

318237



Case TEL 15/E

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

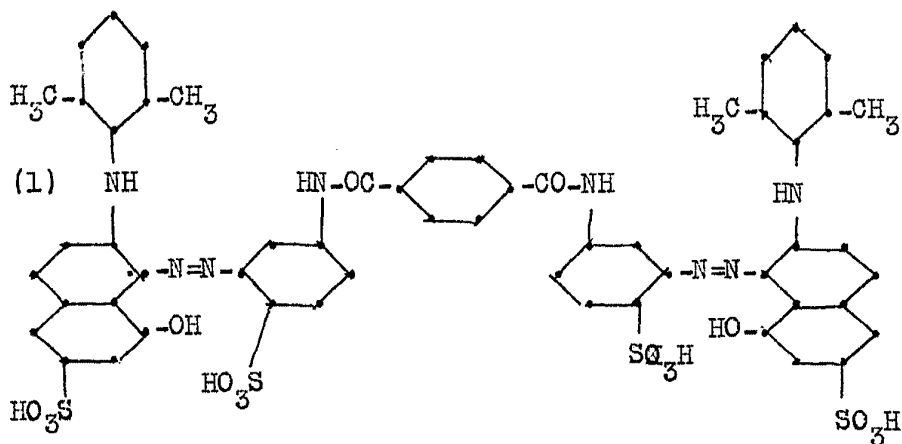
por "METODO PARA LA OBTENCION DE MATERIAL FOTOGRAFICO PARA EL PROCEDIMIENTO DEL BLANQUEO CROMATICO DE LA PLATA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

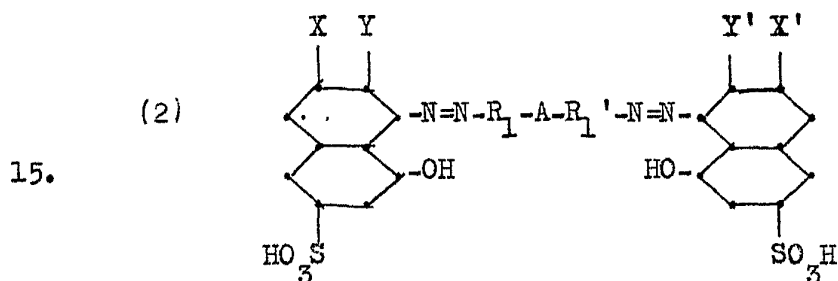
MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento son materiales fotográficos para el procedimiento del blanqueo cromático de la plata dotados de propiedades sumamente valiosas. Contienen en una capa por lo menos un colorante que, como el colorante

5. de la fórmula



10. corresponde a la fórmula general



donde

20. X y X' significan átomos de hidrógeno o grupos de ácido sulfónico
- Y e Y' significan grupos amínicos, de los que uno, por lo menos, es secundario o ter-



ciario,

R_1 y R_1' significan cada uno un radical cíclico, que contiene por lo menos un anillo bencénico al que está ligado el grupo azoico, y

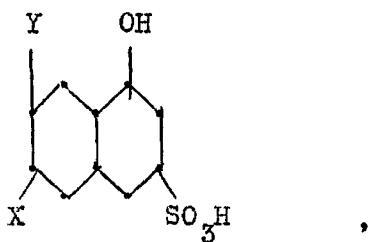
- 5. A significa un radical, ligado por los átomos de nitrógeno a R_1 y R_1' , de la diamida de un ácido carbonado, por lo menos bibásico.

Los colorantes de la fórmula (2) pueden prepararse de modo conocido. De conveniencia se copula un compuesto

- 10. diazoico de la serie bencénica que contiene un grupo H_2N y que no se copula consigo mismo, o un compuesto diazoico de la serie bencénica que presenta un grupo transformable en el grupo H_2N , con un ácido aminohidroxi-naftalin-sulfónico de la fórmula

15.

(3)



20.

donde X e Y tienen el significado expuesto antes, y, eventualmente después de transformar el citado grupo en el grupo H_2N , se condensa el colorante aminomonoazoico, en la proporción molecular 2:1, con un haluro de un ácido carbonado por lo menos bibásico. Para el engrosamiento de la molécula de colorante puede también aci-

25;



larse primeramente el colorante aminomonoazoico con un haluro de ácido monobencennitrocarboxílico, reducirse el compuesto nitro a compuesto amino y sólo entonces condensarse el colorante aminoazoico con el haluro del ácido polibásico.

5. Como componentes azoicos para la condensación de los colorantes sirven por lo tanto los ácidos 2-amino-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfónicos o, de preferencia, los ácidos 2-amino-8-hidroxi-naftalin-6-sulfónicos con grupos amínico ulteriormente substituido. En el caso de que el grupo amínico esté ulteriormente substituido por un radical renílico, éste debe presentar, en las dos posiciones contiguas al enlace con el átomo de nitrógeno, un substituyente, por ejemplo un grupo metílico o un átomo de cloro para cada una. El grupo amínico puede ser también un grupo monoalquilamínico o dialquilamínico, un grupo (mono- o (di-hidroxi)alquil)amínico o un grupo alquil-hidroxi)alquilamínico, en cuyo caso estos grupos amínicos de ulterior substitución alifática presentan por lo menos 2 átomos de carbono. Por último, entran también en consideración los grupos cicloalquilamínicos, como el grupo ciclohexilamínico. Como ejemplos de componentes azoicos, cabe citar los compuestos siguientes:

