

319790

19



Case TEL 18/E

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, residente
en BASILEA (Suiza).

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Como se sabe, la preparación de imágenes foto-
gráficas en color por el procedimiento del blanqueo argén-
tico del color se basa en que la plata de imagen destruye,
en baños apropiados, los colorantes orgánicos, principal-
mente los colorantes azoicos. Dichos baños contienen por lo
5. general un ácido mineral, por ejemplo ácido clorhídrico, o
un ácido carboxílico orgánico fuerte, bromuro potásico y un
compuesto capaz de formar complejos argénticos, como la tio-
urea. En teoría, 4 átomos de plata reducen un grupo azoico,
10. con formación de aminas incoloras. Pero los colorantes azoi-



319790

cos manifiestan grandes diferencias en este proceso de reducción, diferencias que se traducen particularmente por distinta duración de la reducción hasta el estado incoloro. Además, el procedimiento de blanqueo argéntico del color no se lleva la mayoría de las veces hasta el final con aprovechamiento de toda la cantidad presente de plata de imagen, sino que se interrumpe al cabo de cierto tiempo y cuando se ha consumido sólo una parte de esta plata. Por consiguiente, el blanqueo prosigue allí donde todavía existe plata metálica, al prolongarse el tiempo de blanqueo, de modo que cabe temer un empobrecimiento de las medias tintas, sobre todo en los lugares de menor densidad óptica del color.

Ahora bien, es sabido que para blanquear muchos colorantes azoicos se necesita un catalizador que iguale en todo lo posible el tiempo de blanqueo para los diversos colorantes y que permita, donde sea preciso, el blanqueo hasta el blanco puro. En calidad de catalizadores de blanqueo se han propuesto, y en parte utilizado con buen resultado, la 2,3-dimetilquinoxalina, la 2,3-diaminofenazina, la 2-oxi-3-aminofenazina o el ácido antraquinonsulfónico, por ejemplo. De ordinario, los catalizadores se añaden al baño de blanqueo argéntico del color o se incorporan a la capa cromática fotográfica. Pero también se conoce la adición de los catalizadores a un baño que precede al del blanqueo argéntico del color (patente alemana 1.154.345). Así, pues,



319790

- están ya a disposición una serie de catalizadores y diversas posibilidades de aplicación. No obstante, continuamente se presentan dificultades en el empleo de los catalizadores. En particular, resulta difícil catalizar el proceso de blan-
5. queo cromático de tal modo que los diversos colorantes de un material poliestratificado queden bien armonizados entre sí para el blanqueo cromático. Así, por ejemplo, determinado catalizador puede abreviar el tiempo de blanqueo del colorante amarillo y del colorante verdiazul, pero quedar
10. sin efecto sobre el tiempo de blanqueo del colorante púrpura. Viceversa, otro catalizador puede influir bien sobre el colorante púrpura y, en cambio, no lograr ningún efecto sobre los colorantes amarillo y verdiazul. Sin embargo, no sólo es importante la acomodación de los tiempos de blanqueo,
15. sino también la acomodación de la gradación, a fin de que en un diagrama que exponga logarítmicamente la dependencia de la densidad óptica respecto a la exposición, se obtengan curvas lo más rectilíneas y paralelas que sea posible. Estas circunstancias son muy complicadas.
20. Otra desventaja de los catalizadores de blanqueo conocidos hasta ahora consiste en que estos compuestos, aun cuando sean activos en pequeñas concentraciones de 1 a 10 miligramos aproximadamente por litro, como es el caso de la 2,3-diaminofenazina o la 2-oxi-3-amino-fenazina, tienen un
25. intenso color propio. Esto puede dar por resultado una tin-



ción desagradable de la gelatina o del soporte de las capas. Por el contrario, los catalizadores no coloreados que se conocen, como la 2,3-dimetilquinoxalina, tienen una acción mucho más débil y por lo tanto deben emplearse en mayores cantidades.

5.

Resulta deseable, en consecuencia, disponer del mayor número posible de catalizadores incoloros de buena eficacia, para poder blanquear los más diversos colorantes azoicos en las capas con la mayor igualdad posible de tiempo y de gradación cromática. En ocasiones se sale del paso

10.

con un solo catalizador, pero también pueden emplearse varios a la vez en concentración apropiada. Asimismo puede agregarse un catalizador, como se ha dicho antes, a un baño que preceda al baño de blanqueo argéntico del color y hacerse actuar otro u otros catalizadores más al tiempo del

15.

baño de blanqueo argéntico del color. Tal combinación de catalizadores del blanqueo cromático puede ser también útil cuando se trata de reducir colorantes disazoicos cuya reducción transcurre paladinamente en dos etapas pasando por

20.

una etapa intermedia difícilmente reducible. Con muchos de tales colorantes, principalmente con los colorantes disazoicos o azoxiazoicos verdiazules, por ejemplo el conocido colorante disazoico simétrico a base de 3,3'-dimetoxi-4,4'-diaminodifenilo tetrazoado y ácido 1-amino-8-oxinaftalín-

25.

