



319347

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 EN MATERIALES FOTOGRAFICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONIMA, domiciliados en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- En el procedimiento del blanqueo argéntico del color, para la preparación de imágenes de gran solidez a la luz y resistencia para documentos se plantean exigencias sumamente grandes a los colorantes de la capa amarilla. Un
5. colorante de este tipo debe tener un máximo de absorción entre 430 y 450 milimicras y ser muy transparente en la zona superior a 450 milimicras, o sea que debe presentar una caída abrupta de la absorción. Un colorante cuyo máximo de absorción esté por debajo de 420 milimicras se designa
10. visualmente como amarillo verdoso, pero puede fallar en el



- material de tres capas, porque con un amarillo de esta índole no es realizable ninguna densidad cromática suficiente para los colores mixtos. La buena solidez a la difusión es otra exigencia. Si está determinada por una pequeña cantidad
5. de grupos acuosolubilizantes, o sea, por ejemplo, por pocos grupos de ácido carboxílico o de ácido sulfónico, la difícil solubilidad de tal colorante dificulta la tinción de la gelatina; sobre todo, resulta difícil teñir con uniformidad. Dichos colorantes tienden también a asociaciones moleculares opalescentes en la capa, las cuales conducen a capas
10. opacas, principalmente cuando se actúa en baños muy ácidos o muy cargados de sales. Los colorantes de escasa solubilidad pueden actuar también en la gelatina suscitando la precipitación, lo que da origen a floculaciones de grano muy
15. fino, que solo logran blanquearse con mucha dificultad. No se consiguen en tal caso blancos puros. Ciertos colorantes, o respectivamente sus productos de escisión, entorpecen también el blanqueo de los otros colorantes de capa. Por último, tiene asimismo importancia la buena solidez de los
20. colorantes a la luz.

Se ha descubierto ahora que los colorantes amarillos que, conforme al invento que aquí se expone, se hallan en las capas fotográficas cumplen sumamente bien las condiciones expresadas antes respecto a máximo de absorción,

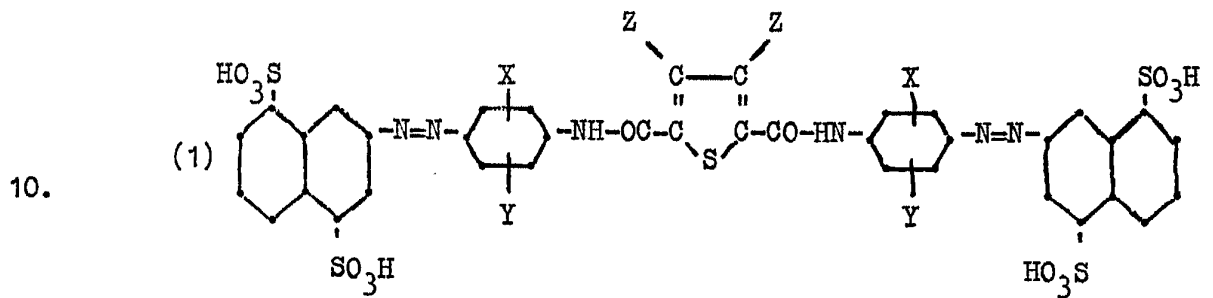
25. transparencia y comportamiento en la colada, secado y ela-



- 3 - 319347

boración de las capas. Objeto del invento son, por lo tanto, materiales fotográficos para el procedimiento del blanqueo argéntico del color, y estos materiales están caracterizados por contener, sobre un soporte, una capa con un colorante, por lo menos, de la fórmula

5.



donde

15.

X significa, un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico, un grupo alcoxílico, un grupo hidroxialcoxílico o un grupo alcoxialcoxílico,

Y significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico y

20.

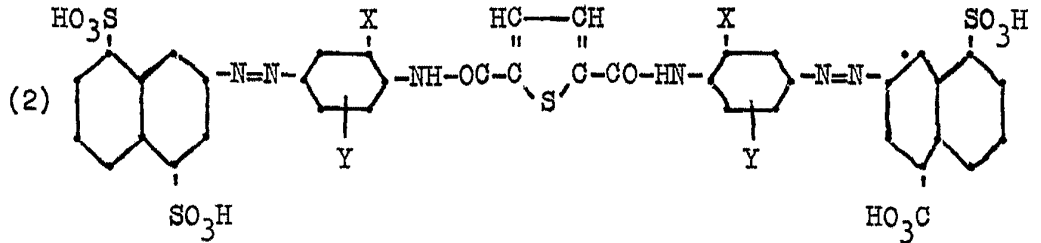
Z significa un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarburo.