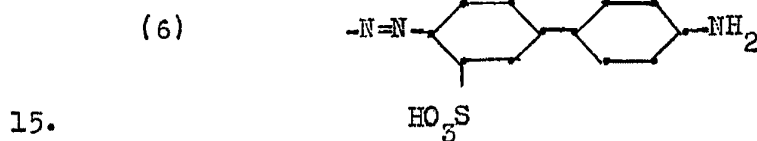
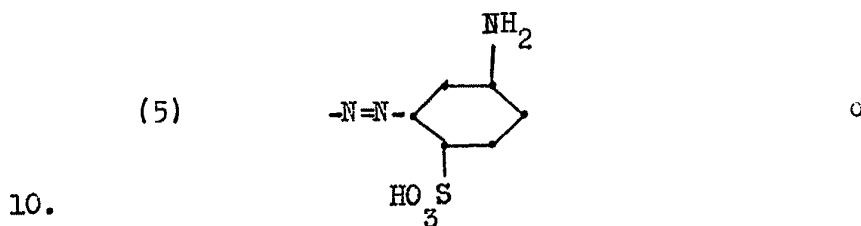
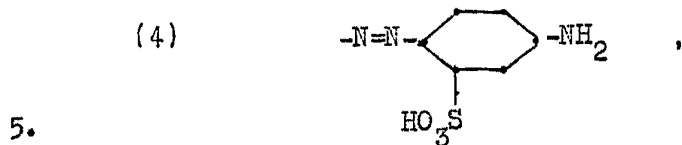
25. el ácido 2-(2',6'-dimetilfenilamino)-8-hidroxi-naftalin-6-sulfónico,
el ácido 2-(2',6'-dietilfenilamino)-8-hidroxi-naftalin-6-sulfónico,



- el ácido 2-(2',4',6'-trimetilfenilamino)-8-hidroxi-
naftalin-6-sulfónico,
el ácido 2-(2',3',4',6'-tetrametilfenilamino)-8-
hidroxinaftalin-6-sulfónico,
5. el ácido 2-dimetilamino-8-hidroxinaftalin-6-sulfónico,
el ácido 2-dietilamino-8-hidroxinaftalin-6-sulfónico,
el ácido 2-beta-hidroxi-etilamino-8-hidroxinaftalin-
6-sulfónico,
el ácido 2-di-(beta-hidroxi-etilamino)-8-hidroxinaf-
talin-6-sulfónico,
10. el ácido 2-n-butilamino-8-hidroxinaftalin-6-sulfónico,
el ácido 2-diclorohexilamino-8-hidroxinaftalin-6-
sulfónico y
el ácido 2-(2',6'-dimetilfenilamino)-8-hidroxinaf-
talin-3,6-disulfónico.
15.

Estos componentes azoicos se copulan aquí con los compuestos diazoicos de la serie bencénica cuya composición se ha indicado, después de lo cual debe realizarse, eventualmente, la conversión en el compuesto amínico, por ejemplo la reducción de un grupo nitro o la saponificación de un grupo acilamino. Pueden prepararse así, por ejemplo, colorantes monoazoicos cuyos radicales originarios de los componentes diazoicos corresponden a las fórmulas

20.



20. Los colorantes aminomonoazoicos obtenibles de la manera que se ha indicado o los compuestos amino-benzoilamínicos obtenidos por acilación de estos colorantes con cloruro de m- o p-nitrobenzoílo, por ejemplo, y reducción consecutiva se condensan, por ejemplo, con los siguientes haluros de ácidos carbonados, por lo menos bibásicos:

- 25. el dicloruro de ácido bencen-1,3-dicarboxílico,
- el dicloruro de ácido bencen-1,4-dicarboxílico,
- el dicloruro de ácido difenil-(1,1')-4,4'-dicarboxílico,



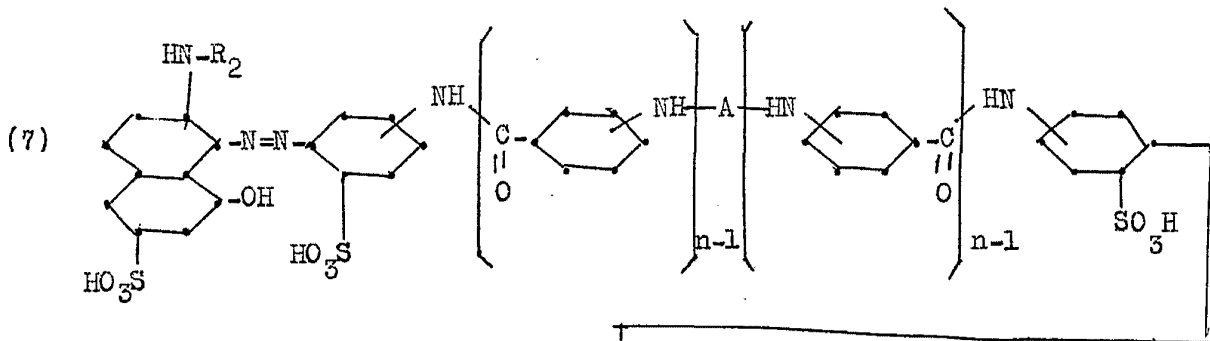
5. el dicloruro de ácido furan-2,5-dicarboxílico,
el dicloruro de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico,
el fosgeno (dicloruro del ácido carbónico) y
el cloruro de triclanógeno (tricloruro del ácido
cianúrico).

Se pueden preparar colorantes simétricos y, particularmente con el cloruro de triclanógeno, también asimétricos.

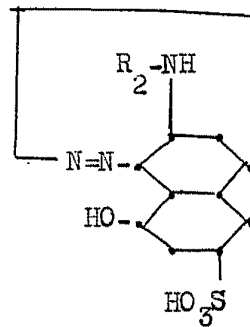
10. Las reacciones necesarias para la preparación de los colorantes de la fórmula (2) pueden efectuarse todas de manera usual, ya conocida. Como ya se desprende en parte de lo que se ha dicho antes, para el fin que aquí se persigue son particularmente aptos los colorantes siguientes:

15. I. Los colorantes de la fórmula (2) en que X, X', R₁, R₁' y A tienen el significado expuesto antes, mientras Y e Y' significan grupos amínicos, de los que uno por lo menos es un grupo fenilamínico ulteriormente substituido, en el radical fenílico, en las dos posiciones contiguas al enlace con el átomo de nitrógeno.

20. Entre estos colorantes merecen particular atención los de la fórmula



5.