2,4-disulfónico, el blanqueo cromático se desarrolla, con



319790

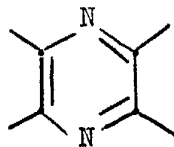
- los catalizadores conocidos, sobre todo siendo el pH superior a 2, disociándose solamente el primer grupo azoico y quedando en las capas un colorante monoazoico, la mayoría de las veces teñido de violeta. Por eso son deseables los
5. catalizadores del blanqueo cromático que catalizan en particular la escisión del colorante monoazoico así originado, el cual resulta muy perturbador, sobre todo en los lugares blancos de la imagen.

- Se ha descubierto ahora que los compuestos carentes de grupos acuosolubilizantes ácidos y que contienen
10. por lo menos un anillo pirazínico con un anillo aromático anillado, por lo menos, y un grupo sulfonamido, por lo menos, pueden emplearse con muy buen resultado como catalizadores del blanqueo cromático en el procedimiento del blanqueo
15. queo argéntico del color.

Entran en consideración, por lo tanto, los compuestos que contienen una vez o más de una vez el anillo de la fórmula

20.

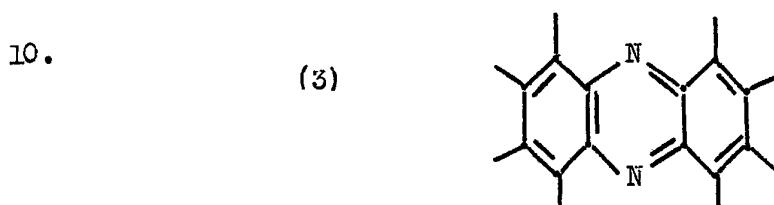
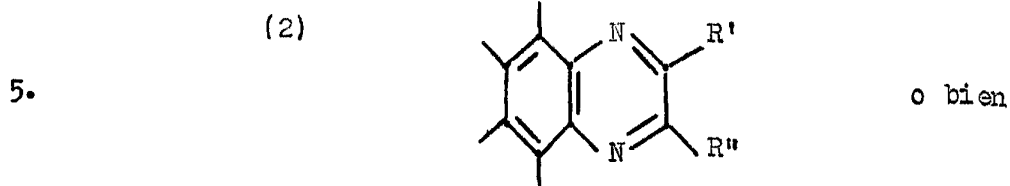
(1)



- el cual está anillado, unilateral o bilateralmente, con
25. un anillo aromático, de modo que se originan, por ejemplo,



estructuras de las fórmulas



15. donde
R' y R'' significan radicales hidrocarburos (monovalentes) unidos entre sí únicamente por medio del anillo pirazínico.

20. Estos compuestos pirazínicos no contienen grupos acuosolubilizantes ácidos, como grupos de ácido carbónico o de ácido sulfónico. Es conveniente que estén también desprovistos de grupos auxocromos, es decir, de grupos hidroxílicos y amínicos ligados a átomos de carbono aromáticos. Hablando en términos generales, deben ser lo más
25. incoloros que sea posible.

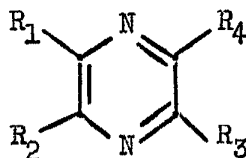


319790

Se emplean ventajosamente los compuestos que satisfacen las condiciones antes expuestas y que corresponden a la fórmula

5.

(4)



10.

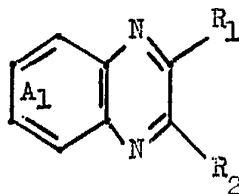
donde uno por lo menos de los pares de sustituyentes R₁ R₂ y R₃ R₄ significa un radical aromático anillado con el anillo pirazínico y ulteriormente substituido por un grupo sulfonamido, y estos substituyentes, siempre que no formen anillos de esta clase, son radicales alquílicos, arílicos, cicloalquílicos o heterocíclicos.

15.

Esto atañe en particular a las quinoxalinas de la fórmula

20.

(5)



25.

y las fenazinas de la fórmula



319790



5. que pueden contener otros anillos, anillados con los anillos hexagonales aromáticos A_1 y / o A_2 . Así, los compuestos pirazínicos contienen con ventaja, por ejemplo, a lo menos un radical bencénico monocíclico, anillado con el anillo pirazínico, o un radical naftalínico. A uno por lo menos de estos radicales aromáticos está ligado un grupo sulfonamido por su átomo de azufre.

10. Los grupos sulfonamido necesarios en los compuestos que se han de utilizar según este invento pueden ser grupos H_2N-O_2S o de preferencia grupos sulfonamido ulteriormente substituidos, es decir, grupos sulfonamido con átomos de nitrógeno secundarios o terciarios. Sumamente valiosos resultan, por ejemplo, los compuestos con grupos sulfonamido ulteriormente substituidos que, además del átomo de nitrógeno ligado al átomo de azufre, contienen
15. por lo menos un átomo de nitrógeno terciario básico o un radical heterocíclico con un átomo de nitrógeno cíclico. Cabe citar también aquí los compuestos cuyo grupo sulfonamido presenta otro radical más con un anillo pirazínico.