Se prefieren, de éstos, los colorantes de la fórmula



319347

5.



donde

X e Y tienen el significado ya expuesto.

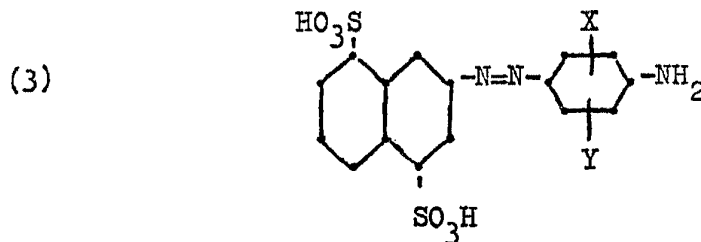
10.

El sustituyente Y se halla preferentemente en posición orto respecto al grupo azoico, y es conveniente que los diversos sustituyentes contengan más de cuatro átomos de carbono.

15.

Los colorantes de la fórmula (1) pueden prepararse haciendo reaccionar, en la proporción molecular 1:2, un dihaluro de un ácido tioen-2,5-carboxílico, que puede estar ulteriormente substituído en las posiciones 3 y 4 por radicales hidrocarburos, por ejemplo por grupos fenílicos, con un colorante aminoazoico de la fórmula

20.



25.



donde

X e Y tienen el significado ya expuesto.

Para esta reacción se emplea con ventaja el cloruro del ácido tiofen-2,5-dicarboxílico. A los colorantes aminoazoicos de la fórmula (3) se llega copulando ácido 2-amino-naftalin-4,8-disulfónico, diazoado, con un aminobenceno que contenga los substituyentes X e Y de la índole ya indicada. Como ejemplos de componentes azoicos, cabe citar:

5. el aminobenceno,
10. el 1-amino-2- ó -3-metilbenceno,
el 1-amino-2,5- ó -2,6-dimetilbenceno,
el 1-amino-2- ó -3-metoxibenceno,
el 1-amino-2-etoxibenceno,
el 1-amino-2-beta-oxietoxibenceno,
15. el 1-amino-2-beta-metoxietoxi-5-metilbenceno,
el 1-amino-2-beta-hidroxietoxi-5-metilbenceno y,
en particular,
el 1-amino-2-metoxi-5-metilbenceno.
20. En lo demás, los colorantes de las fórmulas (1),
(2) y (3) pueden prepararse por métodos ya conocidos. La
copulación para formar los colorantes aminoazoicos se efectúa
en medio ácido; y las aminas de copulación difícil pueden
copularse en forma de sus ácidos omega-metansulfónicos,
25. con disociación consecutiva del grupo de ácido metansulfó-



- nico. Los colorantes aminoazoicos se hacen reaccionar convenientemente con el haluro de ácido tiofendicarboxílico en presencia de un agente aceptor de ácido. Como los propios colorantes, también las capas fotográficas que, conforme al invento, contengan uno, por lo menos, de los colorantes de la fórmula (1) pueden prepararse de manera ordinaria, ya conocida, y emplearse como es corriente para la obtención de imágenes en color. En particular, los colorantes de la fórmula (1) pueden hallarse en un material de varias capas que contengan, sobre un soporte para capas, una capa teñida con colorante verdiazul, la cual es sensible selectivamente para el rojo; encima, una capa teñida de púrpura, sensible selectivamente para el verde; y, por último, una capa teñida con un colorante de la fórmula (1), sensible para el azul.
- 5.
- 10.
- 15.

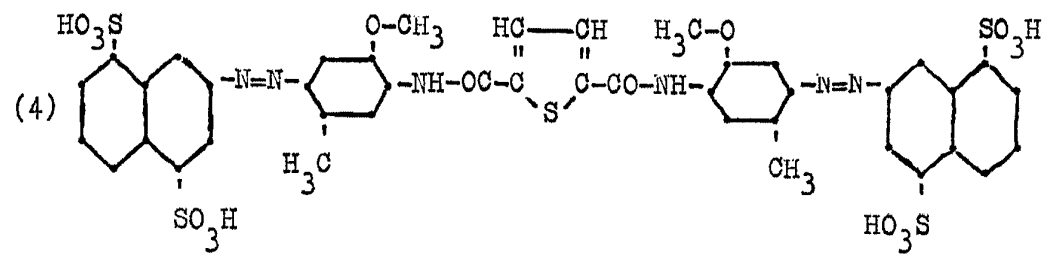
En los ejemplos que siguen, las partes significan, en tanto no se indique otra cosa, partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso.

