

CAS TEL 29/E



342382

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PLATA COLOIDAL ENRIQUECIDA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se sabe que las dispersiones de haluro de plata en gelatina para fines fotográficos pueden exonerarse de las sales extrañas originadas en la preparación y enriquecerse, con ventaja, por la llamada "floculación". Asimismo se conocen numerosos agentes floculantes utilizables para ésta.

Igual que para los haluros de plata, se plantea para la plata coloidal, necesaria para la preparación de capas fotográficas antihalo y de filtro cromático, la tarea de enriquecer la plata dispersa y de exonerarla de

**POOR
QUALITY**



342382

- materias extrañas, sobre todo del agente de reducción sobrante y de los productos secundarios originados por la reducción de la sal de plata. Para ello se suele reducir la sal de plata, en gelatina acuosa diluída, a plata coloidal, dejar solidificar la gelatina, desmenuzar ésta y lavarla con agua. Este método, que como es sabido puede emplearse también en la preparación de haluro de plata, no sólo roba mucho tiempo, sino que conduce con la plata coloidal a dispersiones de un contenido de plata relativamente bajo, porque la concentración de la solución reductora no puede elegirse a voluntad.
- 5.
- 10.

- Si se intenta flocular la plata coloidal por los métodos conocidos para los haluros de plata, se producen a su vez las siguientes dificultades: en muchos casos, a causa del escaso tamaño de las partículas de la gelatina que se precipita, la plata coloidal sólo es arrastrada en parte, y se originan pérdidas insoportablemente altas; aún cuando no se presente esta desventaja y la floculación se logre más o menos plenamente, ya no es posible volver a dispersar el floculado, o bien la plata coloidal, al ser redispersada, cambia de color, por ejemplo del negro al pardo, y resulta por lo tanto inutilizable para la finalidad de empleo que se perseguía.
- 15.
- 20.

- Ahora se ha descubierto que la plata coloidal, en el medio acuoso en que ha sido obtenida en forma
- 25.



342382

de dispersión diluída por reducción de sales de plata, puede ser enriquecida de manera ventajosa si se añade a dicho medio un agente que flocula la plata coloidal a niveles de pH entre 3 y 8, se separa luego el floculado a

5. pH entre 3 y 8 y se le redispersa en forma enriquecida en un coloide protector, en presencia de iones de citrato.

- Los medios acuosos que sirven de substancia de partida, y que contienen la plata metálica finamente dispersa y un coloide protector (por ejemplo, albúmina de huevo o, preferentemente, gelatina), pueden prepararse de manera usual, ya de sí conocida, con la que, según el agente de reducción y las condiciones de trabajo, se obtienen partículas de plata de diverso tamaño y por tanto dispersiones de diferente color. Así, por ejemplo, puede
10. obtenerse plata coloidal de color negro azulado por reducción de nitrato argéntico con hidracina en medio alcalinizado con hidróxido alcalino. La plata coloidal amarilla puede prepararse con ayuda de tanino, igualmente a partir de nitrato argéntico. Como otros agentes más de reducción
 15. cabe señalar la dextrina y la hidroquinona.

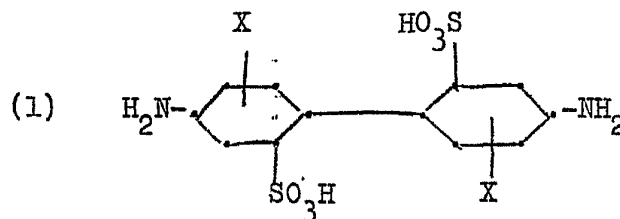
- En calidad de agentes floculantes entran en cuenta los productos, utilizables para la floculación de emulsiones de haluro de plata, que manifiestan acción floculante a niveles de pH entre 3 y 8. Según la naturaleza
25. de la dispersión floculante de plata coloidal, pueden lo-



342382

- grarse con determinados floculantes resultados sumamente favorables. Así, por ejemplo, para la floculación de la plata coloidal negroazulada que se ha mencionado antes, reducida con hidracina, son aptos los compuestos incoloros
5. que contienen por lo menos un grupo hidrosolubilizante ácido, por lo menos un anillo hexagonal heterocíclico compuesto por 3 a 4 átomos de carbono y 3 a 2 átomos de nitrógeno, y por lo menos un radical aromático. Estos compuestos son conocidos (véase la patente inglesa 1.041.085).
10. Como otros floculantes que pueden, por ejemplo, emplearse con ventaja para la floculación de la plata coloidal amarilla reducida con tanino, cabe señalar los compuestos que se obtienen por condensación, en la proporción molecular 1:2 a 2:1, de ácidos diaminodifenilsulfónicos con dihaluros de ácido tofen-2,5-dicarboxílico. Entran
15. en cuenta preferentemente los los productos de condensación de ácidos diaminodifenilsulfónicos de la fórmula

20.





342382

- en la que X significa un grupo metílico o un átomo de hidrógeno. La condensación de los compuestos diamínicos con los haluros de ácido puede efectuarse en medio ácido, de conveniencia en presencia de un agente aceptor de ácido,
5. procediendo de modo que el pH del medio reaccional no baje a menos de 7. También es ventajoso añadir el haluro de ácido (de preferencia, dicloruro de ácido tiofen-2,5-dicarboxílico) disuelto en un disolvente orgánico miscible con el agua (por ejemplo, en acetona) al resto de la mezcla
 10. reaccional.