20. A continuación se indican algunos grupos característicos de compuestos que corresponden más o menos amplia-
- 25.



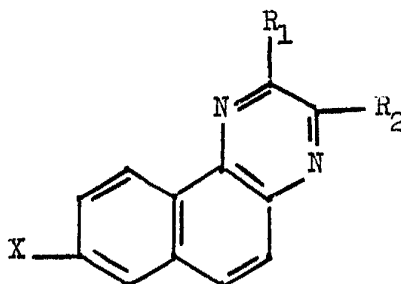
319790

mente a las condiciones que acaban de exponerse y que pueden emplearse como catalizadores del blanqueo cromático:

1. Compuestos de la fórmula

5.

(7)



10.

donde

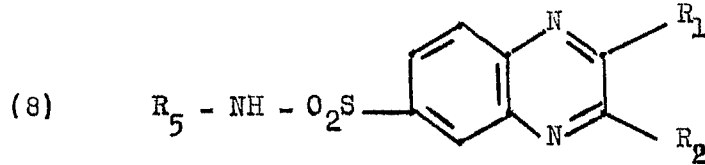
15. R_1 y R_2 tienen el significado expuesto antes y
X significa un grupo sulfonamido con un átomo de nitrógeno secundario o terciario ligado al átomo de azufre;

20. R_1 y R_2 pueden ser, por ejemplo, radicales fenílicos o grupos alquílicos, de preferencia grupos metílicos.

2. Compuestos de la fórmula

19 NOV 1964

319790



5.

donde

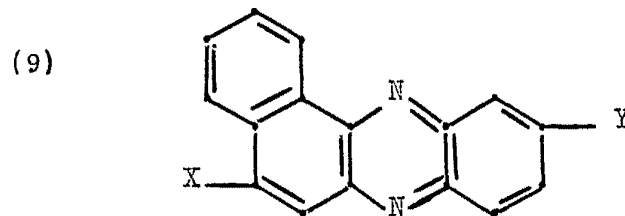
R₁ y R₂ tienen el significado ya expuesto y

R₅ significa un radical heterocíclico con un

10. átomo de nitrógeno cíclico, por ejemplo un radical piridínico o un radical alifático con un átomo de nitrógeno básico.

3. Compuestos de la fórmula

15.

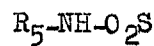


20.

donde

X significa un grupo sulfonamido con un átomo de nitrógeno secundario o terciario unido al átomo de azufre, de preferencia uno de la fórmula

25.





319790

(donde R_5 tiene el significado expuesto en 2.)

e

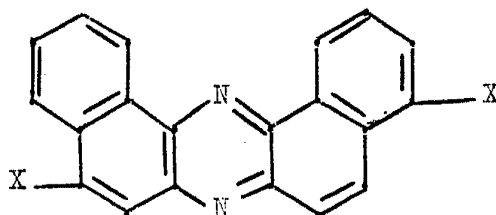
Y significa un átomo de hidrógeno o de cloro.

5. Como ejemplo del grupo X cabe citar aquí el grupo sulfon-gamma-di-n-butilamino-propilamido.

4. Compuestos de la fórmula

10.

(10)



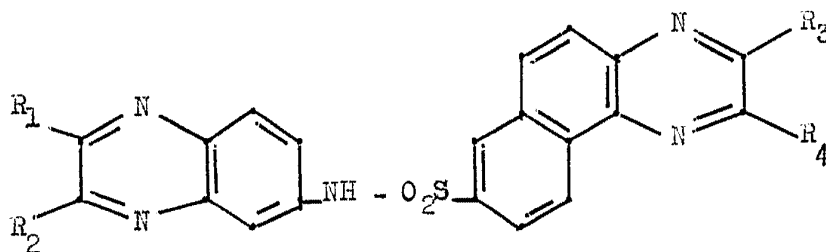
15. donde

X tiene el significado ya expuesto; X puede ser, por ejemplo, un grupo sulfonmetilamido.

5. Compuestos de la fórmula.

20.

(11)



25.



319790

donde

R_1 , R_2 , R_3 y R_4 tienen el significado ya expuesto y representan, por ejemplo, un grupo metilo cada uno.

