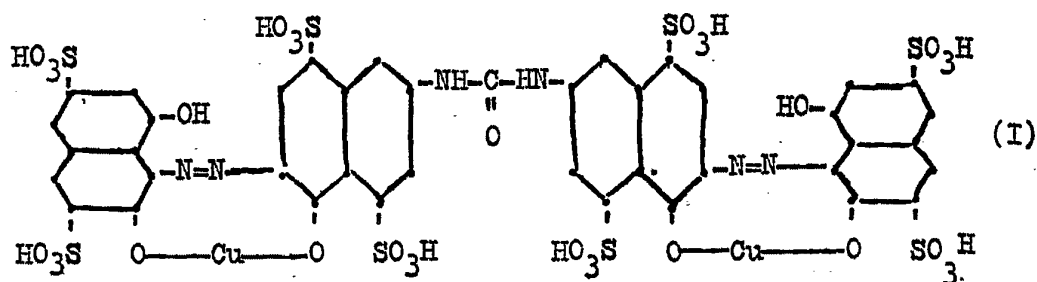
MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento son materiales fotográficos para el procedimiento del blanqueo argéntico del color, dotados de propiedades particularmente valiosas. Estos materiales contienen en una capa por lo menos un colorante que,

5. como el colorante de la fórmula

3 1 3 6 5 8

-1 JU



5. corresponde a la fórmula general



10.

donde

15. R_1 significa un radical naftalínico que presenta en posición 8 un grupo hidroxílico y por lo menos un grupo de ácido sulfónico y que está ligado en posición 1 al grupo azoico y en posición 2 al grupo $-O-Cu-$,

20. R_2 significa un radical naftalínico que presenta por lo menos un grupo de ácido sulfónico y que está unido en posición 2 al grupo azoico y en posición 1 al grupo $-Cu-O-$, y

A significa un radical acílico de peso molecular elevado.

25. A los colorantes de la fórmula (2), de los que algunos



son conocidos, se llega, por ejemplo, tratando colorantes de la fórmula



5.

donde R_1 , R_2 y A tienen el significado expuesto antes,

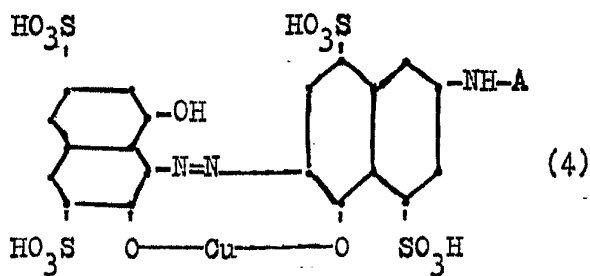
con agentes cesionarios de cobre. También los colorantes correspondientes que, en lugar de uno de los dos grupos hidroxílicos, contienen un átomo de hidrógeno pueden ser transformados en los compuestos de cobre complejos, si la metalización se efectúa en presencia de un oxidante.

10.

Entre los colorantes de la fórmula (2), por lo demás, resultan valiosos sobre todo los de la fórmula

15.

20.



25.

donde A tiene el significado expuesto antes.

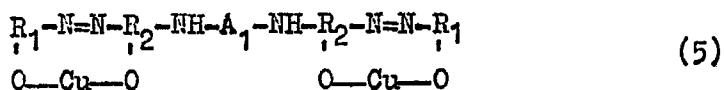
A , puede ser un radical acílico que impida la

313658



- difusión del colorante en la capa de gelatina, por ejemplo el radical acílico de un ácido graso superior con 12 a 18 átomos de carbono, o sea, verbigracia, un radical lauroílico o estearoílico. En lugar del simple radical acílico, A puede ser también el correspondiente radical uretánico. Tales colorantes pueden prepararse por reacción de los correspondientes compuestos cuprosos, que contienen un grupo amino libre en lugar del grupo -NH-A, con los haluros de los ácidos grasos o respectivamente los ésteres de ácido cloroformico y alcoholes superiores. Otros radicales acílicos, asequibles con ayuda de cloruro de triclorógeno, contienen un anillo triazínico, eventualmente substituído con ulterioridad por aminobenceno.
- 5.
- 10.