- En el procedimiento aquí expuesto el floculado se separa a un pH entre 3 y 8. De conveniencia, se ajusta el pH al nivel deseado, dentro de estos límites, después de la reducción y antes de la adición del floculante y se
15. añade entonces el floculante. Pero también se puede añadir primeramente el floculante, con un pH situado fuera de dichos límites, y regular después el pH. Aún cuando el floculante se haya añadido con un pH entre 3 y 8, puede ser conveniente en ocasiones modificar el pH, dentro de
 20. los límites indicados, antes de separar el floculado. Para variar el pH pueden emplearse los agentes usuales; por ejemplo, ácidos fuertes (como el ácido sulfúrico), bases fuertes (como el hidróxido sódico) o eventualmente compuestos de acción amortiguadora, por ejemplo ácidos débiles,
 25. bases débiles o sales ácidas o básicas.

Debe añadirse tanto floculante que la plata



342382

- coloidal flocculo lo más completamente posible. Esta cantidad depende de diversos factores, como concentración de la dispersión de plata, contenido de coloide (gelatina), agente de reducción, productos secundarios y otros aditivos, y puede ser muy distinta de uno a otro caso. Las cantidades mínimas u óptimas pueden averiguarse con facilidad mediante ensayos previos, si es preciso. Los excesos grandes no resultan por lo general perjudiciales, pero tampoco aportan ninguna ventaja.
- 5.
10. La separación del floculado puede efectuarse de manera usual, ya de sí conocida; por ejemplo, mediante filtración, aunque lo más sencillo es dejar sedimentar y quitar luego el líquido sobrenadante. Para los floculados que se sedimentan despacio, la separación puede acelerarse mediante centrifugación. Con el fin de eliminar, lo más completamente posible las materias extrañas solubles en agua que se hallan también en el floculado, es recomendable lavar éste con agua.
- 15.
20. Según el invento, el floculado así obtenido se redispersa en un coloide protector, en presencia de iones de citrato. A título de coloide protector figura otra vez en primer término la gelatina. En muchos casos hasta para la redispersión el coloide protector existente en el floculado; sin embargo, la mayoría de las veces es ventajosa la adición de más coloide protector. Para la re-
- 25.



342382

dispersión se elige de conveniencia un pH mediano, por ejemplo entre 5 y 7. Se recomienda, por lo tanto, introducir los iones de citrato en la mezcla por medio de la adición de una sal hidrosoluble de ácido cítrico, como es

5. el citrato sódico. Por lo demás, el pH deseado puede ajustarse de la manera ordinaria (por ejemplo, mediante adición de hidróxido alcalino) cuando se emplea ácido cítrico libre y con ello se origina un medio ácido demasiado fuerte. En general, se redispersa ventajosamente a temperaturas entre
10. 40 y 60° C.

El flocculado se redispersa de manera que la plata coloidal aparezca luego en forma enriquecida en comparación con la mezcla de reducción. La cantidad de las materias necesarias para la dispersión puede ajustarse de tal modo, por ejemplo, que se obtenga precisamente un material utilizable directamente para la coloda de capas

15. fotográficas de filtro o antihalo. Pueden prepararse también dispersiones con mayor contenido de plata, las cuales antes de la elaboración se diluyen hasta la concentración
20. necesaria por adición de agua y/o gelatina. En términos generales cabe decir que las dispersiones presentan con ventaja un contenido de plata metálica de 1 a 10 % y un contenido de coloide protector (de preferencia, gelatina) de 4 a 10 %. La cantidad de iones de citrato es variable;
25. importa, por ejemplo, de 3 a 8 % (calculado como



342382

HOOC-CH₂-C(OH)(COOH)-CH₂-COOH y en relación a la gelatina seca).

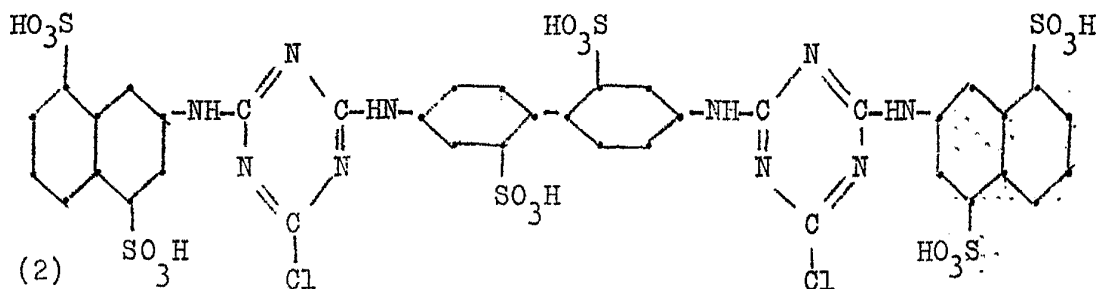
- Las dispersiones de plata así obtenidas pueden elaborarse con los aditivos usuales, como humectante,
5. bromuro potásico para el ajuste de un índice pBr óptimo y endurecedores para la gelatina, formando capas fotográficas.

EJEMPLO 1

- A una solución, calentada a 40° C, de 60 g
10. de gelatina y 120 g de ácido cítrico en 3000 cc de agua, se añade, con agitación mecánica, una solución de 24 cc de hidrato de hidracina al 100 % en 90 cc de solución acuosa de hidróxido sódico al 28 %. Luego se agregan en el curso de 10 minutos 300 g de nitrato de plata disueltos en
 15. 3000 cc de agua, mientras se mantiene la temperatura a 40° C. Se añaden entonces primeramente 60 cc de solución de hidróxido sódico al 28 %, al cabo de 25 minutos otros 70 cc de solución de hidróxido sódico al 28 % y a continuación se deja reaccionar durante 25 minutos todavía. Luego se
 20. agregan 160 cc de una solución acuosa al 5% de la sal sódica del ácido sulfónico de la fórmula



342382



5. lo que hace que la gelatina flocule junto con la plata dispersa. Se decanta el líquido límpido sobrenadante y se lava el floculado tres veces con 6000 cc de agua cada vez. El floculado así obtenido se redispersa, por agitación durante 30 minutos a 50° C, en una solución de 380 g de gelatina seca, 320 cc de una solución acuosa al 10 % de citrato sódico, cuyo pH es de 6,0, y 4000 cc de agua. La dispersión de plata que así se obtiene presenta un color negro azulado fuerte.
- 10.