20. EJEMPLO 1.

Se disuelven 12 miligramos de colorante de la fórmula



- 7 - 319347



5.

en 2 cc de agua destilada, a 70° C; se enfría hasta 40° C y se añade la solución a 3,5 cc de una gelatina acuosa al 6%, a 40° C. A este se añaden 3,5 cc de una emulsión de bromuro de plata y gelatina, a 40° C. En ocasiones se agregan todavía 1 a 2 cc de una solución acuosa de un agente de propagación (por ejemplo, saponina) y de un endurecedor (por ejemplo, dimetilolurea). Se cuele esta mezcla sobre una placa de vidrio de 13 cm x 18 cm y se seca.

10.

15.

Luego se expone detrás de una cuña graduada, se revela la imagen de plata en un revelador de sulfato de 1-metilamino-4-hidroxibenceno e hidroquinona y se fija.

El colorante de la imagen se blanquea, a tenor de la cantidad de plata existente, en un baño que, en 1000 volúmenes, contiene 30 a 100 volúmenes de ácido clorhídrico al 32%, 40 a 120 partes de bromuro de potasio, 30 a 50 partes de tiourea y 0,001 a 0,01 partes de 2-amino-3-hidroxifenazina. A continuación se elimina la plata excedente en un baño que, en 1000 volúmenes, contiene 100 partes

20.

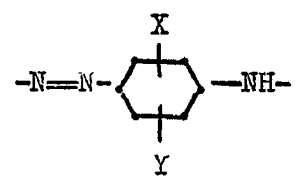
25.

8 NOV 1966
 5 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12
 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24
 25 26 27 28 29 30 31 32
 33 34 35 36 37 38 39 40
 41 42 43 44 45 46 47 48
 49 50
 CINCO CTS

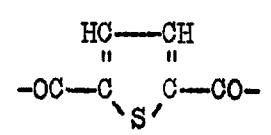
319347

de cloruro sódico, 100 partes de sulfato de cobre cristalizado y 50 volúmenes de ácido clorhídrico al 37 %. Al final se fija como de costumbre. Se obtiene una cuña cromática amarilla, que constituye una imagen opuesta de la cuña de plata primitiva y que está blanqueada, con blancor puro, en los lugares de mayor densidad original de plata. Una imagen amarilla de esta índole puede formar también parte de un material polícromo, en cuyo caso es conveniente que las cantidades de gelatina se ajusten al espesor deseado para las capas.

5. Se obtienen resultados semejantes si, en vez del colorante de la fórmula (4), se emplean los colorantes disazoicos simétricos que contienen, igualmente, dos veces el radical del ácido 2-amino-naftalin-4,8-disulfónico, dos veces los radicales siguientes



20. y una vez el radical



25.

56
 5-2-118
 1965
 FEDERAL BUREAU OF INVESTIGATION
 MAR 2 1965

319347

A saber:

- | | | | | |
|-----|----|--|----|--|
| 5. | 1. | | 3. | |
| 10. | 2. | | 4. | |
| 15. | 5. | | 7. | |
| 20. | 6. | | 8. | |
| | 9. | | | |



319347

El colorante de la fórmula (4) puede prepararse de la manera siguiente:

- Se disuelven en 1000 partes de agua 60,6 partes de ácido 2-aminonaftalin-4,8-disulfónico, en forma de sal sódica; se ajusta la solución a 0° C, con hielo, y se la diazoa como de costumbre con 65 partes de ácido clorhídrico al 37 % y 14 partes de nitrito sódico. En 300 partes de agua y 30 partes de ácido clorhídrico al 37 % se disuelven, a temperatura de 60 a 70° C, 30,5 partes de 2-metoxi-5-metil-1-aminobenceno, se enfría esta solución con hielo, hasta 5° C y se la agrega a la solución del compuesto diazoico. Se agita durante 24 horas a temperatura de 8 a 15° C y en este período de tiempo queda terminada la copulación del colorante aminomonoazoico. El período de copulación puede abreviarse amortiguando el ácido mineral con acetato sódico. Se calienta a 65° C la suspensión ácida del colorante monoazoico y luego se la filtra a 30° C.