5. Los compuestos utilizables según este invento como catalizadores del blanqueo cromático pueden prepararse por métodos ya de sí conocidos. Así, por ejemplo, los compuestos de la fórmula (7) en que R_1 y R_2 significan cada uno un grupo metilo pueden prepararse por reacción de 1,2-diaminonaftalin-6-sulfonamidas con diacetilo. A las 1,2-diaminonaftalin-6-sulfonamidas necesarias aquí como materias de partida se llega copulando en medio ácido un compuesto diazoico apropiado, por ejemplo diazobenceno, con una 2-aminonaftalin-6-sulfonamida y reduciendo con ditionito sódico el colorante o-aminoazoico obtenido.
10. Según la solubilidad y la capacidad de difusión en gelatina puede ser conveniente incorporar los catalizadores utilizables según este invento a una o más capas de un material fotográfico para el procedimiento del blanqueo argéntico del color o aplicarlos en un baño de tratamiento. Los catalizadores que tienen suficiente solubilidad en tales baños (por ejemplo, el baño de blanqueo cromático o un baño precedente a éste, como el revelador, un baño de endurecimiento, un baño interruptor o un baño especial después del baño de fijación)
15. se emplean ventajosamente en dichos baños y conducen también
- 20.
- 25.



319790

así a resultados muy valiosos.

Por lo demás, estos catalizadores del blanqueo cromático pueden emplearse de manera usual, ya de sí conocida. Aún en cantidades muy pequeñas pueden acelerar extraordinaria-

5. mente el blanqueo de muchos colorantes azoicos, sobre todo cuando se los agrega al baño de blanqueo cromático. Por ejemplo, para una acción intensa basta la adición de 0,001 a 0,100 g de catalizador por 1 litro de un baño de blanqueo cromático de la composición ordinaria, por ejemplo de uno que contenga
10. ácido clorhídrico, bromuro potásico y tiourea.

En el ejemplo que sigue, las partes significan, cuando no se indica otra cosa, partes en peso, los porcentajes, porcentajes en peso, y las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

15.

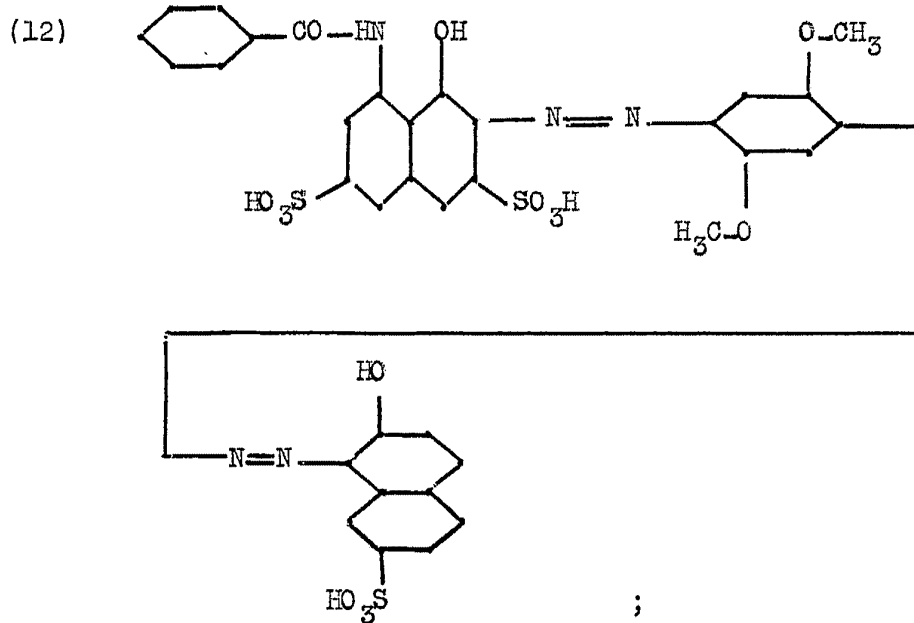
EJEMPLO

Un material fotográfico con tres capas cromáticas contiene, sobre una película de acetato de celulosa, una emulsión de bromuro de plata sensible al rojo, con el colorante