15. La figura nº 1 muestra la curva de absorción de la plata coloidal así preparada en una capa de 1 micra de espesor, colada sobre hoja de triacetato transparente. En la ordenada se registra la extinción, y en la abscisa la longitud de onda en milimicras.



342382

EJEMPLO 2

- Se prepara a la temperatura ambiente una solución de 20 g de ácido lisalbínico y 160 cc de solución acuosa de hidróxido sódico al 10 % en 2900 cc de agua. Se
5. añade una solución de 43 g de nitrato argéntico en 180 cc de agua y una solución de 5,2 g de tanino en 150 cc de agua, se calienta a 65° C y se deja reaccionar durante 15 minutos. Luego se agregan 40 g de gelatina disueltos en 600 cc de agua y se rebaja el pH a 6,0 por adición de ácido sulfúrico 2-n. Mediante adición de 750 cc de una solución al 5 % del producto de condensación cuya preparación se expone más abajo, se flocula la gelatina junto
10. con la plata finamente dispersa. Se lava el floculado cuatro veces con 6000 cc de agua cada vez y se le añade
15. a una solución de 200 g de gelatina y 10 g de citrato sódico en 2100 cc de agua. Se ajusta el pH a 7,0 por adición de solución 2-n de hidróxido sódico y, mediante agitación durante 30 minutos a 50° C, se redispersa el floculado. La dispersión así obtenida de plata en gelatina puede
20. emplearse como capa de filtro amarilla en materiales fotográficos.

- La figura nº 2 muestra la curva de absorción de la plata coloidal así preparada en una capa de 2 micras de espesor, colada sobre hoja de triacetato transparente.
25. En la ordenada se registra la extinción, y en la abscisa,



342382

la longitud de onda en milimicras.

El producto de condensación empleado como flocculante se prepara así:

- Se agitan en 300 partes de agua a 25° C 34,4 partes de ácido 4,4'-diaminodifenil-(1,1')-2,2'-disulfónico libre con 20 volúmenes de solución al 30 % de hidróxido sódico, de modo que se origine una solución de la sal disódica. A la solución se agregan 40 partes de tetraborato sódico cristalizado y, cuando éste se ha disuelto,
5. 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. A continuación se
 10. calienta a 45° C la mezcla reaccional 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 algo gelatinoso, que es separado por filtración. Se deslíe el precipitado con 400 partes de etanol,
 15. 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
 20. neutra.



342382

EJEMPLO 3

- A una solución, calentada a 40° C, de 60 g de gelatina y 120 g de ácido cítrico en 3000 cc de agua se añade, agitando, una solución de 24 cc de hidrato de
5. hidracina (al 100 %) en 90 cc de solución acuosa al 28 % de hidróxido sódico. Luego se añaden en el curso de 10 minutos 300 g de nitrato argéntico disueltos en 3000 cc de agua, mientras se mantiene la temperatura a 40° C. Se agregan seguidamente 130 cc de solución de hidróxido sódico al 28 % y se deja reaccionar durante 40 minutos a
10. 40° C. Luego se añaden 160 cc de una solución acuosa al 5 % de la sal sódica del ácido sulfónico de la fórmula (2), lo que hace que la gelatina flocule junto con la plata dispersa. Se decanta el líquido límpido sobrenadante y
15. se lava el floculado tres veces con 6000 cc de agua cada vez. El floculado así obtenido se redispers, por agitación durante 30 minutos a 50° C, en una solución de 380 g de gelatina, 320 cc de una solución acuosa al 10 % de citrato sódico, cuyo pH está ajustado a 6,0 y 4000 cc
20. de agua. La dispersión de plata así obtenida tiene color negro pardusco.

La figura nº 3 muestra la curva de absorción

= 13 =



342382

de una capa colada en 2 micras de espesor sobre hoja de triacetato transparente. En la ordenada se registra la extinción, y en la abscisa, la longitud de onda en milimicras.

= .. =



342382

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas n.ºs. 9348/66 del 28.6.66 y del 1.6.67,

5. existiendo en ellas unidad de invención.

10. 1. Procedimiento para la preparación de plata coloidal enriquecida, a partir del medio acuoso en que ha sido obtenida la plata coloidal en forma de dispersión diluída por reducción de sales de plata, caracterizado por añadirse a dicho medio un agente que flocule la plata coloidal a niveles de pH entre 3 y 8, separarse luego el floculado a pH entre 3 y 8 y redispersársele en forma enriquecida en un coloide protector, en presencia de iones de citrato.

15. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de coloide protector, gelatina acuosa.

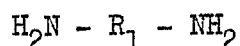
20. 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse, en calidad de agente floculante, un compuesto incoloro que contenga por lo menos un grupo hidrosolubilizante ácido, por lo menos



342382

un anillo hexagonal heterocíclico compuesto por 3 a 4 átomos de carbono y 3 a 2 átomos de nitrógeno, y por lo menos un radical aromático.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse, en calidad de agente floculante, un compuesto incoloro obtenido por condensación de una diamina de la fórmula
- 5.



en la que

10. R_1 significa un radical aromático provisto de grupos de ácido sulfónico, con un ácido dicarboxílico.

5. Procedimiento para la preparación de plata coloidal enriquecida.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 15 hojas foliadas y escritas por una sola cara, acompañadas de tres gráficos ilustrativos.