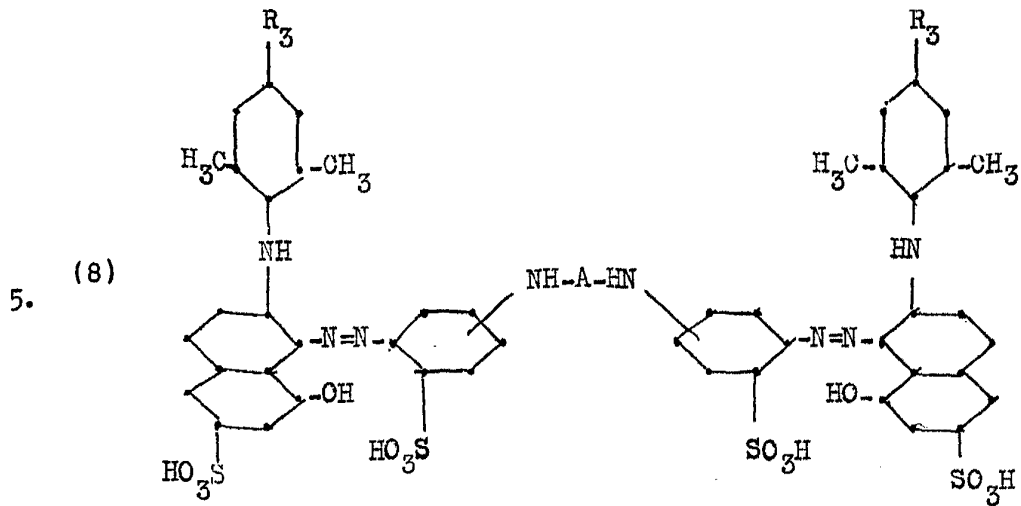
10. R_2 significa un grupo fenilámico ulteriormente substituido, en el radical fenílico, por lo menos en ambas posiciones contiguas al enlace con el átomo de nitrógeno,

-NH-A-HN- significa el radical de la diamida de un ácido carbonado por lo menos bibásico y

15.

n significa un número entero por valor de 2 a lo sumo.

Esto vale sobre todo para los colorantes de la fórmula

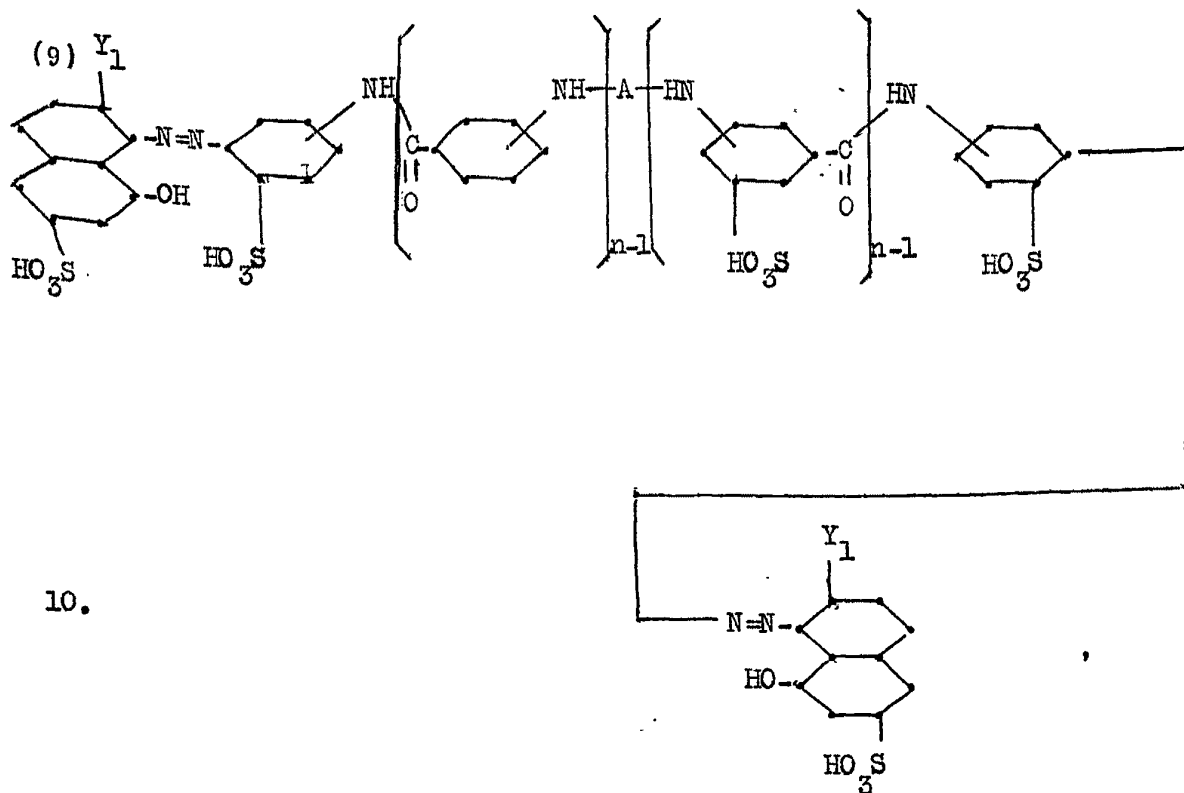


10. donde

-NH-A-HN- tiene el significado expuesto antes y
 R_3 significa un átomo de hidrógeno o un grupo metílico.

15. II. Los colorantes de la fórmula (2) en que X, X' , R_1 , R_2 y A tienen el significado expuesto antes, mientras que Y e Y' significan grupos amínicos de los que uno por lo menos es un grupo alquilamínico o hidroxialquilamínico con dos átomos de carbono por lo menos o un grupo cicloalquilamínico; en particular, los colorantes

20. de la fórmula



donde

15. Y_1 significa un grupo alquilamínico o hidroxialquilamínico con 2 átomos de carbono, por lo menos, o un grupo cicloalquilamínico,
- NH-A-HN- significa el radical de la diamida de un ácido carbonado por lo menos bibásico, y
20. n significa un número entero por valor de 2 a lo sumo.

25. Como los propios colorantes, también las capas fotográficas que según este invento deben contener por lo menos un colorante de la fórmula (2) pueden prepararse de manera usual, ya conocida, y emplearse para la formación de imágenes en color. Los colorantes de la

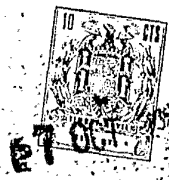


fórmula (2) manifiestan en la gelatina, por lo general, matices purpúreos y pueden hallarse convenientemente, en un material poliestratificado, sobre un soporte de capa, en la capa de emulsión de gelatina y haluro de plata sensibilizada para el verde, en cuyo caso dicho material contiene, como otras capas, una capa de emulsión verdiazul, sensibilizada para el rojo, y una capa de emulsión amarilla, no sensibilizada especialmente.