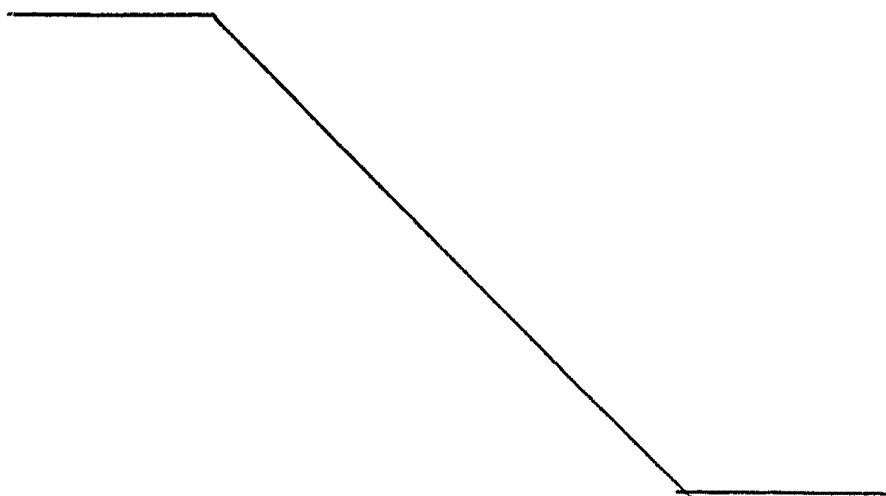
20. verdiazul de la fórmula



319790

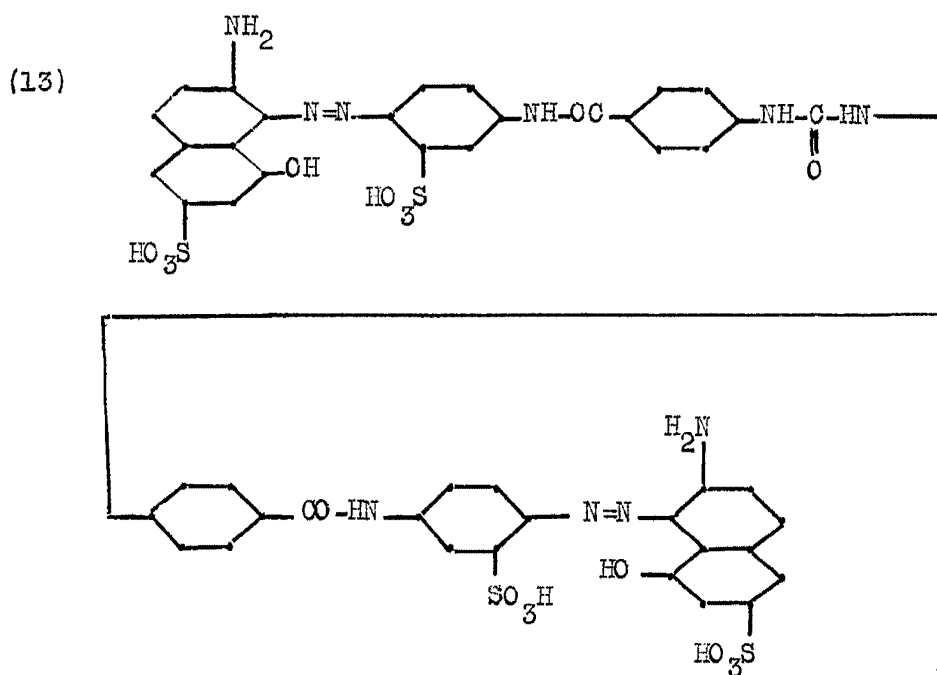


encima, una capa separadora de gelatina, vacía; luego, una emulsión de bromuro de plata sensible al verde, con el colorante púrpura de la fórmula