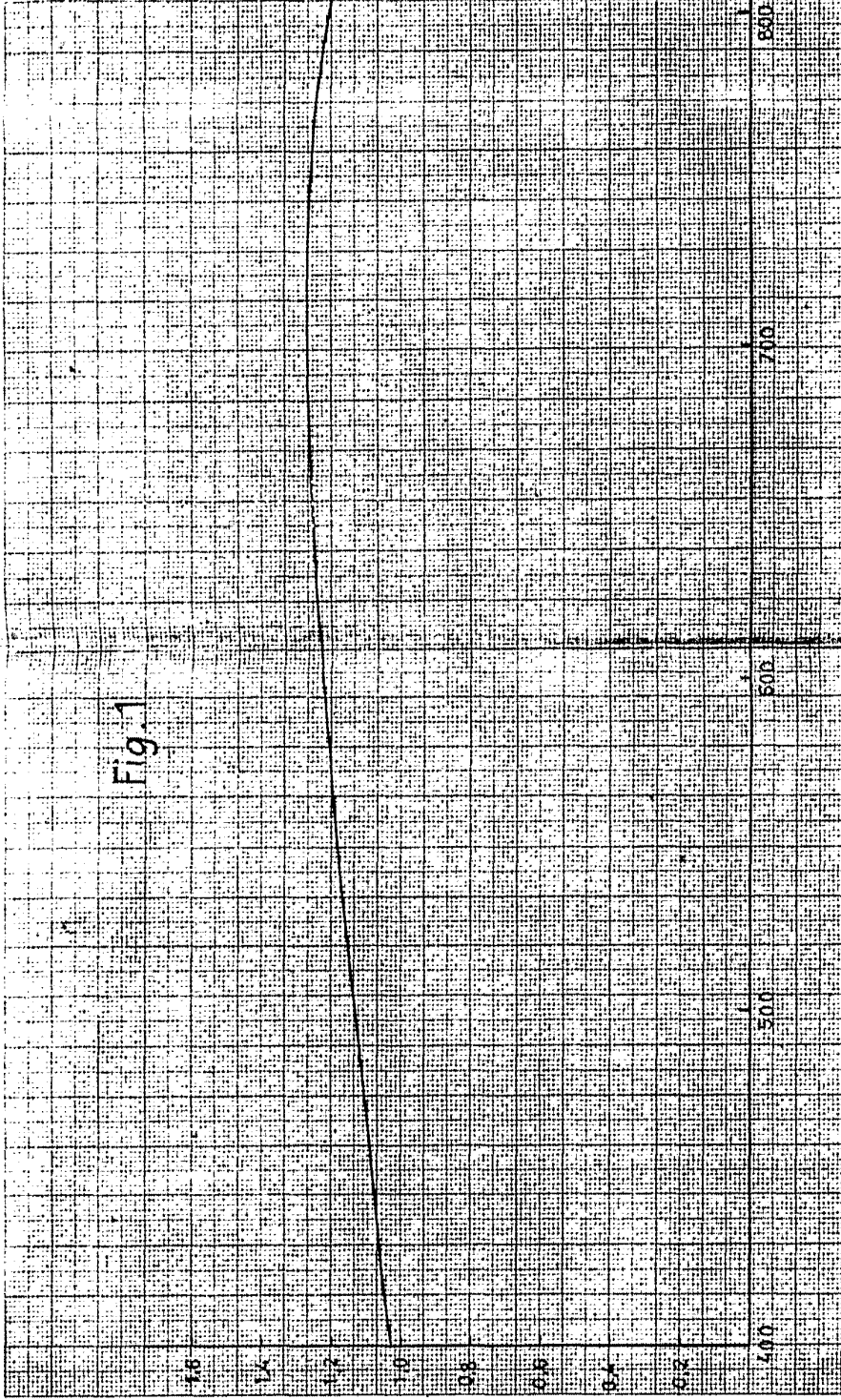
Madrid, a 27 de Junio 1967

p.a.

