

334939

26 DIC



M E M O R I A D E S C R I P T I V A

Correspondiente a una PATENTE DE INVENCION.

Por VEINTE AÑOS

Para TODO EL TERRITORIO NACIONAL

A favor de FUJI SHASIN FILM KABUSHIKI KAISHA

De nacionalidad Japonesa

Residente en JAPON.-- No.Nakanuma, Minami-Ashigara
Machi, Ashigara-Kamigun, Kanagawa.

Por: PERFECCIONAMIENTOS EN SISTEMAS FOTOGRAFICOS DE
COLOR.

=====



MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere generalmente a fotografía en color y mas particularmente a un elemento fotografico de color capaz de proteger la imagen en color obtenida por revelados de

5.- la misma de la acción de las radiaciones ultravioletas.

Quando una imagen fotografica es expuesta a las radiaciones ultravioletas, la imagen se corre o decolora debido a la intensidad y a la longitud o extensión de las radaciones ultravioletas, Además, otros materiales presentes en un elemento fotografico -

10.- juntamente con los materiales que forman una imagen fotografica son a veces coloreados por radiaciones ultravioletas. Tal acción es mayormente causada por la radiación de rayos ultravioletas que tienen la longitud de onda de 300-400 n.m. Con el fin de prevenir tal acción, frecuentemente son incorporados absorbentes ultravioletas

15.- en por lo menos una capa de las capas de emulsión fotografica de plata haluro, capas intermedias, y una capa protectora en el caso de papel de impresión o en el menos una capa de las capas de emulsión fotografica, capas intermedias, una capa protectora, una capa y una capa de soporte de un apoyo en el caso de un film transparente positivo.

20.-

Sin embargo, hay tales desventajas en los conocidos absorbentes ultravioletas convencionales que cuando ellos son incorporados en una capa argentifera de emulsion haluro, una capa intermedia -- una capa protectora, una sub - capa o una capa de refuerzo, la casi

25.- mayor parte de los absorbentes ultravioletas son frecuentemente disueltos durante el procesamiento fotografico o lavado por agua y por consiguiente los efectos de ellos son debiles.

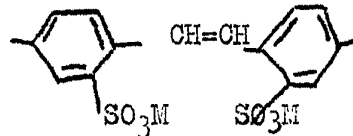
Por lo tanto los inventores han investigado de diversas formas para mejorar los inconvenientes de los absorbentes ultravioletas convencionales y como resultado de ello los inventores han - -

30.-



encontrado que un notable efecto preventivo ultravioleta puede ser obtenido incorporando en al menos una de las capas de emulsión, capas intermedias, capa protectora, bajo capa y capa de apoyo de un elemento de color fotografico -

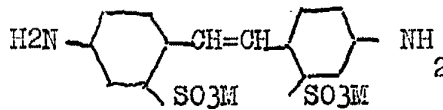
- 5.- sensible a la luz al polysulfonamide, polyester, polycarbonato o polysulfonato conteniendo cada uno la estructura de



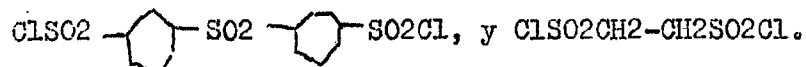
- 10.- en donde M representa un metal alcalino.

Los altos absorbentes ultravioletas moleculares a ser usados en la presente invención serán explicados en detalle.