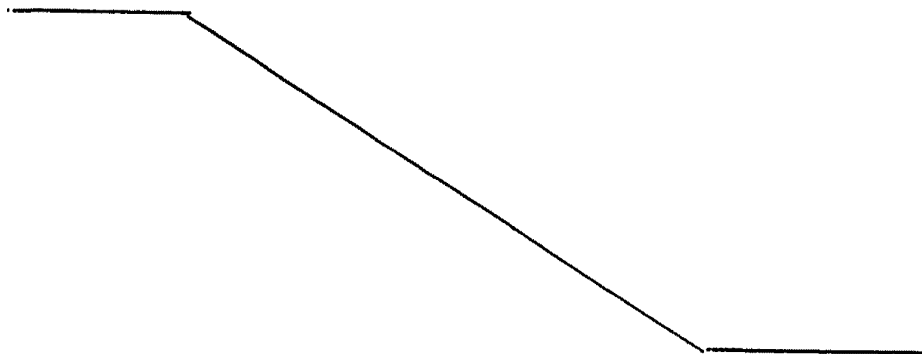


19 NOV 1938

319790

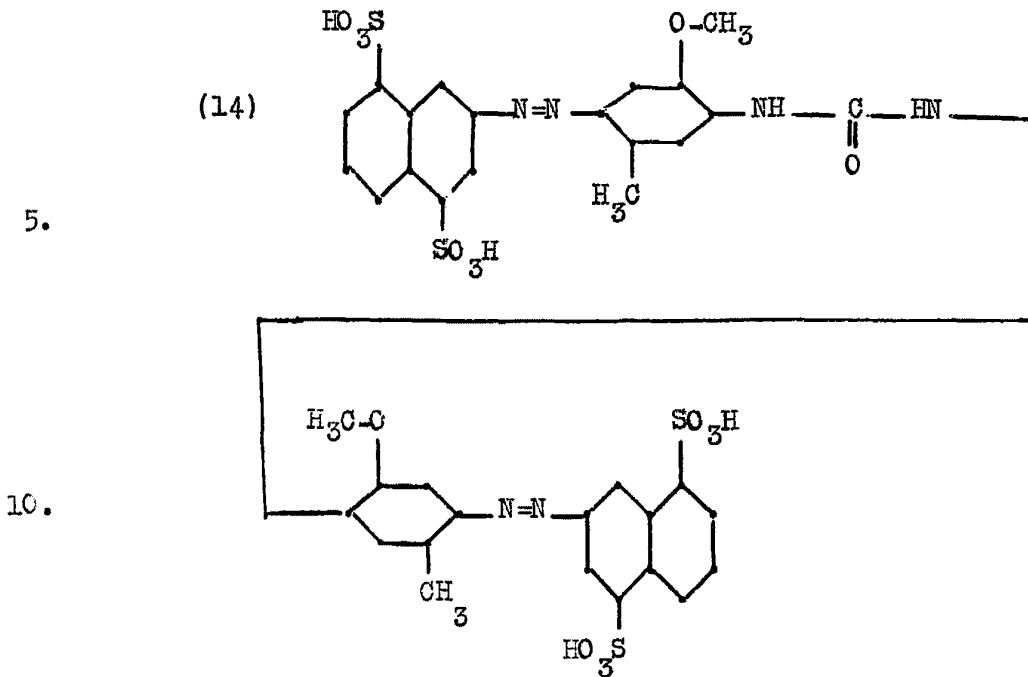


15. después de otra capa separadora, sigue una capa con un colorante de filtro amarillo o con plata coloidal que actúa de filtro amarillo; encima se halla una capa de bromuro de plata con el colorante amarillo de la fórmula



19 NOV 1954

319790



15. y eventualmente una capa recubridora. Todas las capas pueden estar endurecidas con un compuesto halogentriazínico, como el ácido 2,4-dicloro-6-fenilamino-1,3,5-triazin-3'-sulfónico.

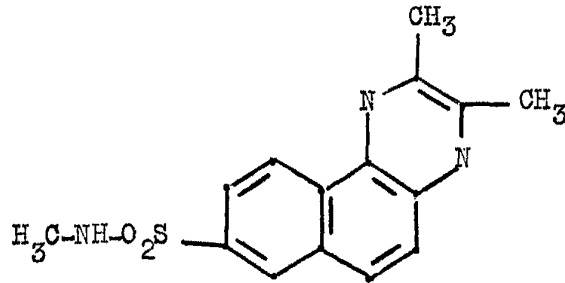
20. Este material de copia se expone debajo de un original en tres zonas espectrales idóneas y luego se trata con un revelador que contiene por litro 50 g de sulfito sódico anhidro, 0,5 g de 1-fenilpirazolidona-(3), 6 g de hidroquinona, 20g de metaborato sódico y 2 g de bromuro potásico. Después de breve enjuague, se blanquea en un baño de blanqueo argéntico del color, que contiene, por litro, 30 g de tiourea, 20 g de bromuro potásico, 40 cc de ácido clorhídrico al 30 %

25. y 30 cc de una solución al 1 por mil de la quinoxalinsulfonamida de la fórmula



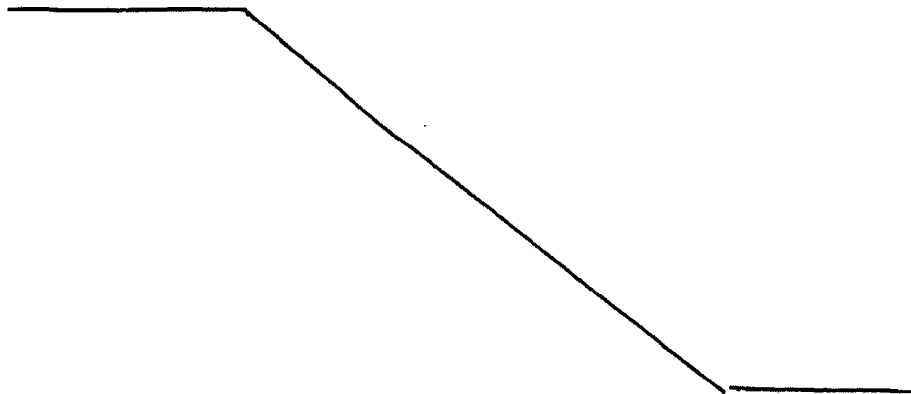
5.

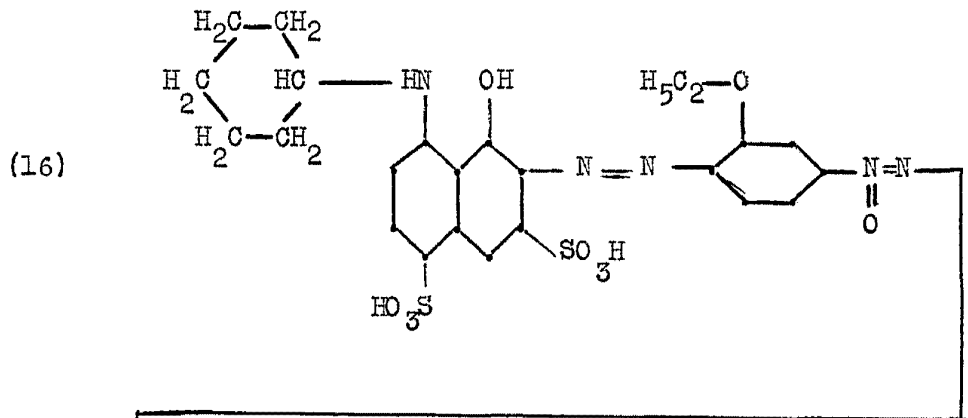
(15)