JAIME ISERB

342382

342382



27 JUN. 1967

Machid, Claire Isern

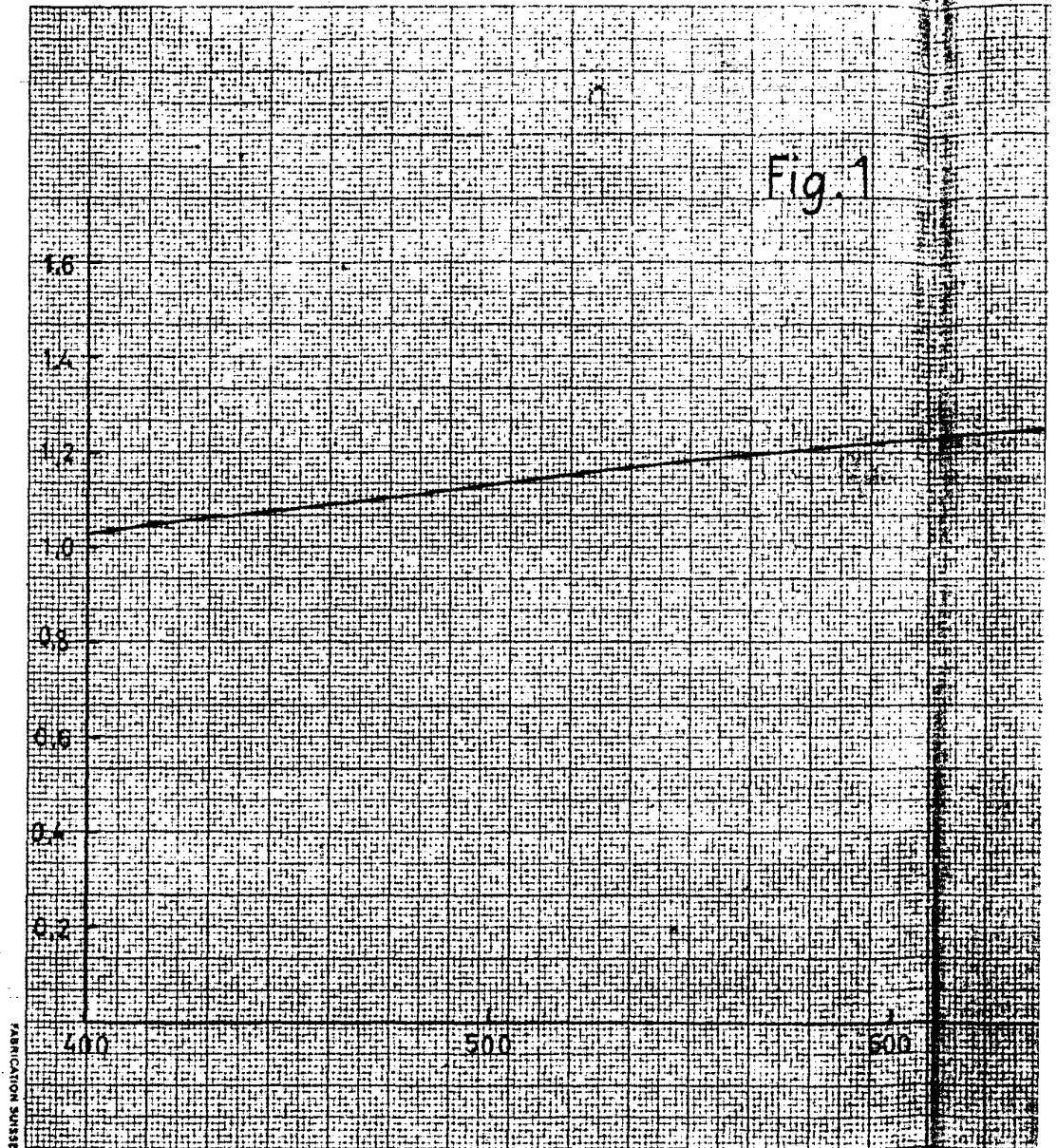
P.p.