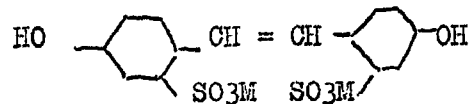
- 15.- Cuando a un 4,4'-diamino-2,2'-disulfonato conteniendo la fórmula estructural



- 20.- se le hace reaccionar con disulfonylchloride, la polysulfonamida conteniendo la arriba descrita estructura es obtenida. Como la disulfonylchloride usada en esta reacción estan ilustradas m-benzene-disulfonylchloride



- 25.- Cuando a un 4,4'-dioxystilbene-2,2'-disulfonato, conteniendo la formula estructural



- 30.- se le hace reaccionar con un ácido dicarboxilico o un derivativo de él, disulfonylchloride, o un ácido dichlorocar-



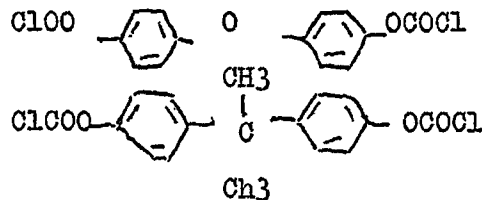
bónico ester, el polyester, polysulfonato o polycarbonato cada uno teniendo la arriba descrita estructura stlbene es obtenido. Los materiales así preparados pueden ser empleados en la presente invención como los adecuados absorbentes --

5.- ultravioletas para este invento.

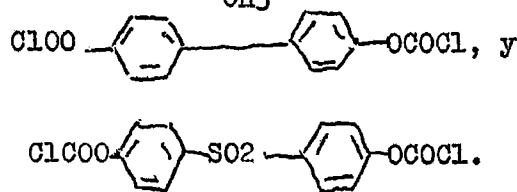
Como el ácido dicarboxílico empleado en este caso háy ácidos aromáticos dicarboxilicos tal como el ácido teraftálico, acido isoftálico y 'acido ftálico o ácido dicarboxilicos alifáticos tal como $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ ($n=0-10$).

10.- Como el ácido ester diclorocarbónico se emplea un ácido ester diclorocarbónico de un diol alifático tal como $\text{ClCOO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OCOCl}$ ($n=0-10$) y un ácido ester diclorocarbónico de un diol aromático indicado por la fórmula general $\text{ClCOO}-\text{Ar}-\text{OCOCl}$ (en donde Ar representa un grupo residual aromático).

15.- Por ejemplo como en la ilustración



20.-



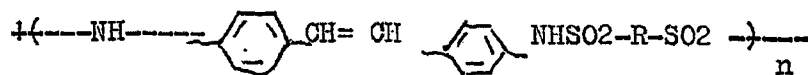
El disulfonychloride para producir el polysulfonato puede ser empleado en el caso de producir el arriba mencionado polysulfonamido.

25.-

Así, los altos absorbentes ultravioletas moleculares de la presente invención pueden ser representados por la siguiente formula general o fórmulas:

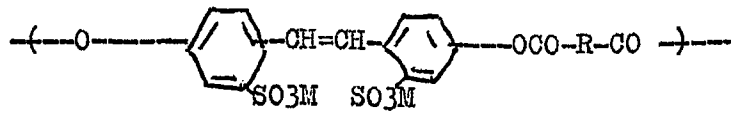
Polysulfonamine:

30.-



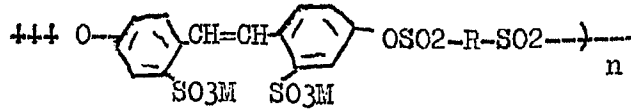


Rilester:



Polisulfonato:

5.-

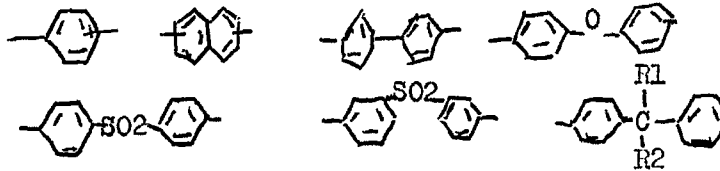


Policarbonato:



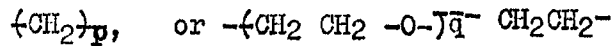
10.-

en donde M representa un metal alcalí ; R representa un aromático o un grupo residual bivalente alifático, tal como



15.-

(R1 y R2 son átomo hidrogeno o radical alquil conteniendo hasta 5 átomos carbon



(p es un entero de 1 a 10 y q es un entero de 1 a 3) ; y n muestra el grado de polimerización.