- Colorantes de capa sumamente valiosos son sin embargo los colorantes de la fórmula
- 15.



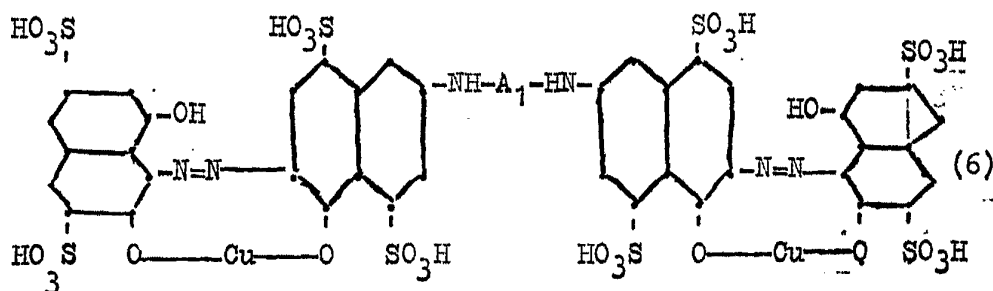
donde

- 20.
- R₁ y R₂ tienen el significado expuesto antes y A₁ representa el radical de un ácido carbonado bibásico,

de los que se prefieren los colorantes de la fórmula



3 13 65 8



5. Estos pueden prepararse copulando ácido 1-amino-8-bencensulfoniloxinaftalin-3,6-disulfónico diazoado, en medio alcalino, con ácido 2-acetilamino-5-oxinaftalin-4,8-disulfónico, transformando el colorante, por cuprificación oxidante, en el complejo o,o'-dioxiazocúprico, saponificando el grupo acetilamino y ligando luego entre sí, por medio de derivados apropiados de ácidos bibásicos (preferentemente, cloruros de ácido), dos moléculas del colorante aminoazoico.

10. Otra modalidad de preparación consiste en copular ácido 2-nitro-6-aminonaftalin-4,8-disulfónico diazoado, a pH 5, con el éster bencensulfonílico del ácido 2-amino-8-hidroxinaftalin-3,6-disulfónico, transformar, por tratamiento con ácido nitroso a temperatura ambiente, el grupo amino de la posición orto respecto al grupo azoico en un grupo hidroxílico, cuprificar a continuación oxidativamente y reducir el grupo nitro con sulfuro sódico. Con la reducción se disocia el éster y se precipita el ácido, en ocasiones parcialmente descuprificado, 2,8,1'-trihidroxí-5'-amino-2,8,1'-trihidroxí-6'-amino-1,2'-azonaftalin-3,6,4',8'-tetra-

= 6 3 13 65 8



1965

sulfónico. A continuación se transforma éste, por ligadura al grupo amino, en el compuesto acilamino y después se cuprifica.

Para la ligadura son aptos, por ejemplo, los

5. dihaluros de los ácidos siguientes:

ácido adípico,

ácido fumárico,

ácido butadiendicarboxílico,

ácido isoftálico,

10. ácido tereftálico,

ácido difenil-(1,1')-ureo-4,4'-dicarboxílico,

ácido piridin-2,4-, -2,5-, -2,6- o -3,5-dicarboxílico,

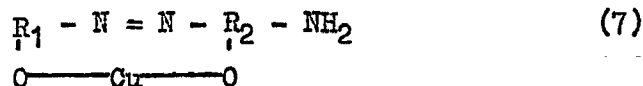
ácido pirrol-2,5-dicarboxílico,

ácido furan-2,5-dicarboxílico y

15. ácido tiofen-2,5-dicarboxílico.

Sumamente valiosos resultan los derivados de urea asequibles a partir del colorante aminoazoico del tipo indicado, y asimismo los asequibles a partir de los colorantes aminoazoicos de la fórmula general

20.



25. (donde R_1 y R_2 tienen otra vez el significado ya expuesto), por reacción con fosgeno, el dicloruro del ácido carbónico.