PHIMMO - LUIS REY PADILLA

POOR QUALITY

R/s CIBA Société Anonyme

342382

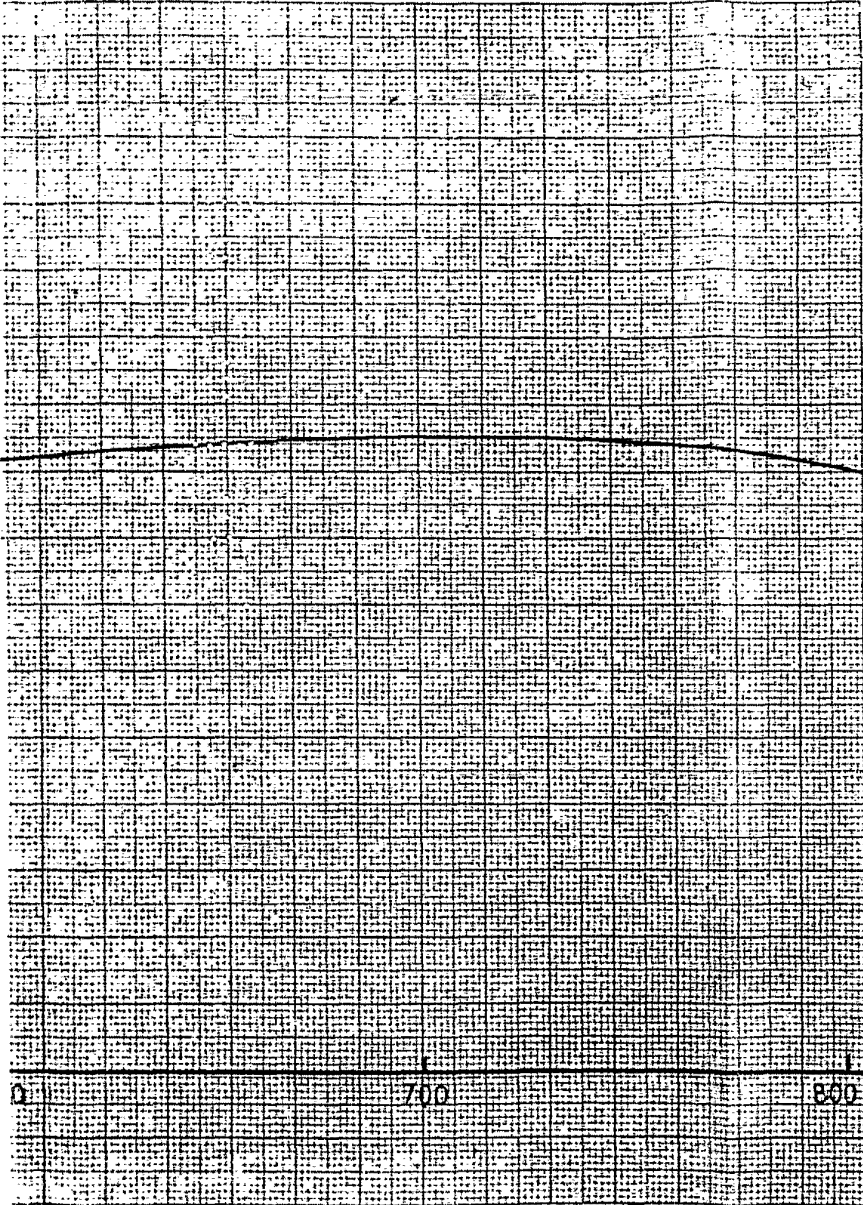


**POOR
QUALITY**

3 hojas

Hoja 1

342382



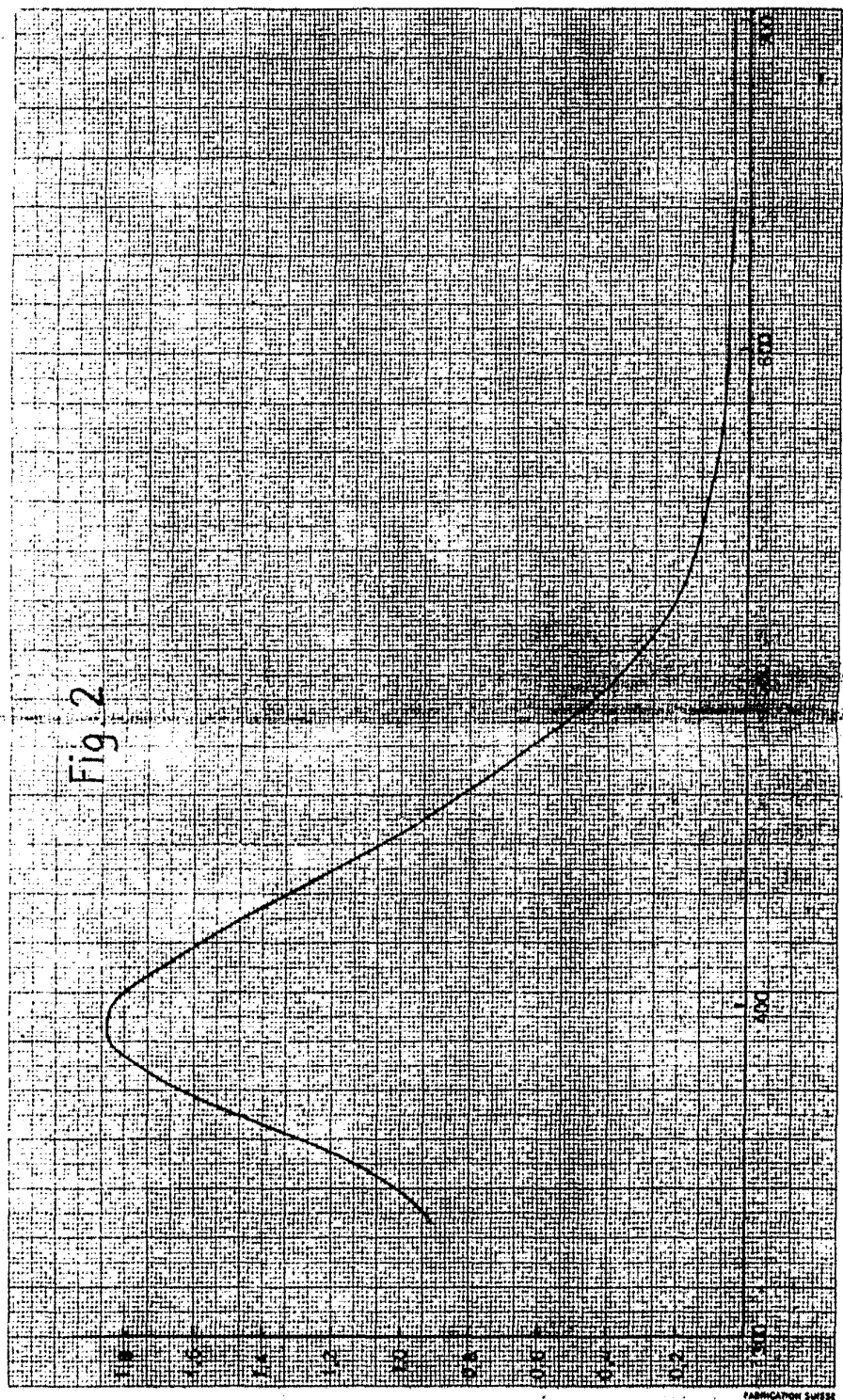
27 JUN. 1967
Madrid, Jaime Isern
p.p.