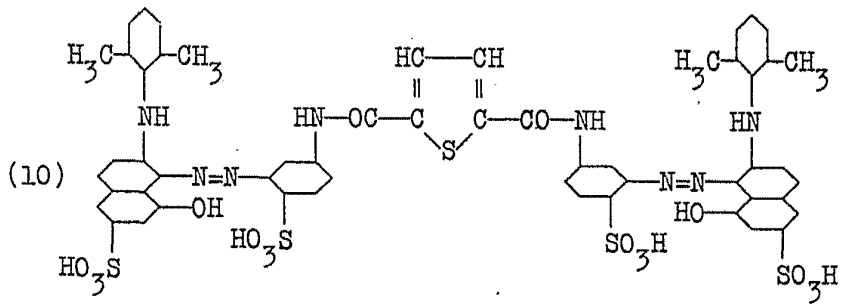
- Los colorantes de capa de la fórmula (2)
10. se comportan muy ventajosamente en el procedimiento del blanqueo cromático de la plata. Presentan una forma y una disposición favorables de la curva de absorción, el máximo se halla en la zona correcta y las absorciones secundarias son escasas. A pesar de la buena solubilidad en agua, los colorantes, por lo general, se difunden muy poco. Sumamente reacios a la difusión son los colorantes de las fórmulas (20) a (25). Cuando, para impedir cualquier difusión, se necesitan además aditivos (por ejemplo, guanidina), éstos no reducen la solidez a la luz de los colorantes de la fórmula (2) utilizables según este invento.

Los colorantes purpúreos correspondientes a la fórmula general (2) que se reseñan a continuación pueden prepararse todos por los métodos que se han explicado anteriormente:

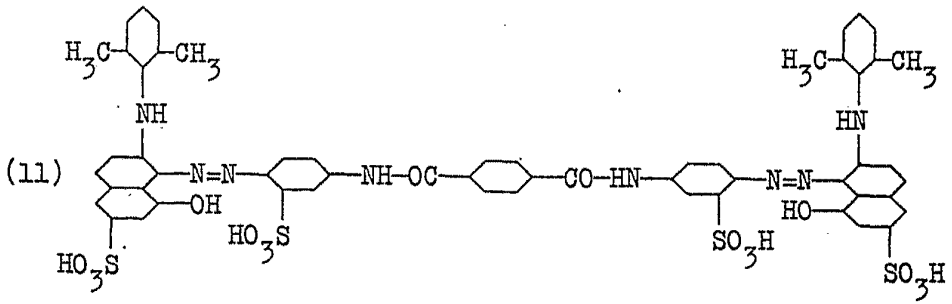
25.



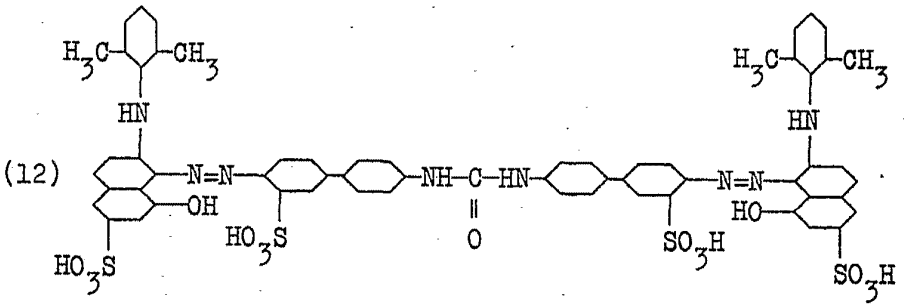
5.



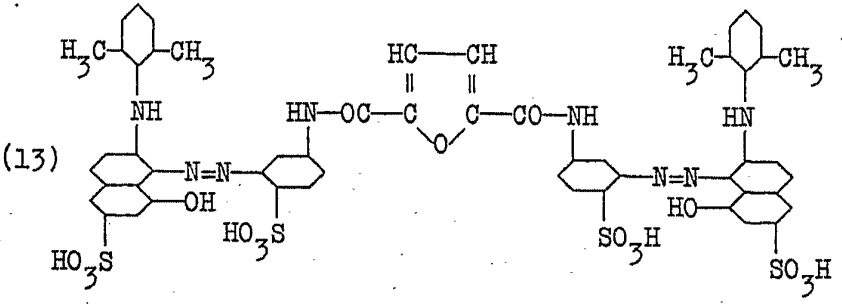
10.



15.

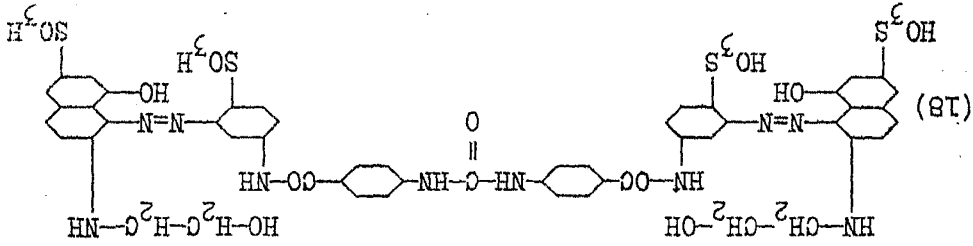


20.

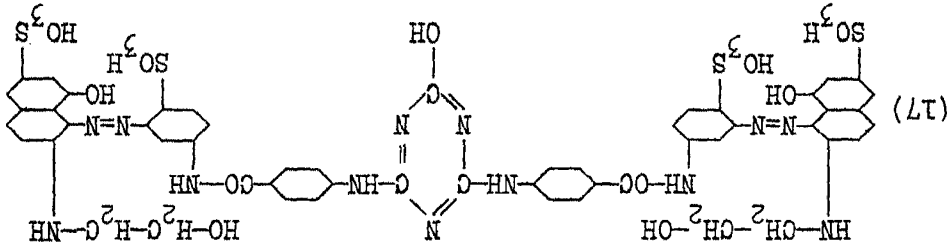


25.