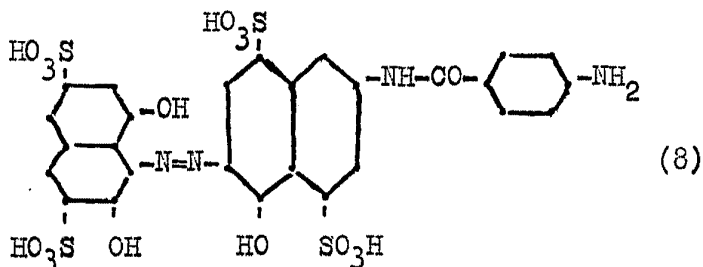
Los colorantes de las fórmulas (1), (2), (5) y (6) pueden prepararse de manera conocida y usual, y esto va-



le especialmente también para la ligadura a los grupos amínicos por medio de dihaluros de ácido dicarboxílico o fosgeno.

5. Se llega a otros colorantes más si se nitrobenzoila el ácido 2,8,1'-trihidroxi-6'-amino-1,2'-azonaftalin-3,6,4',8'-tetrasulfónico y se le reduce a amina de la fórmula (8), que a su vez puede ligarse con fosgeno o los demás dihaluros, ya citados:

10.



15.

20. Lo mismo que los colorantes, también las capas fotográficas, que según este invento deben contener por lo menos un colorante de la fórmula (2), pueden prepararse de manera ordinaria ya de sí conocida y emplearse para la producción de imágenes en color.

25. Los colorantes de la fórmula (2) muestran por lo general en la gelatina matices azules verdosos y en un material poliestratificado pueden hallarse convenientemente sobre un soporte de capa, en la capa más baja de emulsión de haluro de plata y gelatina sensibilizada para el rojo, al paso que dicho material contiene, como otras capas, una
30. capa de emulsión teñida de púrpura y sensibilizada para el

313658



verde y por último una capa de emulsión teñida de amarillo y sin sensibilización especial.

- Los colorantes de la fórmula (2) resultan extraordinariamente ventajosos en el empleo como colorantes de capa para el procedimiento del blanqueo argéntico del color. Así, su campo principal de absorción, medido en gelatina, se halla entre 610 y 670 milimicras, en tanto que entre 400 y 450 milimicras sólo manifiestan escasa absorción secundaria. Las capas de gelatina teñidas con estos colorantes sólidos a la luz poseen en consecuencia matices azules verdosos muy puros. A causa del radical acílico de peso molecular elevado A, y particularmente cuando este radical, como en los colorantes de las fórmulas (1), (5) y (6), es un segundo colorante monoazoico, los colorantes resultan por lo general resistentes a la difusión y no obstante ello son suficientes solubles en agua. En los casos en que la resistencia a la difusión no sea suficiente, se la puede mejorar con los precipitantes usuales, como las difenilguanidas, sin que con ello se perjudique la solidez a la luz. Esta es sumamente buena en los colorantes utilizables según el invento. El cobre formador de complejo está tan fuertemente ligado en estos colorantes, que no puede perjudicar las emulsiones de haluro de plata, ni, por lo tanto, formar velo. De igual modo, el cobre, sorprendentemente, permanece ligado en complejo prácticamente por completo, aún en los baños fuertemente ácidos que suelen usarse de ordinario para la formación del blanqueo cromático y en la oxidación de la plata no gastada con sulfato de cobre. Por último, los colorantes tienen asimismo la ventaja de poder blanquearse bien en el procedimiento del blanqueo argéntico del color y de dar tonos blancos puros en los lugares donde se los reduce por completo.
5.
10.
15.
20.
25.
30.

= 93 13658



1965

En las recetas de preparación y el ejemplo que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso.

5. Recetas de preparación

10. A. 52,6 partes de ácido 2-nitro-6-aminonaftalín-4,8-disulfónico, obtenido por acetilación de ácido 6-aminonaftalín-4,8-disulfónico, nitración y saponificación consecutiva del grupo acetílico con ácido clorhídrico diluido, se disuelven a temperatura de 60 a 70°C en 600 partes de agua y 10 partes de lejía de sosa cáustica. A 30°C, se añaden 25 volúmenes de solución 4-n de nitrito sódico y, con el enfriamiento ulterior, el ácido 2-nitro-6-aminonaftalín-4,8-disulfónico se precipita. Se añaden, a 0°C, 40 partes de ácido clorhídrico concentrado, lo que hace que se origine inmediatamente una emulsión de color beige claro. Después de agitar energicamente durante 30 minutos, se destruye con ácido sulfámico el nitrito excedente.

