

14



327918

CASE TEL 23/E

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE EMULSIONES FOTOGRAFICAS DE HALURO DE PLATA POR EL METODO DE LA FLOCULACION", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

- . -
MEMORIA DESCRIPTIVA

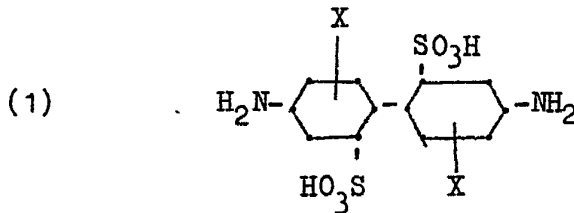
Como se sabe, en la preparación de emulsiones fotográficas de haluro de plata deben eliminarse las sales extrañas solubles en agua, particularmente los nitratos alcalinos, para lo cual el método de la floculación ofrece ventajas esenciales respecto a otros métodos. Según dicho método, las emulsiones de haluro de plata se precipitan, se separan de la solución salina que queda y se vuelven a dispersar en una solución de gelatina o de otro coloide apropiado para capas.



= 2 =

Ahora se ha descubierto que ciertos derivados del ácido 2,5-tiofendicarboxílico son sumamente aptos como agentes de floculación. Objeto de este invento es por lo tanto un procedimiento para la preparación de emulsiones 5. fotográficas de haluro de plata por el método de la floculación, y el procedimiento se caracteriza por emplearse como agentes de floculación compuestos obtenidos por condensación, en la proporción molecular de 1:2 a 2:1, de ácidos 10. diaminodifenilsulfónicos con dihaluros de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico.

Se prefieren los compuestos que se obtienen por condensación de compuestos de la fórmula



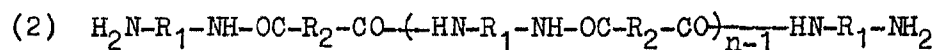
15. en la que

X significa un grupo metílico o, en particular, un átomo de hidrógeno,

con dihaluros de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico.



Los compuestos que se obtienen por este procedimiento son nuevos y corresponden verosímilmente a la fórmula



5. en la que

R_1 significa un radical difenilico que contiene en cada núcleo bencénico un grupo de ácido sulfónico y que esta ligado en posición 4 y 4' a los átomos de nitrógeno;

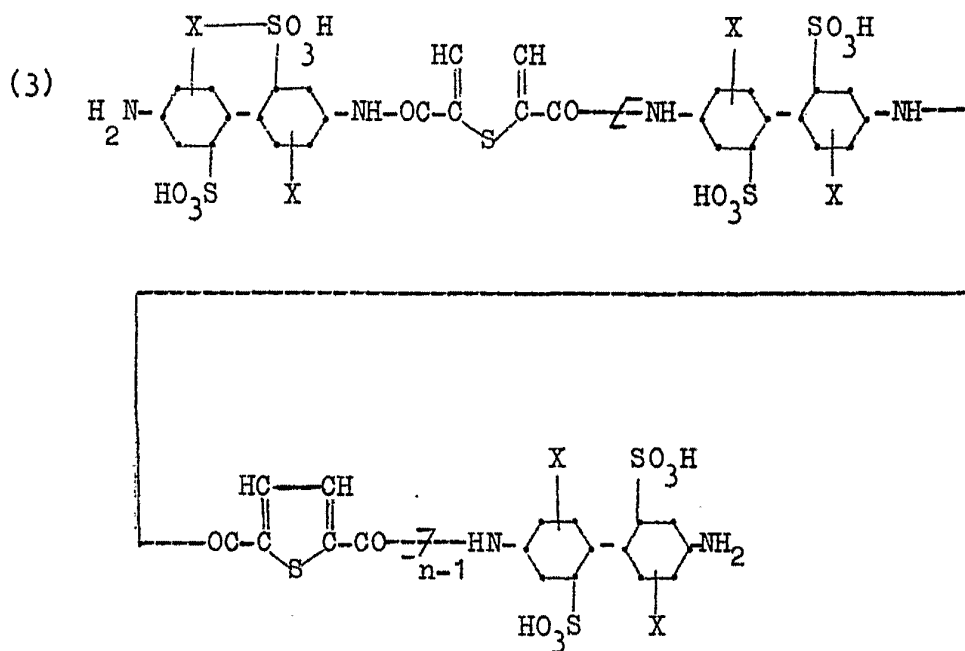
10. R_2 significa un radical tiofénico ligado en posición 2 y 5 a los grupos -CO; y