20.-

Estos compuestos pueden ser facilmente preparados por metodos convencionales en particular por un método de condensación interfacial. Por ejemplo, la arriba ilustrada polisulfonamida puede ser preparada por el siguiente procedimiento, Es decir, sodium 4,4'-diaminostilbene-2,2'-sulfonato es disuelto en 2,5 equivalentes de una solución acuosa de sodium hidroxido y mientras se enfria la solución resul-

25.-

tante a una temperatura inferior a los 10°C., una solución chloride metilena de m-benzol disulfonilchloride en un equivalente al compuesto de estilbeno es agregado a la solución

30.-

removiendo.



Despues de 1.5 horas, la así formada capa acuosa es separada de la capa de cloruro metileno y la última a diálisis por una noche en un tubo de celofán. Cuando se -
5.- agrega acetona a la así dialisada solución acuosa, un producto polimer es precipitado, el cuál es separado y secado para proveer la polisulfonamida.

El arriba citado absorbente ultravioleta de alta molécula de esta invención puede ser usado como sigue: es decir, los absorbentes ultravioletas de alta molecula son
10.- disueltos en agua para proveer de una solución acuosa de 0.1-5% por peso del material y dentro de la resultante solución acuosa se agrega lentamente una solución acuosa de gelatina.

La proporción del absorbente ultravioleta de alta molecula es preferiblemente 10 - 500 g. por 1 kg. de gela-
15.- tina. Esta mezcla así preparada de gelatina y absorbente ultravioleta de alta molecula es aplicada a un elemento - fotografica como una capa protectora, una capa intermedia una sub - capa o una capa de respaldo para capa preventiva ultravioleta. Además, el absorbente ultravioleta de alta -
20.- molécula de este invento puede ser incorporado efectivamente directamente a una capa de emulsión fotografica de haluro argéntivo y en este caso, la adición de la arriba menciona da cantidad es tambien preferible.

Sobre las influencias del peso molecular del -
25.- absorbente ultravioleta de alta molecula en este invento, un mejor efecto preventivo ultravioleta puede ser obtenido cuando la viscosidad intrínseca del material preventivo - ultravioleta de alta molécula de este invento es formamida
30.- a 30°C. es de alrededor de 0.05-2.0.



Además, la arriba citada emulsión fotografica es una usual emulsión haluro gelatino argéntica para el presente. - invento puede también ser efectivamente aplicado en caso - donde otro coloide protector que la gelatina, tal como, al-

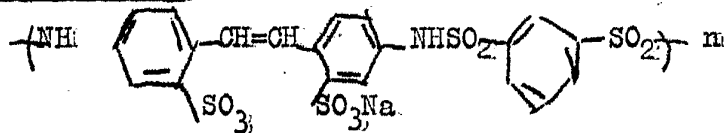
5.- alcohol polivinil y acetal polivinil es empleado.

Ahora, los siguientes típicos ejemplos ilustran los resultados de la prevención decolorante y la resistencia de difusión para imágenes fotográficas de color obtenidas por el empleo de los absorbentes ultravioletas de alta molécula

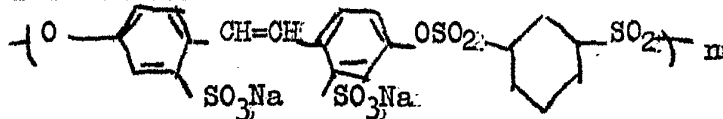
10.- del presente invento para la invención no debe estar limitada a estos ejemplos.