20. 48,6 partes del ácido 2-amino-8-hidroxinaftalín-3,6-disulfónico, esterificado con cloruro de ácido bencensulfónico, se disuelven con ligero calentamiento en 400 partes de agua, después de añadir solución acuosa concentrada de hidróxido sódico, y se acidifican débilmente con ácido acético. Con el enfriamiento hasta 0°C, se precipita un poco del componente de copulación.

25. Rápidamente se añade el componente de copulación al componente diazoico. Después de amortiguar con 100 partes de solución 7-n de acetato potásico, se inicia la copulación.

31365g



- Al cabo de una hora, se añaden otras 100 partes de solución de acetato potásico y se deja calentar despacio hasta la temperatura ambiente. Después de 2½ horas, la copulación está prácticamente terminada. Se deja en agitación durante la
5. noche, se calienta hasta 40°C, se añaden 100 partes más de acetato potásico, se enfría, se filtra y se lava con alcohol. Para purificar, se disuelve la torta de prensa en 1300 partes de agua y se la trata, a temperatura de 50°C, con 80 partes de solución de acetato potásico. Después de enfriar, filtrar
10. y lavar con alcohol, se obtienen alrededor de 74,2 partes de producto de copulación. Para transformar el grupo amino en posición orto respecto al puente azoico en un grupo hidroxilo, se disuelven en 250 partes de agua caliente 16,4 partes del producto de copulación obtenido antes y se tratan con
15. 10 partes de solución concentrada de hidróxido sódico; el pH es de 13. Se enfría hasta 0°C y se añaden 5 volúmenes de solución 4-n de nitrito sódico y 20 partes de ácido sulfúrico concentrado y enfriado, mientras se mantiene la temperatura lo más baja posible por medio de hielo. El desprendimiento de gas se inicia inmediatamente. Agitando, se hace fundir el hielo y en el transcurso de la noche se precipita un polvo rojo, que es separado por succión y secado. Rendimiento: alrededor de 15 partes.
- 20.

- Para la cuprificación oxidativa, se disuelven
25. 8,2 partes del polvo rojo en 200 partes de agua, a 50°C. Como este producto se ha segregado antes de modo ácido, se le ajusta a pH 5 con solución de hidróxido sódico y luego a pH 6 con 100 partes de solución 7-n de acetato potásico.

A esta solución se agrega una solución de 3,1



5. partes de pentahidrato de sulfato de cobre en un poco de agua (correspondiente a un exceso del 25%). Con la instilación de 28 partes de una solución al 3% de superóxido de hidrógeno (al 250%), en el curso de 3 horas y a 50°C, la solución se tiñe de azul. Un cromatograma de capa delgada muestra que la reacción queda ya terminada antes de la adición de toda la cantidad de superóxido de hidrógeno. Se deja otra vez en agitación durante la noche, sin que esta vez se precipite nada, se trata con 40 partes de acetato potásico, se filtra, se lava con alcohol y se seca. Rendimiento: alrededor de 5 partes de polvo violado azulino.

15. Para la reducción del grupo nitro, 4,7 partes del polvo violado azulino se disuelven en 100 partes de agua, a 60°C. En el curso de 3 horas se instilan a 60°C 150 partes de sulfuro sódico 0,1-n. Al cabo de 2 horas de agitación, se enfría, se trata con 60 partes de solución 7-n de acetato potásico, se filtra por succión y se seca. Rendimiento: alrededor de 1,9 partes de un polvo azul oscuro que es el ácido 2,8,1'-trihidroxi-6'-amino-1,2'-azonaftalin-3,6,4',8'-tetrasulfónico. Por vía analítica puede comprobarse que el éster del componente de copulación se ha saponificado por completo y las mediciones polarográficas demuestran menos del 50% del tenor de cobre calculado.