n significa un número entero por valor de 3 a lo sumo,



= 4 =

Se prefieren los compuestos de la fórmula presunta

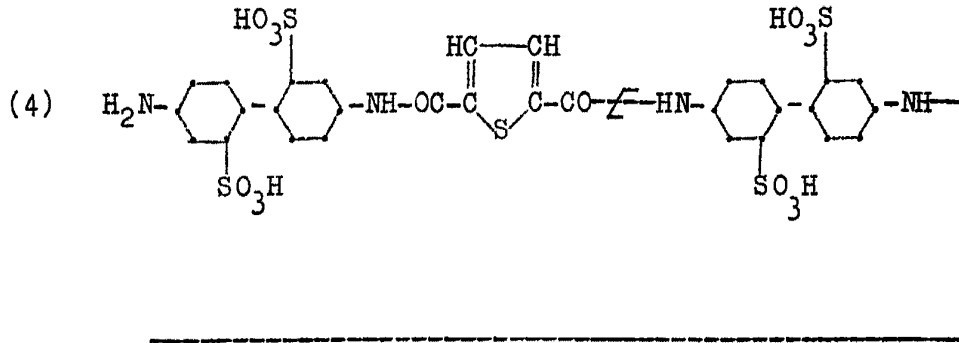


10. en la que

X significa un átomo de nitrógeno o un grupo metálico; y

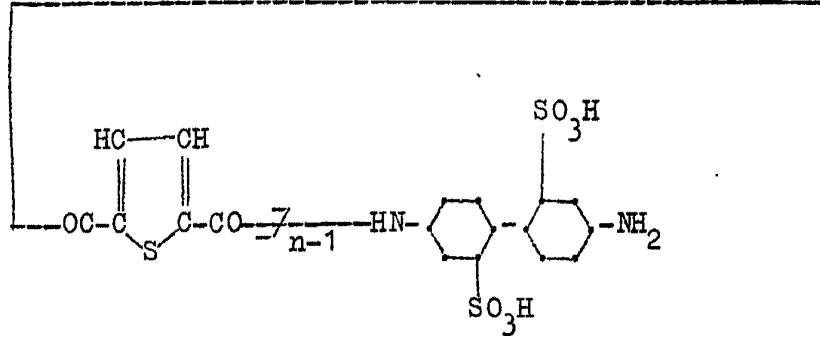
n significa un número entero por valor de 3 a lo sumo, en particular los de la fórmula (3) en que

15. X significa un átomo de hidrógeno y que por lo tanto corresponden a la fórmula presunta



5.

10.



15.

donde

n tiene el significado ya expuesto.

20.

La proporción molecular de las materias de partida puede ser la que se quiera entre 1:2 y 2:1 y no necesita ser de número entero, pues también pueden emplearse para el fin previsto mezclas de compuestos de la fórmula presunta (2) con diversos valores de n.



Como ejemplo de materias de partida para estas condensaciones cabe citar: de una parte, el ácido 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenil-(1,1')-2,2'-disulfónico, el ácido 4,4'-diaminodifenil-(1,1')-2,2'-disulfónico y el ácido 4,4-diaminodifenil-(1,1')-3,3'-disulfónico; y, de otra parte, el dicloruro de ácido tiofen-2,5-di-carboxílico.

La condensación puede efectuarse en medio acuoso-, de conveniencia en presencia de un agente aceptor de ácido, de tal modo que el pH del medio reaccional no baje a menos de 7. También es ventajoso que el cloruro de ácido se añada a la mezcla reaccional restante disuelto en un disolvente orgánico miscible con el agua, por ejemplo en acetona.