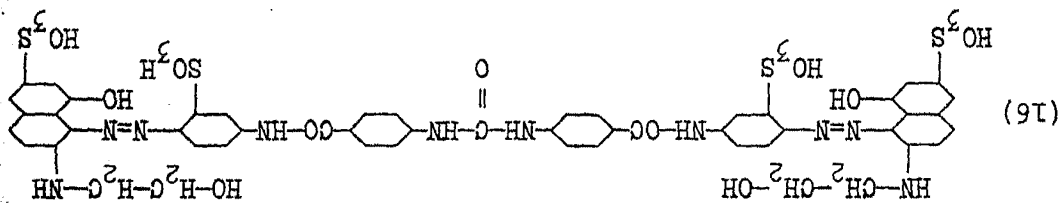
POOR
QUALITY



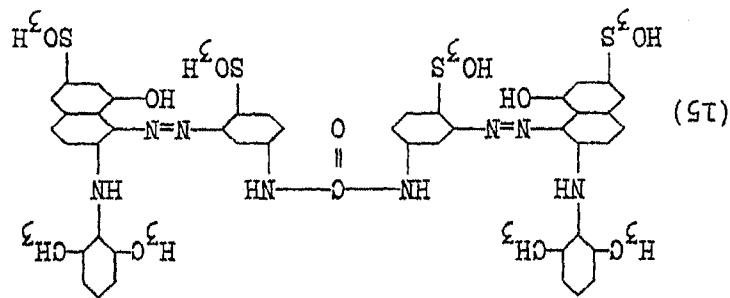
20.



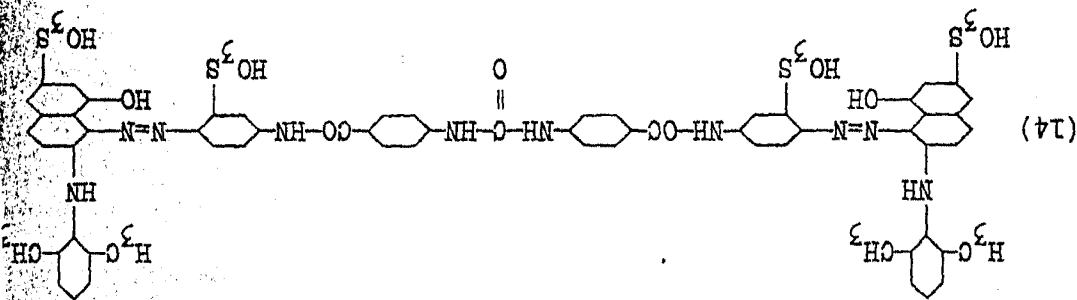
15.



10.

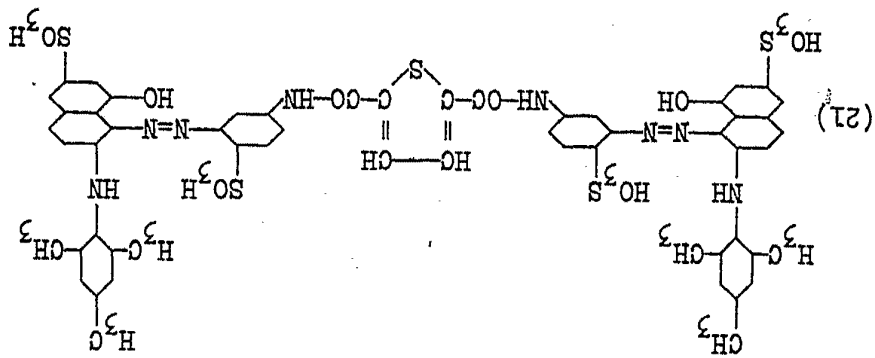


5.

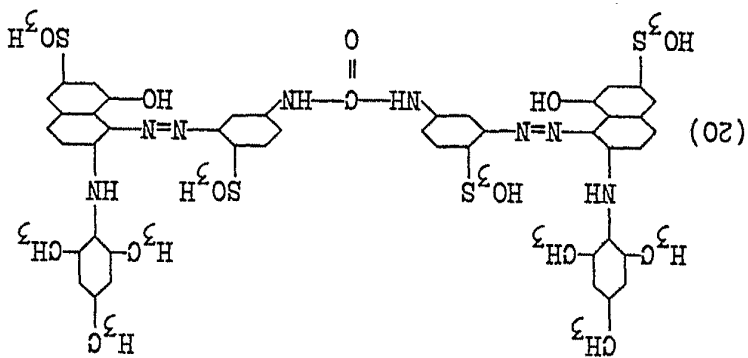


318237



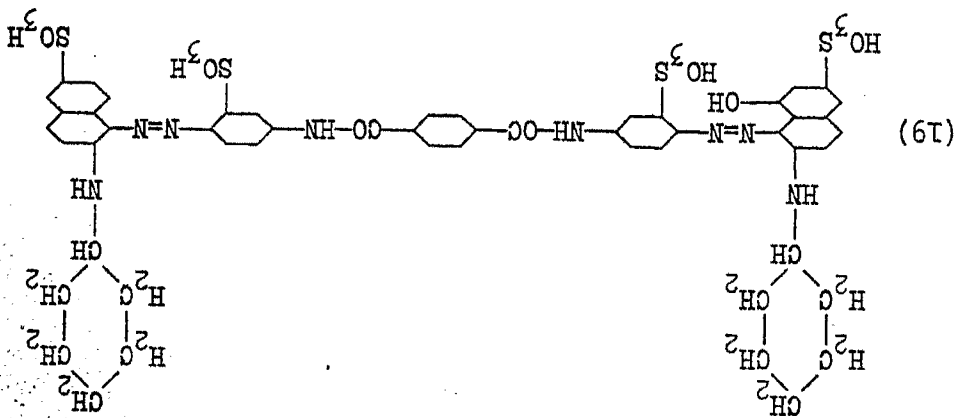


20.



15.

10.