25. 7,3 partes de ácido 2,8,1'-trihidroxi-6'-amino-1,2'-azonaftalin-3,6,4',8'-tetrasulfónico se disuelven en 100 partes de agua y se ajustan a pH 10 con solución de hidróxido sódico. Se calienta a temperatura de 45 a 50°C y se introduce lentamente fosgeno hasta que el pH desciende a 6. Se añaden entonces 5 partes de tetraborato sódico, se ajusta el pH otra

313658⁻¹



vez a 10 con hidróxido sódico y se vuelve a introducir fosgeno. Este proceso se repite todavía 3 veces sin adición de tetraborato sódico.

5. Luego se añaden 10 partes de solución 7-n de acetato potásico, se deja enfriar y se filtra. Para purificar, se disuelve el residuo en 150 partes de agua a 60°C, se precipita con 10 partes de acetato potásico, se enfría, se filtra y se lava con alcohol. El rendimiento debe ser de 2,6 partes de colorante azul mate, que prácticamente ya no contiene cobre.
10. De él se disuelven 1,7 partes en 100 partes de agua y se hace reaccionar la solución durante 1 hora y a 60°C con 5 partes de solución 0,5-n de cuprotetramina. Con el enfriamiento cristaliza el colorante, que es filtrado y secado. Rendimiento: alrededor de 1,3 partes de colorante azul de la
15. fórmula (1).
- B. A una solución de 7,3 partes de ácido 2,8,1'-trihidroxí-6'-amino-1,2'-azonaftalín-3,6,4',8'-tetrasulfónico en 250 partes de agua, se añaden 4 partes de tetraborato sódico; el pH es de 9,3. Se agrega entonces de una vez una solución de
20. 1 parte de dicloruro de ácido tereftálico en 50 partes de acetona caliente y se deja reaccionar durante la noche a la temperatura ambiente. El pH se mantiene en 9, y el colorante no se precipita. Se añaden 10 partes de solución 7-n de acetato potásico, se calienta hasta 60°C, se deja enfriar
25. y se filtra. Rendimiento: alrededor de 2,6 partes. 2,4 partes de este producto se disuelven en 50 partes de agua a 60°C y se tratan con 10 partes de solución 0,5-n de cuprotetramina. Se mantiene la temperatura durante 1 hora a 60°C, se añade luego solución de acetato potásico hasta que se precipita el colorante, se deja enfriar y se filtra. Rendimiento: alrededor de
- 30.

5658



MAY 1965

1,6 partes.

De manera analoga se desarrolla la preparaci3n de colorantes con:

- C. Bicloloruro de 1cido isoft1lico,
 - 5. D. Dicloloruro de 1cido piridin-2,6-dicarboxilico,
 - E. Dicloloruro de 1cido fum1rico,
 - F. Dicloloruro de 1cido tiofen-2,5-dicarboxilico o
 - G. Dicloloruro de 1cido ad1pico
- en lugar del dicloruro de 1cido tereft1lico.
- 10. H. 20 partes de 1cido 2,8,1'-trihidroxil-6'-amino-1,2'-azonaftalina-3,6,4',8'-tetrasulf3nico se disuelven con ligero calentamiento en 500 partes de agua despu3s de a1adir 4 partes de tetraborato s3dico. Luego, se agrega una soluci3n caliente 4,6 partes de cloruro de nitrobenzoilo
 - 15. en 50 partes de acetona, se ajusta a pH 9 con soluci3n de carbonato s3dico y se deja cristalizar durante la noche a la temperatura ambiente. Luego se calienta a 80°C, se enfría y se separan los cristales por filtraci3n. La mitad del residuo s3dico se disuelve en 100 partes de agua a 50°C.
 - 20. Se a1ade una soluci3n de 1,4 partes de sulfuro s3dico en agua caliente y se deja reaccionar a 50°C durante 1 hora. Luego se deja enfriar, se filtra y se seca. Rendimiento: alrededor de 4,5 partes del producto de la f3rmula (8).