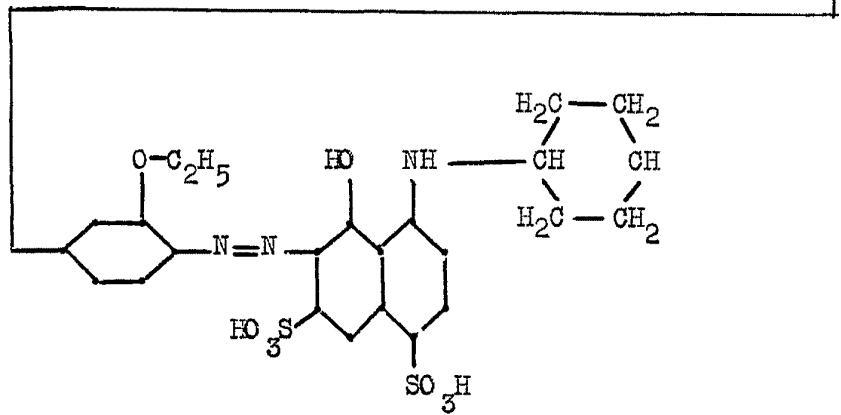
10. en ácido clorhídrico al 10%. El tiempo de blanqueo es de 8 a 15 minutos. Después de breve enjuague, se transforma la plata de imagen restante, de la manera ordinaria, en haluro de plata, en un baño que contiene sulfato de cobre, ácido clorhídrico y bromuro potásico. Por último se enjuaga, se fija con una solución al 10 % de tiosulfato amónico y se vuelve a enjuagar. Se obtiene una imagen positiva del original,
15. con los colorantes blanqueados limpiamente en los lugares de mayor exposición.

En lugar del colorante verdiazul de la fórmula (12), la capa sensible al rojo puede contener también el colorante verdiazul de la fórmula





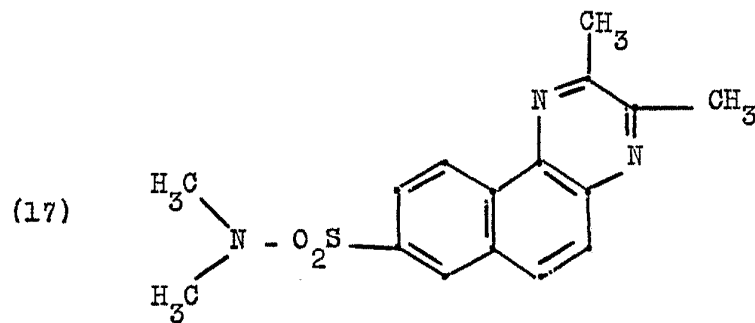
10.



15.

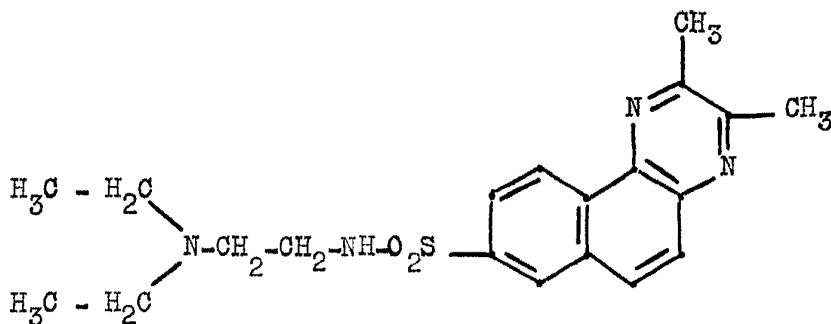
y en lugar del catalizador del blanqueo cromático de la fórmula (15) pueden emplearse también, de la manera que se ha indicado antes, los catalizadores del blanqueo cromático de las fórmulas

20.





5. (18)



10.

A continuación se explica la preparación de los catalizadores del blanqueo cromático de las fórmulas (15), (17) y (18) tomando por ejemplo el compuesto de la fórmula (15):

15.