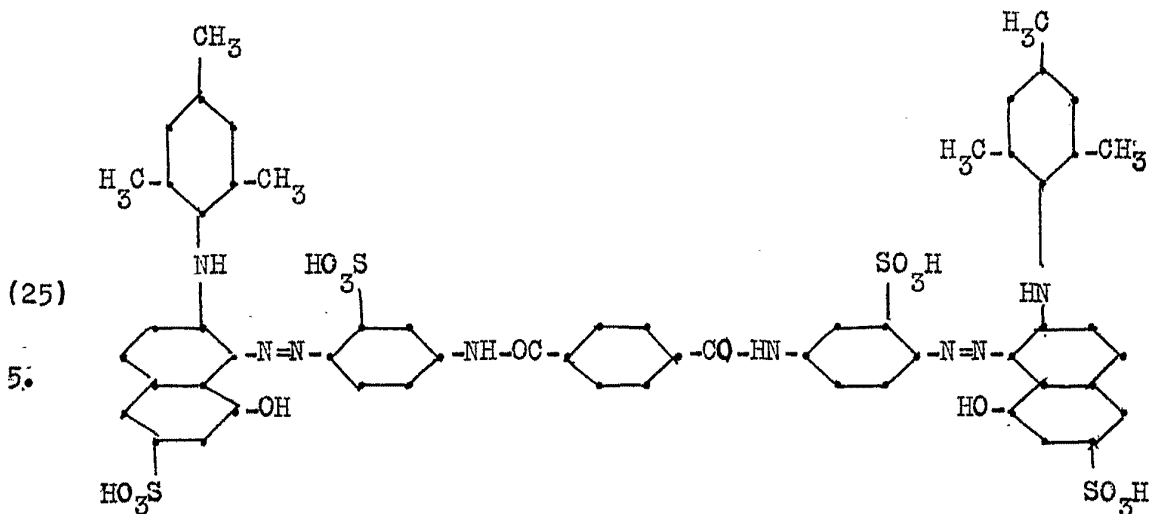


5.



318237

318237



10. La tabla que sigue indica cómo, mediante la elección de los miembros de puente, de los componentes de copulación y de los componentes diazoicos R_1 , puede variarse la posición y la forma de la curva de absorción del colorante:

15.

Colorante de la fórmula	Máximo de absorción ⁺ m μ
1	562
11	570
14	575
20	552
21	564
22	569
23	562
24	570 a 580
25	580

20.

25.

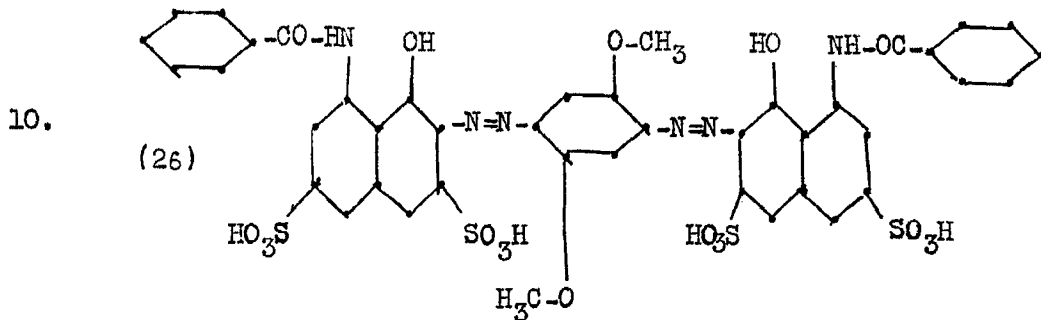


+) Mediciones efectuadas con el colorante disuelto en gelatina

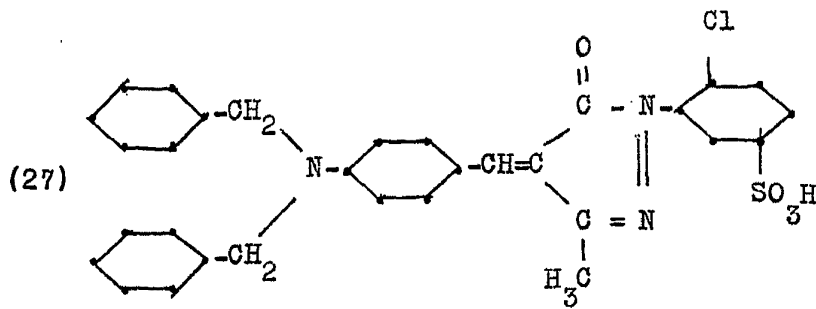
E J E M P L O

Sobre una película de acetato blanco-opaca, subtratada, se aplican consecutivamente las capas siguientes:

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

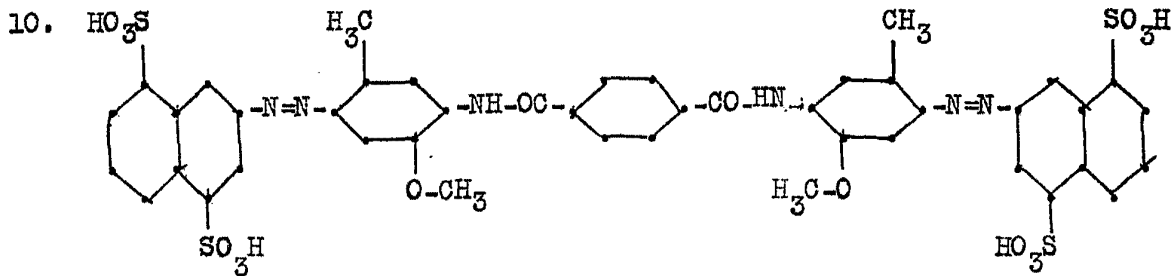


- 2. Capa incolora de gelatina sin haluro de plata.
- 15. 3. Emulsión de bromuro de plata en gelatina, sensible al verde, que contiene el colorante púrpura de la fórmula (1).
- 4. Capa de filtro amarilla, que contiene el colorante de la fórmula



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

(28)



15. Las capas de gelatina pueden contener además aditivos, como humectantes, endurecedores y estabilizadores para el haluro de plata. Por lo demás, se procede de modo que las diversas capas contengan, por cada metro cuadrado de película, 0,5 g del colorante respectivo

20. y la cantidad de bromuro de plata correspondiente a 1 a 1,2 g de plata.