Compuesto 1º

Ejemplo 1º

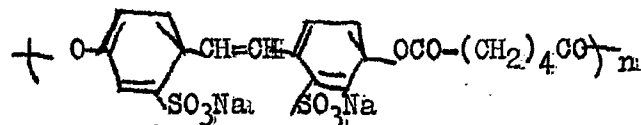


15.- Compuesto 2º

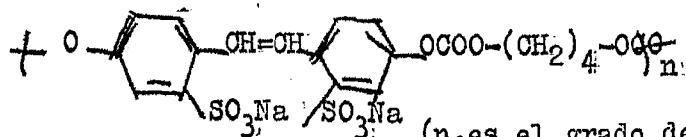


Compuesto 3º

20.-

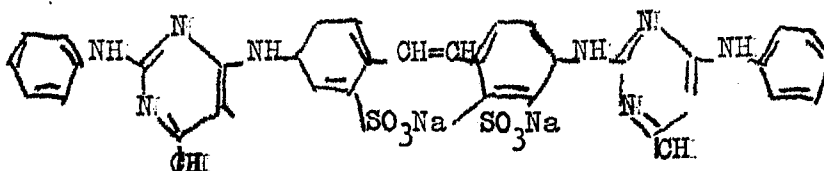


Compuesto 4º



(n. es el grado de polimerización)

25.- Compuesto 5º (Control)



30.- Em 100 g. de una solución acuosa al 4% de cada uno de.



los compuestos 1-4 de este invento y compuesto 5 da un absorbente ultravioleta convencional se agregó gradualmente 1 kg. de una solución acuosa al 4% de gelatina y la emulsión resultante fué aplicada a la superficie de un soporte de película y secada para formar una capa filtr. de 2.0 micrones de grueso. Sobre la así preparada película conteniendo la capa de filtro conteniendo cada compuesto, el estado de cada compuesto sometiendo a la película a lavado de agua (A), lavado con una solución acuosa de sodio carbonato al 3% (B), o un total proceso fotográfico fué observado, los resultados de los cuales se indican en la siguiente tabla:

Reduccion en densidad de transmision (370 n.m.)

	Tiempo	Compuesto 1	Compto 2	Compto 3	Compt ^o 4	Comp 5
15.- (A)	30 min.	4%	7%	10%	12%	85%
(A)	2 hrs.	6%	9%	12%	14%	95%
(B)	30 min.	5%	7%	10%	12%	90%
(C)	47 min.	5%	7%	10%	12%	90%

20.- Es decir, de los resultados de arriba se comprenderá que mientras un bajo absorbente ultravioleta molecular con tendencia difusiva tal como el compuesto 5 es casi disuelto de la capa de gelatina por el paso de lavado o todos los pasos del proceso fotográfico, los altos componentes moleculares 1-4 de la presente invención son escasamente disueltos y tienen una buena resistencia a la difusión. El total de los procedimientos fotográficos en los arriba citados experimentos quieren decir los pasos comunmente empleados en el procesamiento del papel de color, es decir, los pasos de revelado, fijación-detención, lavado de agua, fijación de blanqueo, lavado de agua, endure-

25.-

30.-



cimiento, lavado por agua y secado.

Además, otros altos compuestos moleculares representados por las arriba descritas formulas estructurales (1-4) teniendo diferentes altos pesos moleculares mostrarán

- 5.- casi los mismos efectos que los arriba citados compuestos como absorbente ultravioleta cuando la viscosidad intrínseca de ello en formamida a 30°C. fué de un alcance de 0.0-2.0

Ejemplo 2º

- 10.- A un papel de barita le fué aplicado una emulsión sensible al azul de plata iobromide conteniendo un acoplador amarillo, 3,5-dicarboxy-estearoylaminobenzol-acetanilido. El acoplador fué agregado como una solución alcalina acuosa del mismo, Despues, una emulsión verde sensitiva argéntica cloro bromuro con un acoplador magenta, 1-(3-sulfato-4-fenoxifenol)-3-estearoyl-5-pyrozolene y una emulsión roja - sensitiva argéntica cloro bromuro conteniendo un acoplador cian, N-n-octadecyl-1-hydroxy-4-sulfo-2-naftamida fueron aplicado a la así formada capa
- 15.- de emulsión azul-sensitiva en orden y luego una capa protectora de 2.0 micrones de grueso fué aplicada sobre ella. La capa protectora fué formada aplicando 1 kg. de una solución gelatina acuosa conteniendo 100 g. de una solución acuosa al 4º del alto absorbente ultravioleta molecular de
- 20.- este invento teniendo la estructura 1-4 mostrada en el ejemplo 1.
- 25.-