- 25. 10 partes del producto obtenido antes se disuelven en 200 partes de agua. Se ajusta a pH 10 con hidr3xido s3dico y

373658



luego se calienta a temperatura de 45-50°C. Se añaden entonces 5 partes de tetraborato sódico, se ajusta de nuevo a pH 10 con hidróxido sódico y se introduce otra vez fosgeno. Todo este proceso se repite tres veces todavía sin adición de tetraborato sódico.

5.

Luego se agregan 20 partes de solución 0,5-n de cuprotetramina y se deja reaccionar a 50°C durante 1 hora. Se separa por filtración el colorante que se precipita durante el enfriamiento, se le leva con alcohol y se le seca. Rendimiento: alrededor de 2,5 partes.

10.

De manera análoga se desarrolla la preparación de colorantes con:

I Dicloruro de ácido piridín-2,6-dicarboxílico,

K Dicloruro de ácido tetrftálico o


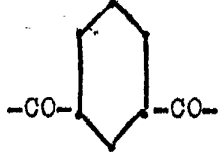
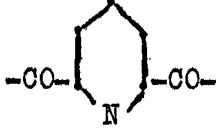

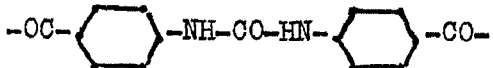
15.

L Dicloruro de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico

en lugar de fosgeno.

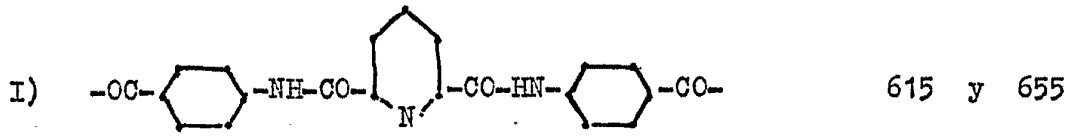
En la Tabla que sigue se compendian las longitudes de onda de los máximos de absorción de los colorantes A) hasta L).



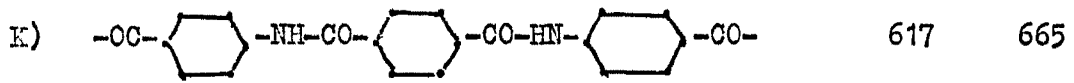
Receta de prepara- ción	L i g a d u r a	Máximos de absor- ción en milimicras medidos en gelati- na
5.	A) $-CO-$	610 y 656
	B) 	610 y 656
10.	C) 	614 654
15.	D) 	616 660
20.	E) $-CO-CH=CH-CO-$	616 660
	F) 	614 658
25.	G) $-CO-(CH_2)_4-CO-$	610 655
	H) 	620 660



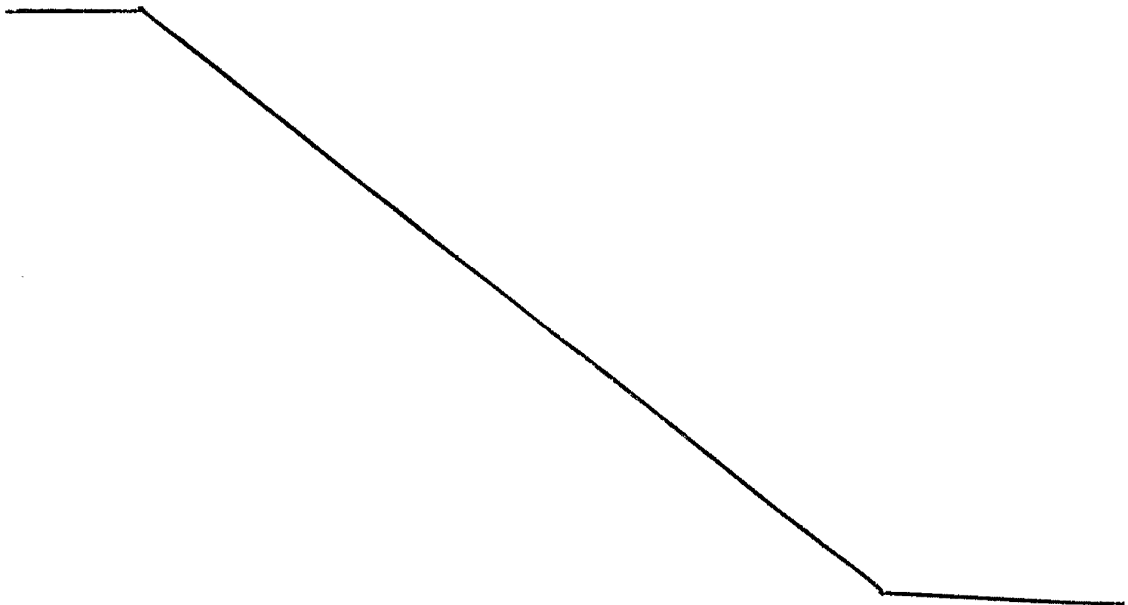
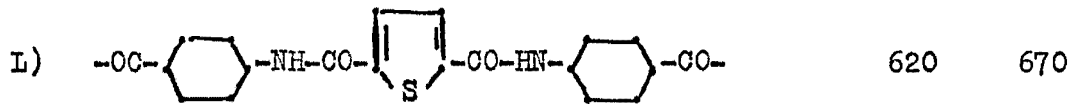
(Continuación)