- El precipitado del colorante monoazoico se suspende en 1000 partes de agua y primeramente se disuelve, neutralizando, con carbonato sódico y luego se ajusta a reacción débilmente alcalina de carbonato sódico. Se calienta la solución a $25 \pm 2^\circ$ C y se la trata con 30 partes de acetato sódico cristalizado. Se añaden 22 a 24 partes de cloruro de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico, disueltas en 100 partes de acetona. La reacción se desarrolla en el



319347

- curso de 15 a 20 horas, a 25° C. Si es preciso, se mantiene el pH entre 9 y 9,4 por adición de hidróxido sódico. Terminada la condensación, se calienta a 65° C y se añaden 12 partes de carbonato sódico. Después de enfriar hasta 40° C, se filtra y se lavan del condensado, por medio de etanol y acetona, los productos secundarios. Luego se seca el colorante. En ocasiones, el colorante puede prepararse de modo que queda exento de sales prácticamente por completo si se agita de nuevo con agua destilada la pasta todavía húmeda, se calienta hasta 50° C y se mejora con un poco de solución de acetato potásico la forma de la suspensión, para hacerla bien filtrable. Luego se filtra, se elimina de la torta prensada el acetato potásico mediante lavado con alcohol y se seca.
5. Los colorantes nº 1 a 9 pueden obtenerse igualmente, siguiendo estas indicaciones, a partir de las materias de partida cuya constitución se deduce de las fórmulas.
- 10.
- 15.

E J E M P L O 2.

20. Sobre una película de acetato blancoopaca, provista de una capa adhesiva, se aplican una tras otra las capas siguientes:
1. Una emulsión de bromuro de plata en gelatina, sensible al rojo, que contiene el colorante azul verdoso
- 25.

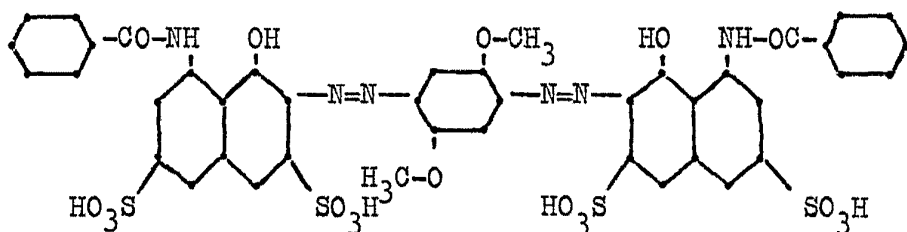
319347



de la fórmula

5.

(5)



10.

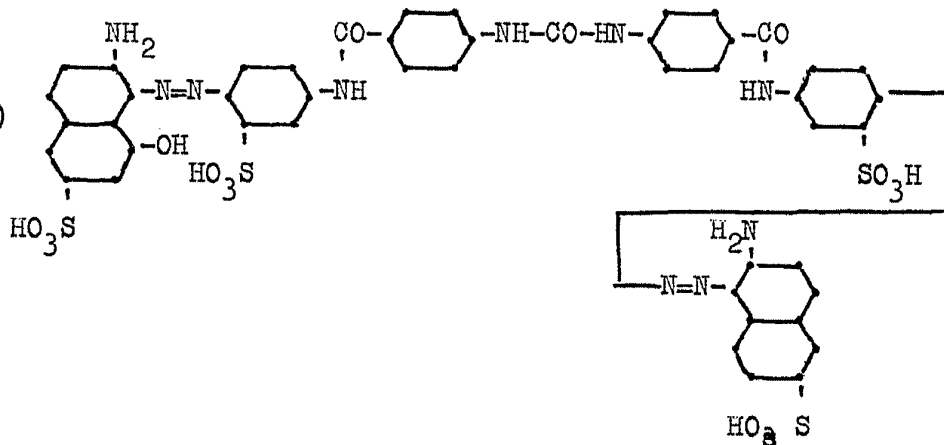
2. Una capa incolora de gelatina sin haluro de plata.

3. Una emulsión de bromuro de plata en gelatina, sensible al verde, que contiene el colorante púrpura de la fórmula

15.

20.

(6)



25.

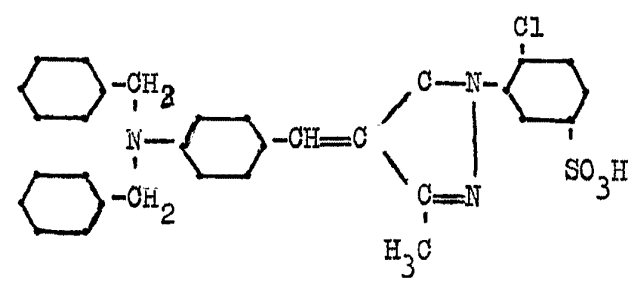


319347

4. Una capa de filtro amarilla, que contiene el colorante de la fórmula

5.