Despues de la exposición, el así preparado papel de impresion de color fué sometido a revelado de un revelador conteniendo N-ethyl-N-B-hydroxietyl-p-fenilene diamina

- 30.- fijador, lavado de agua, fijador blanqueado, lavado de agua,



endurecimiento, lavado de agua y secado. Luego, el así procesado papel de impresión fué expuestó por 20 horas a un probador xenon y entonces la reducción en densidad de color de la imagen en color fué medida en cada caso, cuyos resultados se exponen abajo.

El probador Xenon que fué usado en el experimento de decoloración tenia una fuente de luz conteniendo la - distribución espectral de energía y la intensidad muy similar a aquellas de la luz solar

10.-

Porcentaje de decoloracion de la imagen en color despues de una exposición de 20 hors. a un probador xenon.-					
Compuesto adición:					
Imagen color.	Ninguna	Comptº.1	Comptº 2	Comptº 3	Comptº 4
Cian	40%	7%	8%	12%	10%
Magenta	20%	0	0	2%	2%
Amarillo	40%	12%	13%	15%	15%

15.-

20.-

Como puede verse de los arriba resultados experimentales, la decoloración de la imagen de color fué prevenida o reducida por medio de la incorporación en la capa del alto absorbente ultravioleta molecular. Además, como puede set anticipado naturalmente, cuando el alto absorbente ultravioleta molecular de este invento fué incorporado en la capa - intermedia entre la primera capa de emulsion argenticas haluro y la segunda capa de emulsion argenticas haluro o en la capa

25.-

30.-



intermedia entre la segunda capa de emulsion argéntico haluro y la tercera capa de emulsion argéntico haluro en lugar de incorporación en la capa protectora, la decoloración de la imagen en color en la capa debajo de la capa intermedia conteniendo el absorbente ultravioleta fué prevenido o reducido. Además cuando un film base fué empleado en lugar de papel barita, casi los mismos resultados fueron obtenidos.

Ejemplo 3º.-

A un papel barita le fueron aplicados la emulsion azul-sensitiva argéntica haluro conteniendo el acoplador - amarillo como en el ejemplo 2 y la emulsion argéntico haluro verde - sensitiva conteniendo el acoplador magenta como en el ejemplo 2 como fondo y capas medias respectivamente, y como capa superior fué aplicada la emulsion argéntico haluro - rojo sensitiva conteniendo el acoplador cian como en el ejemplo 2 y los altos compuestos absorbentes ultravioletas moleculares de este invento teniendo las formulas indicadas en el ejemplo 1, es decir, compuesto 1-4, en una cantidad de 50 g. de una solución acuosa al 4% por 1 kg. de emulsion para proveer de un elemento de color sensitivo a la luz de capas multiples .

Despues de la exposición, el así preparado elemento sensitivo a la luz fué sometido a revelado, fijación - detención, lavado de agua, fijación de blanqueamiento, lavado de agua, y secado. Despues, el así preparado elemento sensitivo a la luz fué expuesto por 20 horas a un probador xenon como en el ejemplo 2 y entonces la reducción en la densidad de la imagen en color fué medida, y cuyos resultados son los siguientes:



porcentaje de decoloración de la imagen en color despues de exposición durante 20 horas a un probador xenon

5.-

Compuesto adición

Color de la imagen	Ninguna	Comptª 1ª	Comptª 2ª	Comptª 3ª	Comptª 4ª
Cyan	40%	15%	17%	25%	20%
Magenta	20%	0	0	5%	3%
Yellow	40%	12%	15%	20%	20%

10.-

Como puede verse de los resultados experimentales, un gran efecto preventivo ultravioleta fué obtenido incorporando directamente en una capa de emulsión argéntico haluro el alto absorbente ultravioleta molecular. de la presente invención en la sub-capa (la capa filtro más baja) fué prevenida o reducida por el empleo del absorbente ultravioleta.