5.



10.





EJEMPLO

Se disuelve en 100 partes de agua 1 parte del colorante de la fórmula (I) exento de sal todo posible.

5. A 40°C, se mezclan 33 cc de una emulsión de gelatina y bromuro de plata de mediana sensibilidad, a ser posible sensibilizada para el rojo, con 33 cc de una gelatina al 4% y 15 cc de la solución de colorante y se diluye con agua hasta el volumen de 100 cc. Al agua puede agregarse también materias tensioactivas, como la saponina, y/o endurecedores, por ejemplo los de
10. la patente austriaca nº 230.736 (caso 4805/E).

De esta mezcla se cuelean 10 cc sobre una placa de vidrio decapada de tamaño 13 cm x 18 cm, se secan y se exponen luego bajo una original positivo. A continuación se procede conforme a la receta siguiente:

- 15.
1. 6 minutos de revelado en un baño que contiene, por litro de agua 50 g de sulfito sódico anhidro, 0,2 gramos de 1-fenil-3-pirazolidona, 6 gramos de hidroquinona, 35 gramos de carbonato sódico anhidro, 4 gramos de bromuro potásico y 0,3 gramos de benzotriazol;
- 20.
2. 5 minutos de enjuague;
 3. 6 minutos de fijación en una solución de 200 gramos de tiosulfato sódico cristalizado y 20 gramos de metabisulfito potásico en 1 litro de agua;
 4. 5 minutos de enjuague;
- 25.
5. 3 a 12 minutos de blanqueo cromáticos con una solución que contiene, por litro de agua, 50 a 80 gramos de bromuro potásico, 40 a 80 gramos de tiourea, 35 a 80 gramos de ácido sulfúrico al 30% y, a ser posible, 0,001 gramos de

3 13 658



2-amino-3-oxifenazina;

6. 10 minutos de enjuague;
7. 5 minutos de blanqueo de la plata residual con una solución de 60 gramos de sulfato cúprico cristalizado, 80 gramos de bromuro potásico y 15 cc de ácido clorhídrico al 30% por litro de agua;
5. 8. 5 minutos de enjuague;
9. 5 minutos de fijación tal como se ha expuesto en 3; y
10. 10. 5 minutos de enjuague.

Después de secar, se obtiene una imagen azul positiva, que en los puntos de exposición más intensa está completamente incolora y allí donde no ha hallado luz a la placa aparece de un azul puro.

15. Una capa de esta índole puede emplearse como capa parcial de un material de tricromía, junto con una capa púrpura sensibilizada para el verde y una capa amarilla de composición ordinaria.

20. En lugar del colorante de la fórmula (I), cualquiera de los colorantes obtenibles según las recetas de preparación **B a L** puede incluirse, conforme a las indicaciones anteriores, en una capa de gelatina y emplearse para hacer una imagen en color.