(7)



10.

5. Una emulsión de bromuro de plata en gelatina, sensible al azul, que contiene el colorante amarillo de la fórmula (4).

Las capas de gelatina pueden contener además

15.

complementos, tales como humectantes, endurecedores y estabilizadores para el haluro de plata. En lo demás se procede de modo que las diversas capas contengan, por cada metro cuadrado de película, 0,5 g del respectivo colorante y la cantidad de bromuro argéntico que equivale a 1 - 1,2 g de plata.

20.

Se expone esta película bajo una diapositiva de color, con luz copiadora roja, verde y azul. Luego se revela la copia ateniéndose a este programa:



1. 6 minutos de revelado en un baño que, por litro de agua, contiene 50 g de sulfato sódico anhidro, 0,2 g de 1-fenil-3-pirazolidona, 6 g de hidroquinona, 35 g de carbonato sódico anhidro, 4 g de bromuro potásico y 0,3 g de benzotriazol;
5. 2. 5 minutos de lavado;
3. 6 minutos de fijado en una solución de 200 g de tiosulfato sódico cristalizado y 20 g de metabisulfito potásico en 1 litro de agua;
10. 4. 5 minutos de lavado;
5. 3 a 12 minutos de blanqueo con una solución que, por litro de agua, contiene 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, 0,01 g de 2-amino-3-oxifenazina;
15. 6. 10 minutos de lavado;
20. 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;



319347

- 9. 5 minutos de fijado tal como se ha indicado en 3;
- 10. 5 minutos de lavado.

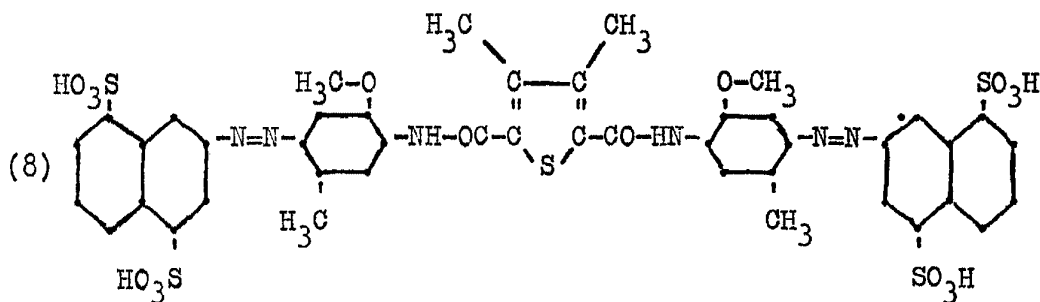
Se obtiene una imagen a contraluz positiva, sólida a la luz y resistente para documentos.

- 5. En lugar del colorante de la fórmula (4) pueden incorporarse también a la capa sensible al azul los colorantes amarillos nº 1 a 9 de la tabla, con lo que se logran resultados igualmente buenos.

10. EJEMPLO 3.

Se procede igual que en los Ejemplos 1 ó 2; Pero en lugar del colorante amarillo de la fórmula (4) se emplea un colorante de la fórmula

15.



- 25. Este colorante se prepara de manera análoga a como se ha descrito en el Ejemplo 1, sólo que, en lugar de 20 a 24 partes de dicloruro de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico, se utilizan 25 a 28 partes de dicloruro de ácido 3,4-dimetil-tiofénico-ácido 2,5-dicarboxílico.