ENTRADO: LUIS REY PADILLA

**POOR
QUALITY**

342382

342382



Madrid, 27 JUN. 1967
Jaime Isern

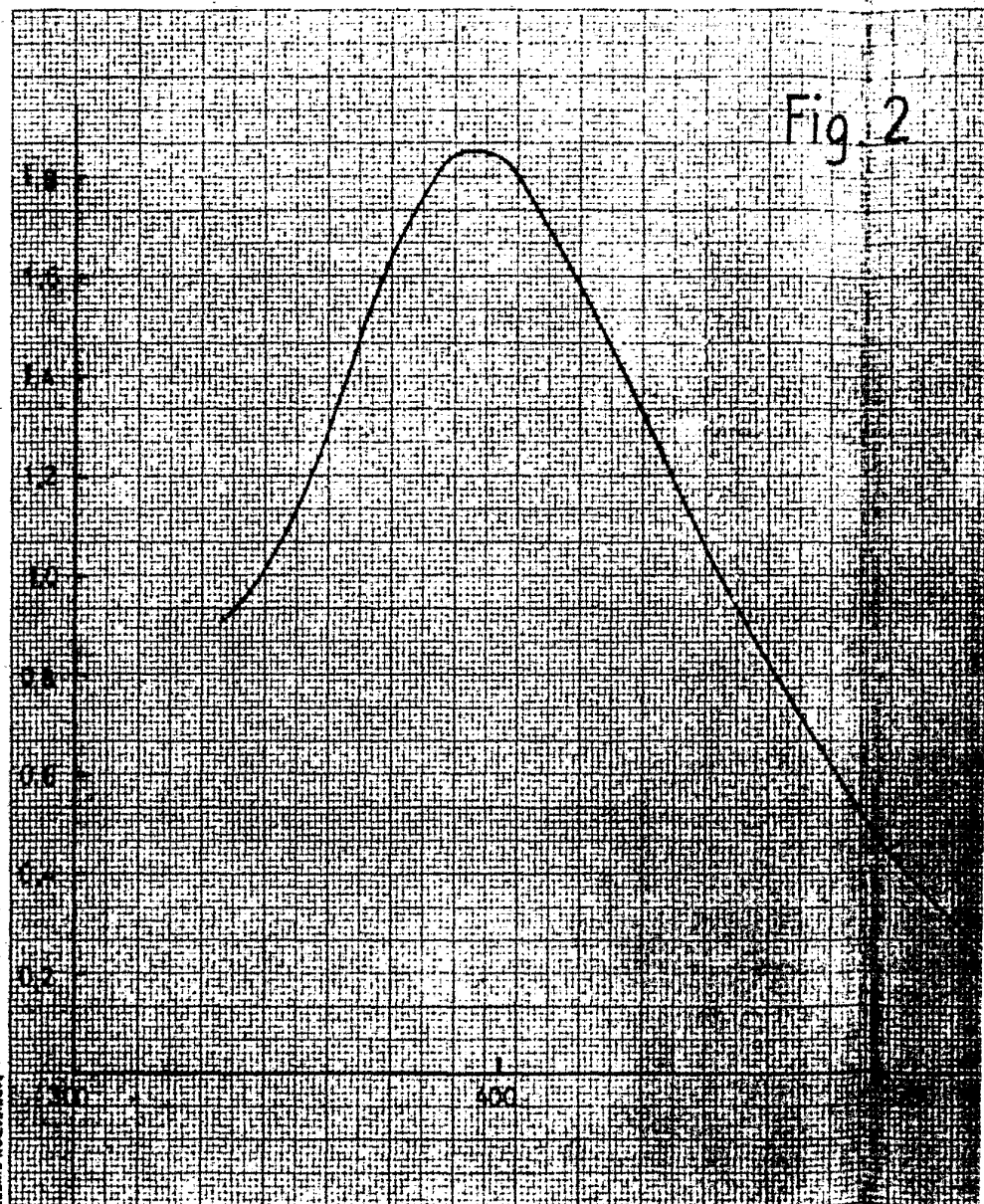
P.P.