Se depositan en 500 volúmenes de etanol al 30 % 34 partes del colorante preparado por copulación, en medio ácido, de aminobenceno, diazoado, con 2-aminonaftalin-6-sulfonmetilamida y recristalizado, para purificarlo, en alcohol diluido. Se calienta la mezcla en reflujo a temperatura de ebullición y, en intervalos de un cuarto de hora, se introducen cuatro veces 19,8 partes cada vez de ditionito sódico al 88 % y 20 volúmenes cada vez de solución de hidróxido sódico al 30 %. Después de calentar en total durante una hora, la reducción queda terminada. Se diluye la solución obtenida, de color amarillento pálido, con 1000 volúmenes de agua fría y se trata la dilución con 30 volúmenes de ácido clorhídrico al 35 %. Después del enfriamiento completo, se separa por

20.

319790



filtración el cristalizado que se ha segregado y se le lava con agua hasta que el filtrado fluye neutro. Para purificar, se recristaliza el producto en etanol. La 1,2-diaminonaftalín-6-sulfonmetilamida funde a 170-172° C.

5. 25,1 partes de esta diamina se calientan hasta ebullición, durante 10 minutos, en mezcla con 200 volúmenes de alcohol y 9,5 volúmenes de diacetilo. Después del enfriamiento, se separa por filtración el producto de la condensación y se le lava con alcohol. Para purificarlo, se le recristaliza en etanol. El derivado de quinoxalina de la fórmula (15), de color amarillento pálido, funde a 238-239° C.
- 10.

- - - - -



- 21 -

319790

N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza núm. 14974/64 del 20 de Noviembre de 1.964.

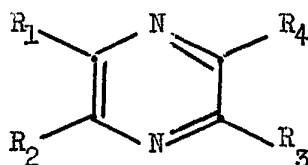
5.

1.- Procedimiento del blanqueo argéntico del color, caracterizado por emplear como catalizadores del blanqueo cromático, compuestos que carecen de grupos acuosolubilizantes ácidos y que contienen por lo menos un anillo pirazínico, con un anillo aromático anillado por lo menos, y por lo menos un grupo sulfonamido.

10.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos corresponden a la fórmula

15.



20.

don de



319790

5. uno, por lo menos, de los pared de substituyentes R_1 R_2 y R_3 R_4 significa un radical aromático anillado con el anillo pirazínico y ulteriormente substituido por un grupo sulfonamido, y estos substituyentes, siempre que no formen anillos de esta clase, son radicales alquílicos, arílicos, cicloalquílicos o heterocíclicos.

10. 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque los compuestos carecen de grupos auxocromos.

15. 4.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en los compuestos, los grupos sulfonamido están ligados por sus átomos de azufre a anillos bencénicos o naftalínicos anillados con el anillo pirazolinico.

20. 5.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque en los compuestos, los grupos sulfonamido contienen átomos de nitrógeno secundarios o terciarios.

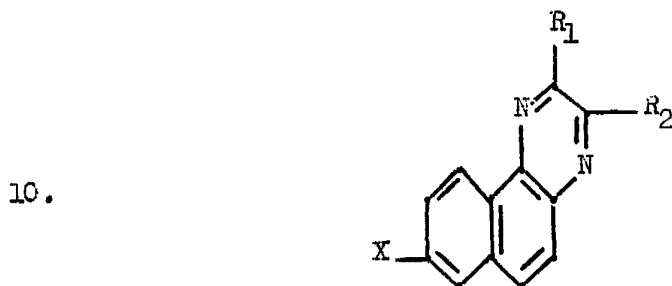
25. 6.- Procedimiento, según la reivindicación 5, caracterizado porque en los compuestos, los grupos sulfonamido contienen, además del átomo de nitrógeno ligado al átomo de azufre, por lo menos un átomo de nitrógeno terciario básico o un radical heterocíclico con un átomo de nitrógeno cíclico.



319790

7.- Procedimiento, según la reivindicación 6, caracterizado porque, en los compuestos, el grupo sulfonamido contiene otro radical más con un anillo pirazínico por lo menos,

5. 8.- Procedimiento, según la reivindicación 5, caracterizado porque los compuestos corresponden a la fórmula



donde

15. R_1 y R_2 son radicales alquílicos, arílicos, cicloalquílicos o heterocíclicos, mientras

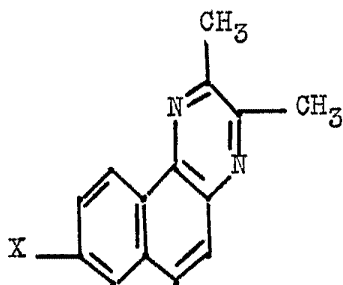
X significa un gruposulfonamido con un átomo de nitrógeno secundario o terciario ligado al átomo de azufre.

20. 9.- Procedimiento, según la reivindicación 8, caracterizado porque los compuestos corresponden a la fórmula



319790

5.



donde

10. X significa un grupo sulfonamido con un átomo de nitro-
geno secundario o terciario ligado al átomo de azu-
fre.

10.- Procedimiento del blanqueo argéntico del color.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria
descriptiva que consta de 24 hojas foliadas y mecanografiadas
por una sola de sus caras.

Madrid, a 19 de Noviembre de 1.965.

JAIME ISERN

p. a. **P. P.**