Los compuestos de este invento pueden emplearse como agentes de floculación de la manera ordinaria. Por lo general, se flocula convenientemente añadiendo una solución acuosa del floculante a la emulsión, para lo cual puede ajustarse ésta primeramente al pH deseado o bien variarse ulteriormente el pH, si es deseable en algún modo la modificación del pH. El haluro de plata se precipita junto con la gelatina en forma de granulación fina y se sedimenta rápidamente. Los precipitados contienen muy poca agua, de modo que en muchos casos no es necesario lavarlos todavía más. En caso, sin embargo, de que parezca necesario, los precipitados pueden lavarse todavía una o más veces con agua fría, a la que, para mejor separación, se añade un poco de nitrato potásico o sódico. Para ello es venta-



joso desleir primeramente el precipitado con agua sola y agregar el nitrato sólo momentos antes de dejarlo en reposo para que sedimente.

- Una ventaja especial del procedimiento que aquí se expone reside en el hecho de que los floculantes que aquí se emplean son en alto grado independientes del pH de la emulsión. Así, puede flocularse sin más emulsiones hirvientes, a los pH entre 3 y 7 que les son propios; y las emulsiones amoniacales pueden flocularse a pH entre 7 y 9. Por lo demás, las condiciones de operación, por ejemplo la cantidad necesaria de floculante, que puede ser por ejemplo de 10 a 200% (respecto a la gelatina seca), dependen no sólo del floculante mismo, sino también de la concentración de gelatina de la emulsión, del contenido de sales y de otros factores. La temperatura a que se floclula carece de influencia importante y se halla por lo general entre 30 y 50°C.
5. se expone reside en el hecho de que los floculantes que aquí se emplean son en alto grado independientes del pH de la emulsión. Así, puede flocularse sin más emulsiones hirvientes, a los pH entre 3 y 7 que les son propios; y las emulsiones amoniacales pueden flocularse a pH entre 7 y 9. Por lo demás, las condiciones de operación, por ejemplo la cantidad necesaria de floculante, que puede ser por ejemplo de 10 a 200% (respecto a la gelatina seca), dependen no sólo del floculante mismo, sino también de la concentración de gelatina de la emulsión, del contenido de sales y de otros factores. La temperatura a que se floclula carece de influencia importante y se halla por lo general entre 30 y 50°C.
10. se expone reside en el hecho de que los floculantes que aquí se emplean son en alto grado independientes del pH de la emulsión. Así, puede flocularse sin más emulsiones hirvientes, a los pH entre 3 y 7 que les son propios; y las emulsiones amoniacales pueden flocularse a pH entre 7 y 9. Por lo demás, las condiciones de operación, por ejemplo la cantidad necesaria de floculante, que puede ser por ejemplo de 10 a 200% (respecto a la gelatina seca), dependen no sólo del floculante mismo, sino también de la concentración de gelatina de la emulsión, del contenido de sales y de otros factores. La temperatura a que se floclula carece de influencia importante y se halla por lo general entre 30 y 50°C.
15. se expone reside en el hecho de que los floculantes que aquí se emplean son en alto grado independientes del pH de la emulsión. Así, puede flocularse sin más emulsiones hirvientes, a los pH entre 3 y 7 que les son propios; y las emulsiones amoniacales pueden flocularse a pH entre 7 y 9. Por lo demás, las condiciones de operación, por ejemplo la cantidad necesaria de floculante, que puede ser por ejemplo de 10 a 200% (respecto a la gelatina seca), dependen no sólo del floculante mismo, sino también de la concentración de gelatina de la emulsión, del contenido de sales y de otros factores. La temperatura a que se floclula carece de influencia importante y se halla por lo general entre 30 y 50°C.