15.-

A la capa de filtro (sub capa) conteniendo cada uno de los compuestos 1-4 que se habian formado sobre un soporte de película de un grosor de 2.0 micrones por la forma expresada en el Ejemplo 1. le fué aplicada en el siguiente orden la emulsión azul sensitiva argéntico iodo-bromuro conteniendo el acoplador amarillo, la emulsión verde sensitiva cloro bromuro argéntica conteniendo el acoplador magenta y la emulsión rojo sensitiva argéntico cloro bromuro conteniendo el acoplador cian como en el ejemplo 2, y entonces el así formado substrato o capa emulsión rojo sensitiva le fué aplicado una capa protectora.

25.-

Despues de la exposición, el así preparado film sensitivo de capas múltiples fué sometido a revelado, fijación, lavado por agua, blanqueamiento, lavado por agua, endurecimiento,

30.-

26 Dic. 1941



lavado por agua y secado. Despues de ésto, el así procesado film fué expuesto a un probador xenon durante 20 horas desde la parte de atrás del soporte y en cada caso se midió la reducción en densidad de la imagen en color, cuyos resultados se muestran en la siguiente tabla.

5.-

Porcentaje de decoloracion de la imagen en color despues de una exposición de 20 horas a un probador xenon.

10.-

Compuesto adición

Imagen en color.-	Ninguno	Comptº 1º	Comptº 2º	Comptº 3º	Comptº 4º
Cyan	30%	5%	6%	10%	10%
Magenta	20%	0	0	2%	2%
15.- Yellow	45%	15%	15%	17%	18%

20.-

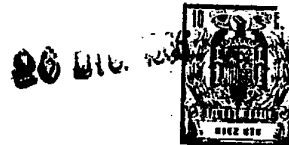
Como puede verse de los resultados experimentales, el corrimiento de la imagen en color en el caso de no incorporación de ningún absorbente ultravioleta de la presente invención en la bojo-capa (la capa filtro más baja) fué prevenido o reducido por el empleo del absorbente ultravioleta.

25.-

Cuando tal absorbente ultravioleta fué incorporado en una capa de apoyo del soporte en lugar de incorporarla en la subcapa, casi los mismos resultados fueron obtenidos como se anticipo naturalmente.

30.-

Además, cuando el alto absorbente ultravioleta molecular del presente invento fué incorporado tanto en una capa protectora y una sub - capa (o capa de soporte), un casi - igual elemento preventivo decolorante fué obtenido contra la luz del lado de emulsion y la luz del lado posterior.



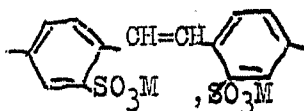
Descrita suficientemente la naturaleza de la invención, se hace constar expresamente que cualquier modificación de detalle que se introduzca en la misma, se considerará incluida dentro de esta protección legal, en tanto que no altere o modifique esencialmente su finalidad característica.

N O T A

Por último se declaran de propia invención, las siguientes

R E I V I N D I C A C I O N E S

- 10.- 1ª.- PERFECCIONAMIENTOS EN SISTEMAS FOTOGRAFICOS DE COLOR, caracterizada esencialmente porque el elemento fotografico de color sensitivo a la luz, comprende un soporte y por lo menos una capa, teniendo incorporada en ella un miembro seleccionado del grupo consistente de polisulfonamida, poliester, polizarbonato y polisulfonato cada uno, teniendo la estructura de



en donde M representa un metal alcalino.

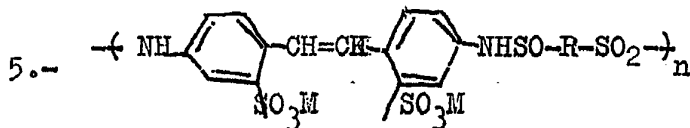
- 20.- 2ª.- Perfeccionamientos en sistemas fotograficos de color, según la anterior reivindicación, caracterizada esencialmente porque, el elemento de color es una película en color y un papel para impresión en color.