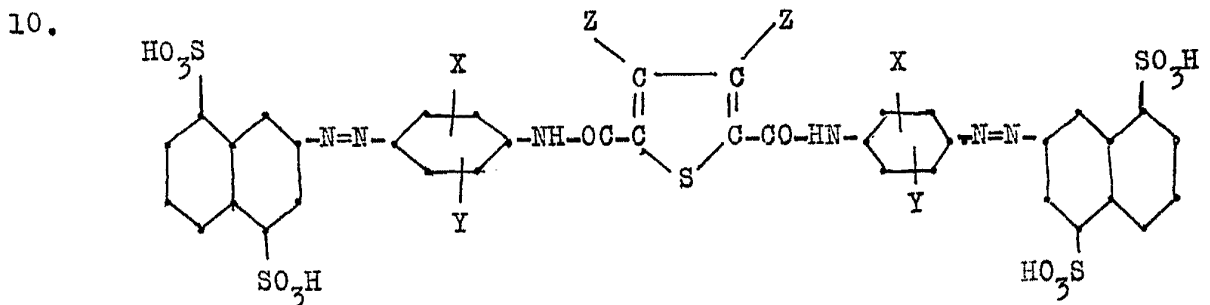
319347



N O T A

Hecha la descripción del invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas suizas núms. 14432/64, de positada el 9 de Noviembre de 1964 y 14.023/65 del 12 de Octubre de 1965, existiendo en ellas unidad de invención.

1. Procedimiento del blanqueo argéntico del color, en materiales fotográficos, caracterizado por el hecho de disponer, sobre un soporte, una capa con un colorante, por lo menos de la fórmula



15. donde

X significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico, un grupo alcoílico, un grupo hidroxialcoílico o un grupo alcoxialcoílico,

20. Y significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico y

Z significa un átomo de hidrógeno o un radical

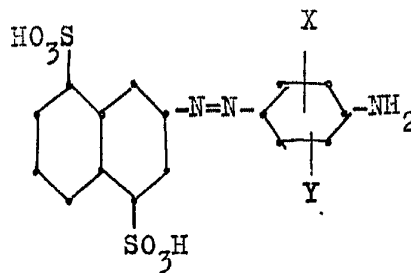


hidrocarburo,

el cual se obtiene por reacción, en la preparación molecular 1:2, de un dihaluro de un ácido tiofen-2,5-carboxílico, que puede estar ulteriormente sustituido en las posiciones 3 y 4 por radicales hidrocarburos, con un colorante aminoazoico de la fórmula

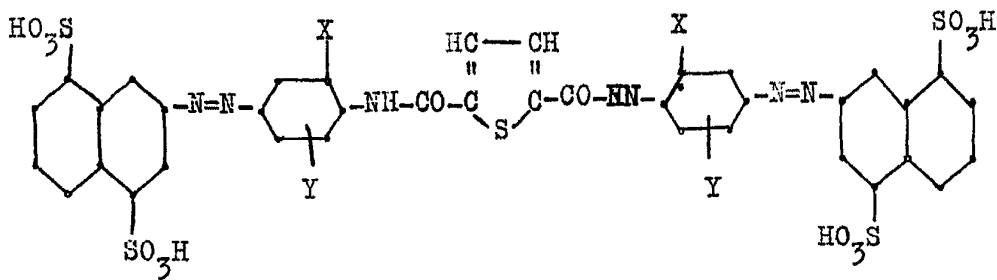
50

10.



2. Procedimiento como se define en la reivindicación

15. 1, caracterizado por contener la capa un colorante de la fórmula



20. donde

319321

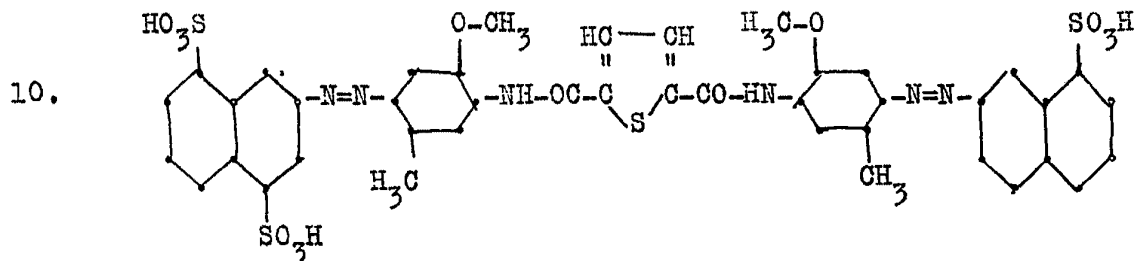


X significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquí-
lico, un grupo alcoxílico, un grupo hidroxial-
coxílico o un grupo alcoxialcoxílico e

Y significa un átomo de hidrógeno o un grupo al-
quílico.

5.

3. Procedimiento como se define en la reivindicación 2,
caracterizado por contener la capa el colorante de la fórmula



15.

4. Procedimiento del blanqueo argéntico del color
en materiales fotográficos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria
que consta de 18 hojas foliadas y escritas a máquina por
una sola cara.

Madrid, a 8 de Noviembre de 1965

p.a.

SECRETARIA
P. P.