Se expone esta película debajo de una diapositiva en color, con luz copiadora roja, verde y azul. Luego se revela la copia ateniéndose a las normas siguientes:

5. 1. 6 minutos de revelado en un baño que contiene por litro de agua, 50 g de sulfato sódico anhidro, 0,2 g de 1-fenil-3-pirazolidina, 6 g de hidroquinona, 35 g de carbonato sódico anhidro, 4 g de bromuro potásico y 0,3 g de benzotriazol;
10. 2. 5 minutos de lavado;
3. 6 minutos de fijación en una solución de 200 g de tiosulfato sódico cristalizado y 20 g de metabisulfito potásico en 1 litro de agua;
4. 5 minutos de lavado;
15. 5. 3 a 12 minutos de blanqueo cromático con una solución que contiene, por litro de agua, 50 a 80 g de bromuro potásico, 40 a 80 g de tiourea, 35 a 80 g de ácido sulfúrico al 30% y, si se quiere, 0,001 g de 2-aminooxifenazina;
20. 6. 10 minutos de lavado;
7. 5 minutos de blanqueo de la plata residual con una solución de 60 g de sulfato de cobre cristalizado, 80 g de bromuro potásico y 15 cc de ácido clorhídrico al 30%, por litro de agua;
25. 8. 5 minutos de lavado;
9. 5 minutos de fijación como se ha indicado en 3;
10. 5 minutos de lavado.



Se obtiene una imagen a contraluz positiva,
sólida a la luz y apta para documentos.

- En lugar del colorante de la fórmula (1)
pueden incorporarse a la capa sensible para el verde los
5. colorantes purpúreos de las fórmulas (10) a (25), obte-
niéndose resultados igualmente buenos.

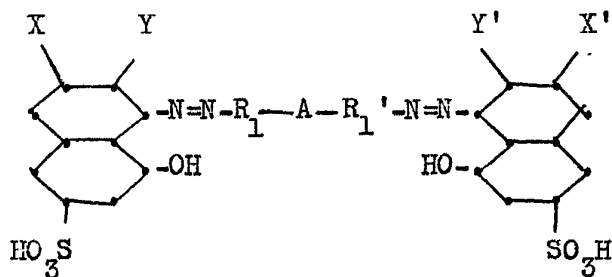


REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de las solicitudes de patentes suizas núms. 13108/64 del 8.10.64 y del 13.9.65.

5. 1. Método para la obtención de material fotográfico para el procedimiento del blanqueo cromático de la plata, caracterizado por contener, en una capa, por lo menos un colorante de la fórmula

10.



15.

donde

X y X' significan átomos de hidrógeno o grupos de ácido sulfónico,

Y e Y' significan grupos amínicos, de los que uno, por lo menos, es secundario o terciario,

20.

R₁ y R₁' significan cada uno un radical cíclico que contiene por lo menos un anillo bencénico al



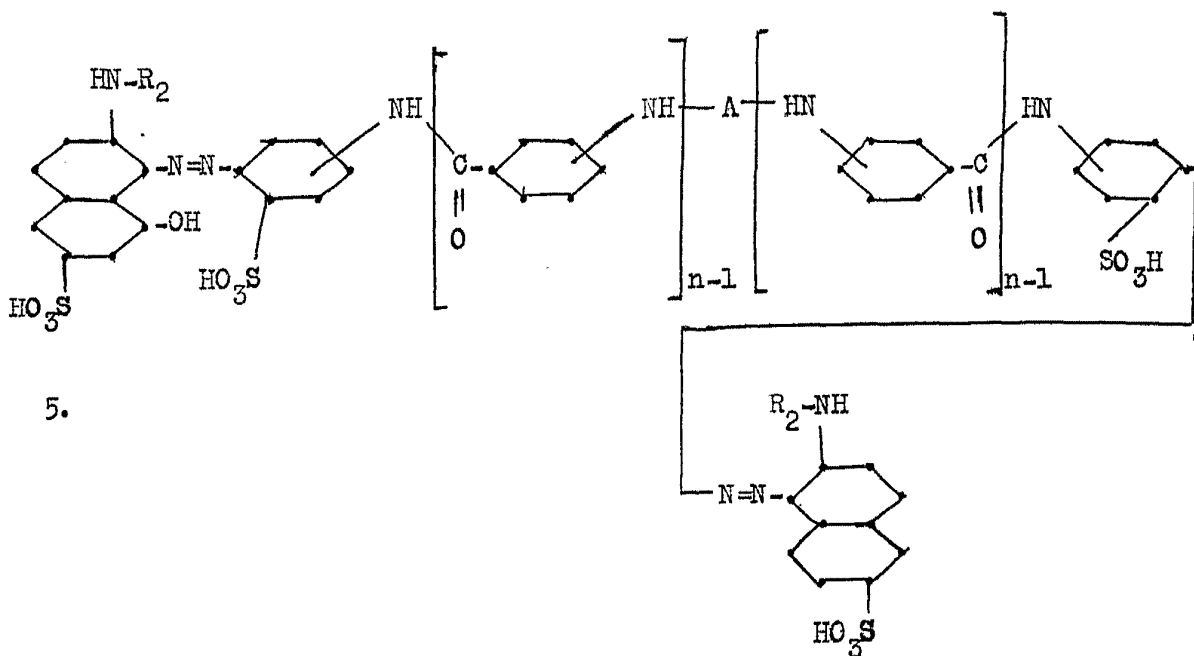
que está ligado el grupo azoico y

A significa un radical, ligado por los átomos de nitrógeno a R_1 y R_1' , de la diamida de un ácido carbonado por lo menos bibásico.

5. 2. Método como se define en la reivindicación 1, caracterizado por contener un colorante de la fórmula expuesta en la reivindicación 1 en el que X, X', R_1 , R_1' y A tienen el significado ya expuesto, mientras que Y e Y' significan grupos amínicos de los que uno, por lo menos, es un grupo fenilamínico substituido ulteriormente, en el radical fenílico, en las dos posiciones contiguas al enlace con el átomo de nitrógeno.