- Por el procedimiento aquí expuesto pueden prepararse emulsiones fotográficas de haluro de plata de cualquier tipo, y en particular también materiales para color que contengan componentes colorantes para el revelado cromógeno o colorantes de imagen para el procedimiento del blanqueo argéntico del color.
20. Por el procedimiento aquí expuesto pueden prepararse emulsiones fotográficas de haluro de plata de cualquier tipo, y en particular también materiales para color que contengan componentes colorantes para el revelado cromógeno o colorantes de imagen para el procedimiento del blanqueo argéntico del color.

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



RECETAS DE PREPARACIÓN

Producto de condensación A

- 34,4 partes de ácido 4,4'-diaminodifenil-(1,1')-2,2'-disulfónico libre se deslíen en 300 partes de agua a 25°C con 20 volúmenes de solución de hidróxido sódico al 30%, de modo que se origina una solución de la sal disódica. Se añaden a la solución 40 partes de tetraborato sódico cristalizado y, cuando éste se ha disuelto, se agrega en porciones una solución de 11 partes de dicloruro de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico en 25 partes de acetona. Se agita durante 16 a 20 horas, Al final de la condensación, el pH ha de ser de 7 por lo menos; si es más bajo, se añade un poco de carbonato sódico. Se calienta entonces la mezcla reaccional a 45°C y después de agregar 225 partes de solución saturada de acetato potásico, se prosigue la agitación durante 10 a 12 horas. Se origina un precipitado un poco gelatinoso, que es preparado por filtración. Se deslíe el precipitado con 400 partes de etanol, se agita la suspensión durante una hora y se vuelve a filtrar. Secando a 70°C se obtienen unas 60 partes de un polvo blancuzco, que da en agua una solución prácticamente neutra.

Producto de condensación B

- A temperatura de 24 a 30°C, se disuelven 80 partes del producto de condensación A, que se halla en forma de sal potásica, en 1000 partes de agua y se agregan 40 partes de tetraborato sodico cristalizado. A continuación se añade una



- solución de 11 partes de dicloruro de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico en 40 partes de acetona y se agita durante 24 horas a temperatura de 20 a 25°C. Se calienta entonces a temperatura de 50 a 60°C, se agregan 50 partes de acetato potásico y se
5. deja enfriar con agitación. Se filtra a 20°C, se lava el precipitado con etanol y se le seca.

Producto de condensación C

- 37,2 partes de ácido 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenil-(1,1')-2,2'-disulfónico (que se halla en forma de
10. ácido libre) se tratan en 320 partes de agua a 25°C con 20 volúmenes de solución de hidróxido sódico al 30%. Se ajusta a pH 7 la solución obtenida y luego se la trata con 40 partes de tetraborato sódico cristalizado. A temperatura de 25 a
15. 30°C, se añaden 11 partes de dicloruro de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico disueltas en 25 a 30 partes de acetona. Se agita durante 16 a 20 horas. El pH no debe bajar a menos de 7; de lo contrario, se añaden 2 a 3 partes de solución de hidróxido sódico al 30%. Se calienta a 55°C el producto de la condensación y se le trata con 250 partes de solución 7-n de acetato potásico. Se agita durante 10 horas, con lo que la temperatura ha de bajar hasta 18°C, se filtra el precipitado y se
20. le trata con 400 partes de etanol. Se agita esta suspensión a 25°C, durante 1 hora, y se separa por filtración el producto de la condensación. Luego se seca éste en vacío, a 70°C.

14 JUN



= 10 =

Se obtiene un polvo blanco, que se disuelve en agua con limpidez y que da reacción prácticamente neutra.

Producto de condensación D

Se procede igual que en la receta de preparación

5. para el producto de condensación A, pero se emplean 34,4 partes de ácido 4,4-diaminodifenil-(1,1')-3,3'-disulfónico en lugar de ácido 4,4-diaminodifenil-(1,1')-2,2'-disulfónico y se reemplazan las 40 partes de tetraborato sodico por 60 partes de bicarbonato sódico.

10.

EJEMPLO 1.