373658

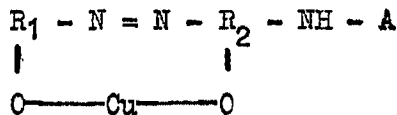


JUN 1965

N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas números 7195/64 del 2 de junio de 1964 y nº del 5 de mayo de 1965, existiendo en ambas unidad de invención:

- 5. 1. Procedimiento del blanqueo argéntico del color en material fotográfico, caracterizado por contener éste último en una capa un colorante, por lo menos, de la fórmula



10. donde

R₁ significa un radical naftalínico que presenta en posición 8 un grupo hidroxilo y por lo menos un grupo de ácido sulfónico y que está ligado en posición 1 al grupo azoico y en posición 2 al grupo -O-Cu-,

15.

R₂ significa un radical naftalínico que presenta por lo menos un grupo de ácido sulfónico y que está ligado en posición 2 al grupo azoico y en posición 1 al grupo -Cu-O-, y

A significa un radical acílico de peso molecular elevado.

8.5658

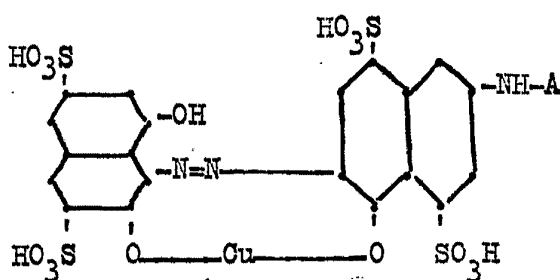
-1



2. Procedimiento como se define en la reivindicación 1, caracterizado por contener el material fotográfico un colorante de la fórmula

5.

10.



15.

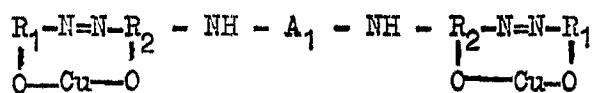
donde

Cu significa un átomo de cobre ligado en complejo y
 A significa un radical acílico de peso molecular elevado.

20.

3. Procedimiento como se define en una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por contener el material fotográfico un colorante de la fórmula

25.



donde

313658



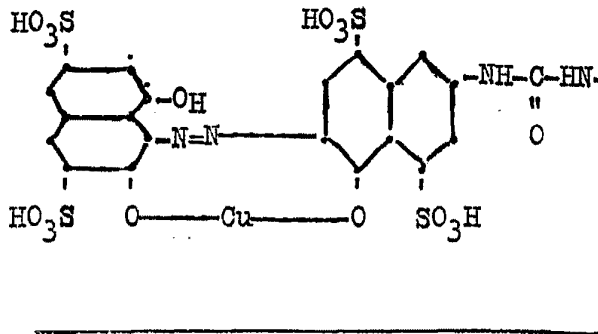
R₁ y R₂ tienen el significado expuesto antes, y

A₁ representa el radical de un ácido carbonado bibásico.

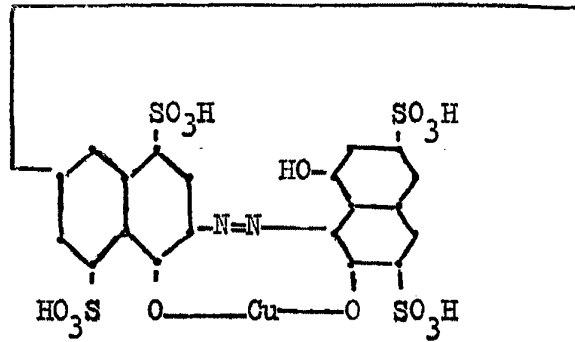
4. Procedimiento como se define en la reivindicación

5, caracterizado por contener el material fotográfico el colorante de la fórmula

10.



15.



20.

25.

5. Procedimiento del blanqueo argéntico del color en material fotográfico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 22 hojas, foliadas y escritas a máquina por una

313,658



3358

sola de sus caras, acompañadas de la documentación reglamentaria.

Madrid, a 8 JUN 1965

CIBA SOCIETE ANONYME

5.

P.a. JAIME ISERNA

P. P.