15. 3. Método como se define en la reivindicación 1, caracterizado por contener un colorante de la fórmula expuesta en la reivindicación 1, en el que X, X', R_1 , R_1' y A tienen el significado ya expuesto, mientras que Y e Y' significan grupos amínicos de los que uno, por lo menos, es un grupo alquilamínico o hidroxialquilamínico con dos átomos de carbono, por lo menos, o un grupo cicloalquilamínico.

20. 4. Método como se define en la reivindicación 2, caracterizado por contener un colorante de la fórmula



10. donde

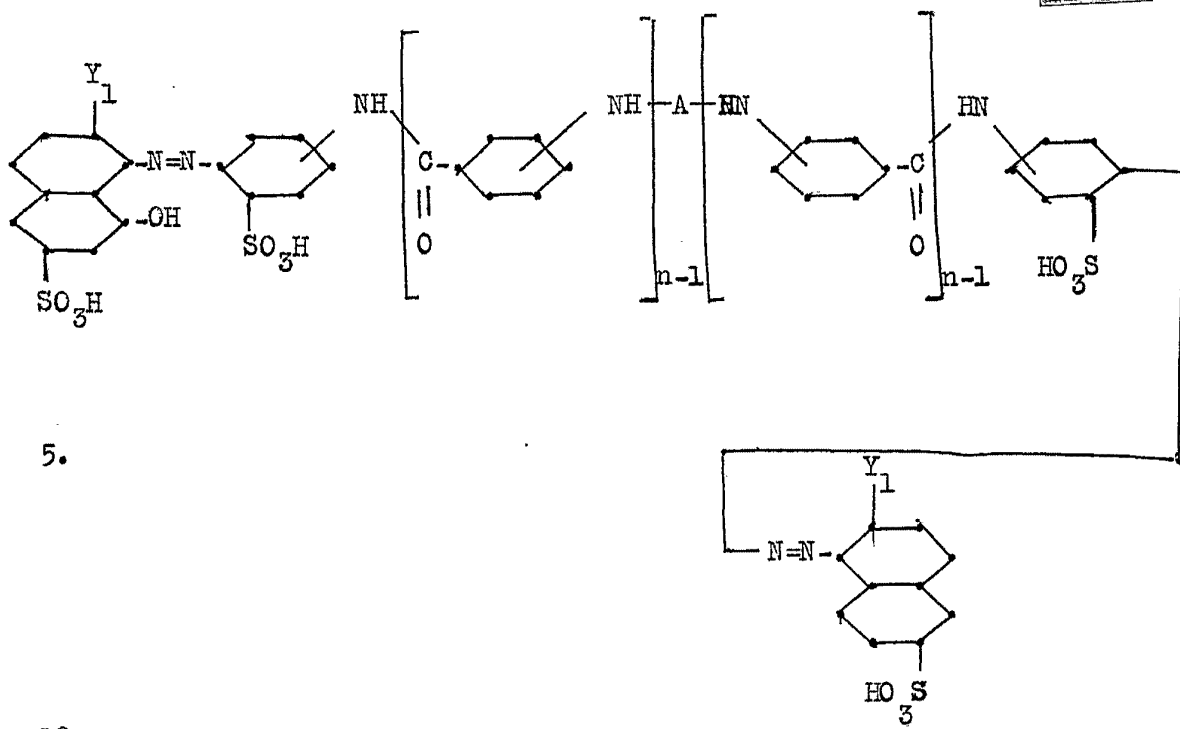
R_2 significa un grupo fenilamínico, ulteriormente substituido, en el radical fenílico, por lo menos en las dos posiciones contiguas al enlace con el átomo de nitrógeno,

15. -NH-A-NH significa el radical de la diamida de un ácido carbonado por lo menos bibásico y

n significa un número entero por valor de 2 a lo sumo.

5. Método como se define en la reivindi-

20. cación 3, caracterizado por contener un colorante de la fórmula



donde

Y_1 significa un grupo alquilamínico o hidroxialquilamínico con dos átomos de carbono, por lo menos o un grupo cicloalquilamínico,

15.

-NH-A-NH- significa el radical de la diamida de un ácido carbonado por lo menos bibásico y

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

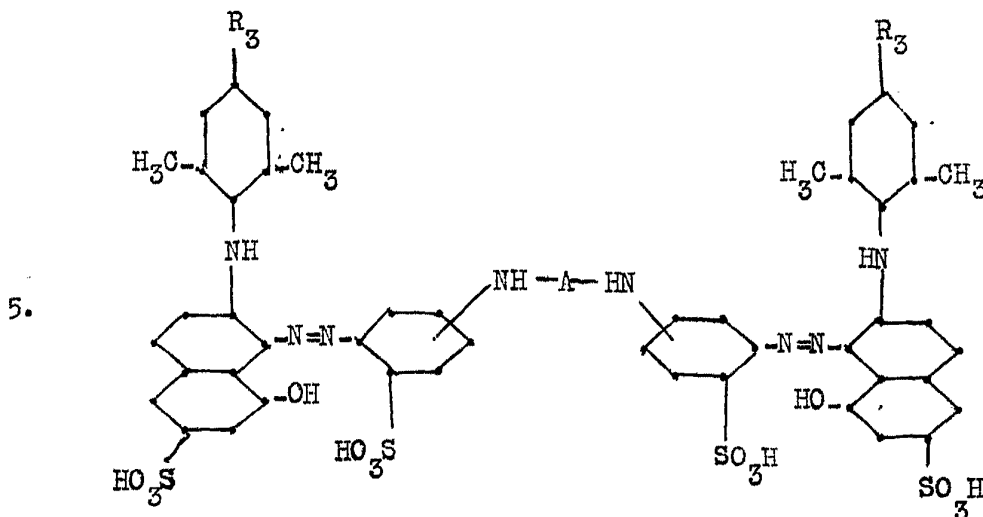
20.

6. Método como se define en la reivindicación 4, caracterizado por contener un colorante de la fórmula

- 7 0



318237



10. donde

-NH-A-HN- significa el radical de la diamida de un ácido carbonado por lo menos bibásico y

R_3 significa un átomo de hidrógeno o un grupo metílico

15.

7. Método para la obtención de material fotográfico para el procedimiento del blanqueo cromático de la plata.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 25 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 7 Octubre 1965

p. a. JAIME ISERN

(Handwritten signature)