- A una solución de 8 partes de gelatina, 44 partes de bromuro potásico y 1 parte yoduro potásico en 600 partes de agua, se añaden a 50°C y en el curso de 15 minutos una solución de 60 partes de nitrato de plata en 600 partes de agua. Se deja madurar a 50°C durante 10 minutos todavía y se refrigera hasta 40°C. Luego se añaden 40 volúmenes de una solución acuosa al 5% del producto de condensación. El pH de la emulsión es de 6. El haluro de plata se precipita junto con la gelatina en forma de arenilla finamente dividida y se sedimenta muy rápidamente. Se decanta la solución salina que queda y se añade a los flóculos una solución, calentada a 40°C, de 120 partes de gelatina en 1400 partes de agua. Al cabo de 10 o 20 minutos de agitación prolongada a 40°C, el haluro de plata está otra vez disperso y se le deja entonces madurar de manera conocida, a temperatura de 50 a 55°C, hasta la sensibi-
- 15.
- 20.
- 25.



lidad óptima.

Con el mismo buen resultado pueden emplearse como floculante, en lugar del producto de condensación A, los productos de condensación B, C y D.

5. EJEMPLO 2.

A una solución, calentada a 45°C, de 10 partes de gelatina, 100 partes de bromuro potásico y 2 partes de yoduro potásico en 300 partes de agua, se añaden en el curso de 25 minutos una solución de 100 partes de nitrato de plata y 100 volúmenes de amoníaco ($d = 0,91$) en 400 partes de agua. Se deja madurar a 45°C durante 10 minutos todavía y luego se enfría hasta 30°C. Con la adición de ácido sulfúrico al 20%, se ajusta la emulsión a un pH de 8 a 9 y se añaden 50 volúmenes de una solución al 5% del producto de condensación A. El haluro de plata flocula junto con la gelatina en forma de arenilla y se sedimenta muy rápidamente. Se decanta la solución que ha quedado y se lava el coagulado una o dos veces con agua fría.

Luego se agrega una solución de 90 g de gelatina en 900 partes de agua y se ajusta el pH a 7,0. Al cabo de 10 a 20 minutos de agitación prolongada a 40°C, el haluro de plata ha vuelto a dispersarse y la emulsión se deja entonces madurar de manera conocida, a temperatura de 50 a 60°C, hasta la sensibilidad óptima.



= 12 =

En lugar del producto de condensación A, pueden utilizarse también, con el mismo buen resultado, los productos de condensación B, C y D.

- . -

14 JUN 1966

= 13 =

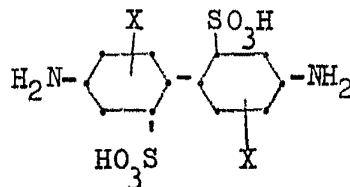
N O T A

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas nº 8311/65 del 15 de Junio de 1965 y nº 6883/66 del 12 de Mayo de 1966, existiendo en ambas unidad de in-

5. vención:

1. Procedimiento para la preparación de emulsiones fotográficas de haluro de plata por el metodo de la floculación, que se caracteriza por emplearse como agentes de floculación compuestos que se obtienen por condensación, en la proporción molecular de 1:2 a 2:1, de ácidos diaminodifenil-sulfónicos con dihaluros de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, que se caracteriza por emplearse como agentes de floculación compuestos que se obtienen por condensación de compuestos de la fórmula



en la que



= 14 =

X significa un grupo metálico o un átomo de hidrógeno,

con dihaluros de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico.

5. 3. Procedimiento según la reivindicación 2, que se caracteriza por emplearse como agentes de floculación compuestos que se obtienen por condensación de ácido 4,4'-diamino-difenil-(1,1')-2,2'-disulfónico con dihaluros de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico.

10. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, que se caracteriza por emplearse como agentes de floculación compuestos que se obtienen por condensación de ácido 4,4'-diamino-difenil-(1,1')-3,3'-disulfónico con dihaluros de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico.

15. 5. Procedimiento para la preparación de emulsiones fotográficas de haluro de plata por el método de la floculación.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 14 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 14 de Junio de 1966

20.

p.a. JAIMÉ ISERN

E A

Firmado: JAIMÉ ISERN