- 25.- 3ª.- Perfeccionamientos en sistemas fotograficos de color, según las anteriores reivindicaciones, caracterizados esencialmente porque la capa fotográfica es de emulsión argéntico haluro, existiendo una capa intermedia entre las capas - fotográficas de emulsión citadas, una sub-capa sobre un soporte, o una capa de apoyo del soporte.

- 30.- 4ª.- Perfeccionamientos en sistemas fotograficos de

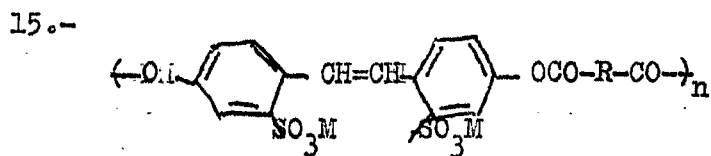


color, según las anteriores reivindicaciones, caracterizados esencialmente porque la polisulfonamida está representada por la fórmula



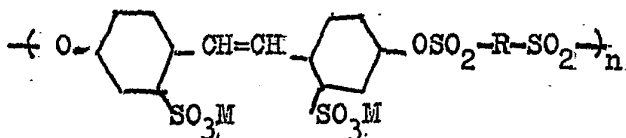
en donde M. representa un metal alcalino, R representa un miembro seleccionado del grupo consistente de unos grupos aromáticos y alifáticos bivalentes residuales, y n es el grado de polimerización.

5a.- Perfeccionamientos en sistemas fotograficos de color, según las anteriores reivindicaciones, caracterizados esencialmente porque el poliester está representado por la fórmula



en donde M representa un metal alcalino, R representa un miembro seleccionado del grupo consistente de unos grupos aromáticos y alifáticos bivalentes residuales, y n es el grado de polimerización.

6a.- Perfeccionamientos en sistemas fotograficos de color, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado esencialmente porque el polisulfonato está representado por la fórmula

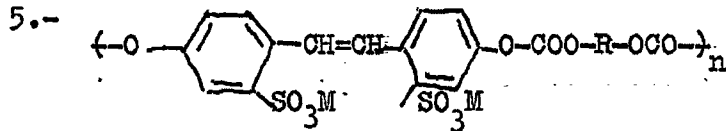


en donde M representa un metal alcalino, R representa un miembro seleccionado del grupo consistente de unos grupos aromáticos y alifáticos bivalentes residuales, y n el grado de polimerización.

26 DIC.



7^a.- Perfeccionamientos en sistemas fotograficos de color, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado esencialmente porque el policarbonato está representado por la fórmula



en donde M representa un metal alcalino, R representa un miembro seleccionado del grupo consistente de unos grupos aromáticos y alifáticos residuales bivalentes, y n es el grado de polimerización.

10.-

8^a.- Perfeccionamientos en sistemas fotograficos de color, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado esencialmente porque la capa de gelatina presenta una proporción del polimerizante de 10 - 500 g por 1 kg. de la gelatina de dicha capa.

15.-

9^a.- Perfeccionamientos en sistemas fotograficos de color, según las anteriores reivindicaciones, caracterizado esencialmente porque el grado de polimerización de dicho polimerizante, es tal que su viscosidad intrínseca en formamida es a 30°. a 0.05 a 2.0.

20.-

10^a.- PERFECCIONAMIENTOS EN SISTEMAS FOTOGRAFICOS DE COLOR.

Todo ello tal y como se describe en el cuerpo de esta Memoria y se reivindica en su nota.

25.-

Esta Memoria descriptiva consta de 17 hojas folia-

26 DIC.



- 17 -

da y mecanografiada por una sola de sus caras y a dos espacios.

Madrid,

26 DIC. 1966