EMPRESA VUS KEY PADILLA

**POOR
QUALITY**

n/s CIBA Société Anonyme

342382

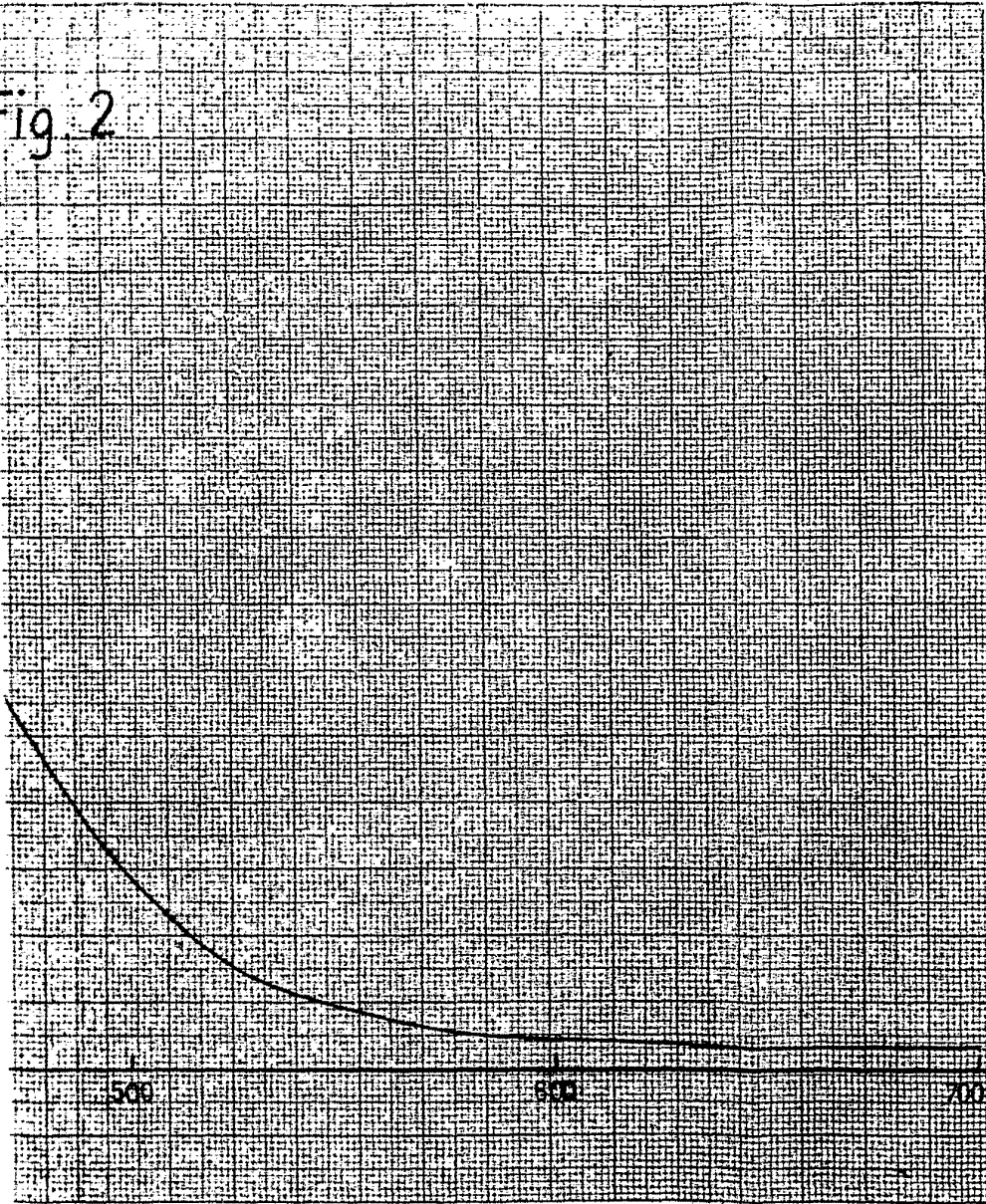


POOR
QUALITY

342382



Fig. 2



Madrid, 27 JUN. 1967
Jaime Isern

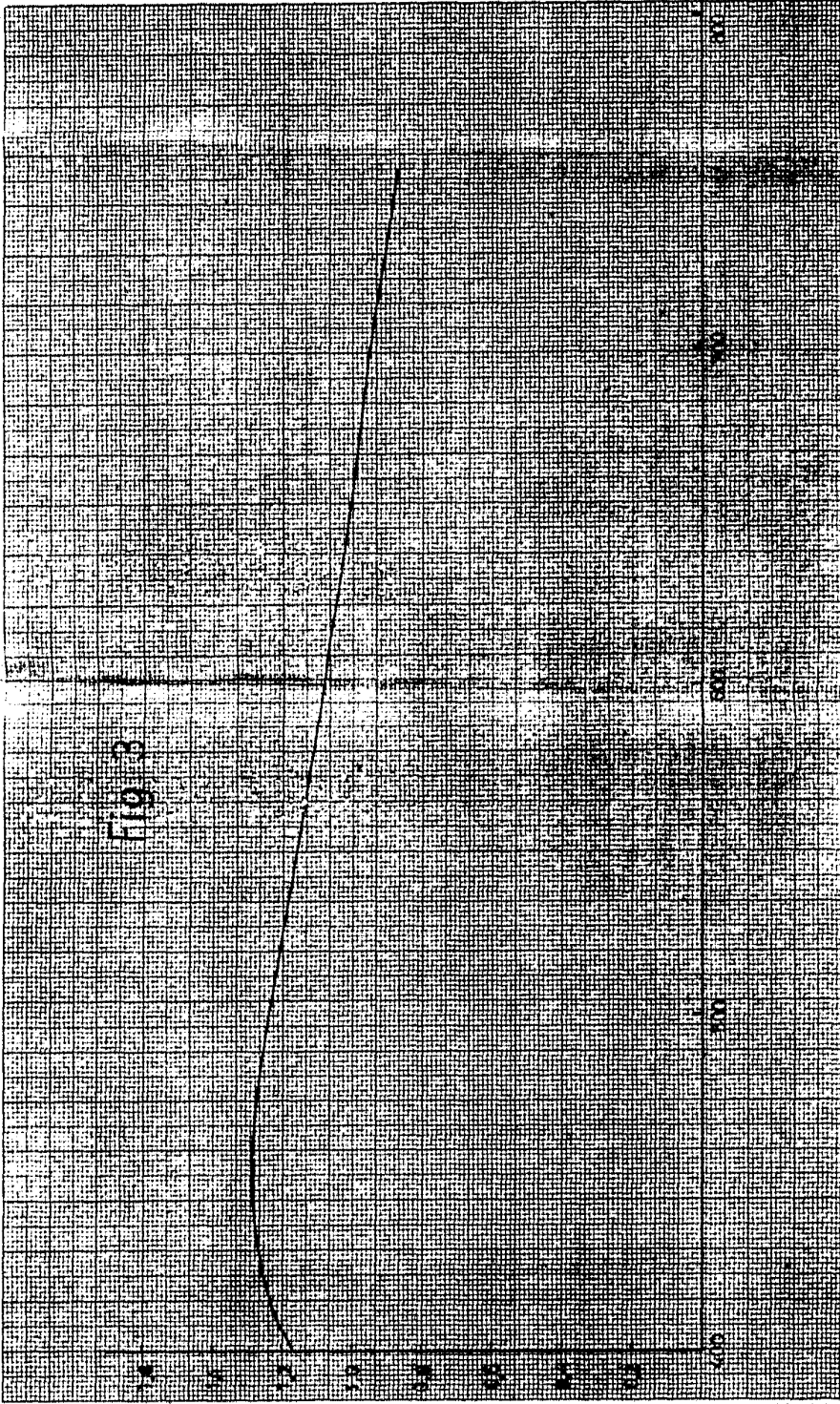
p.p.

Firmado: LUIS REY PADILLA

**POOR
QUALITY**

342382

342382



Madrid, 27 JUN. 1967

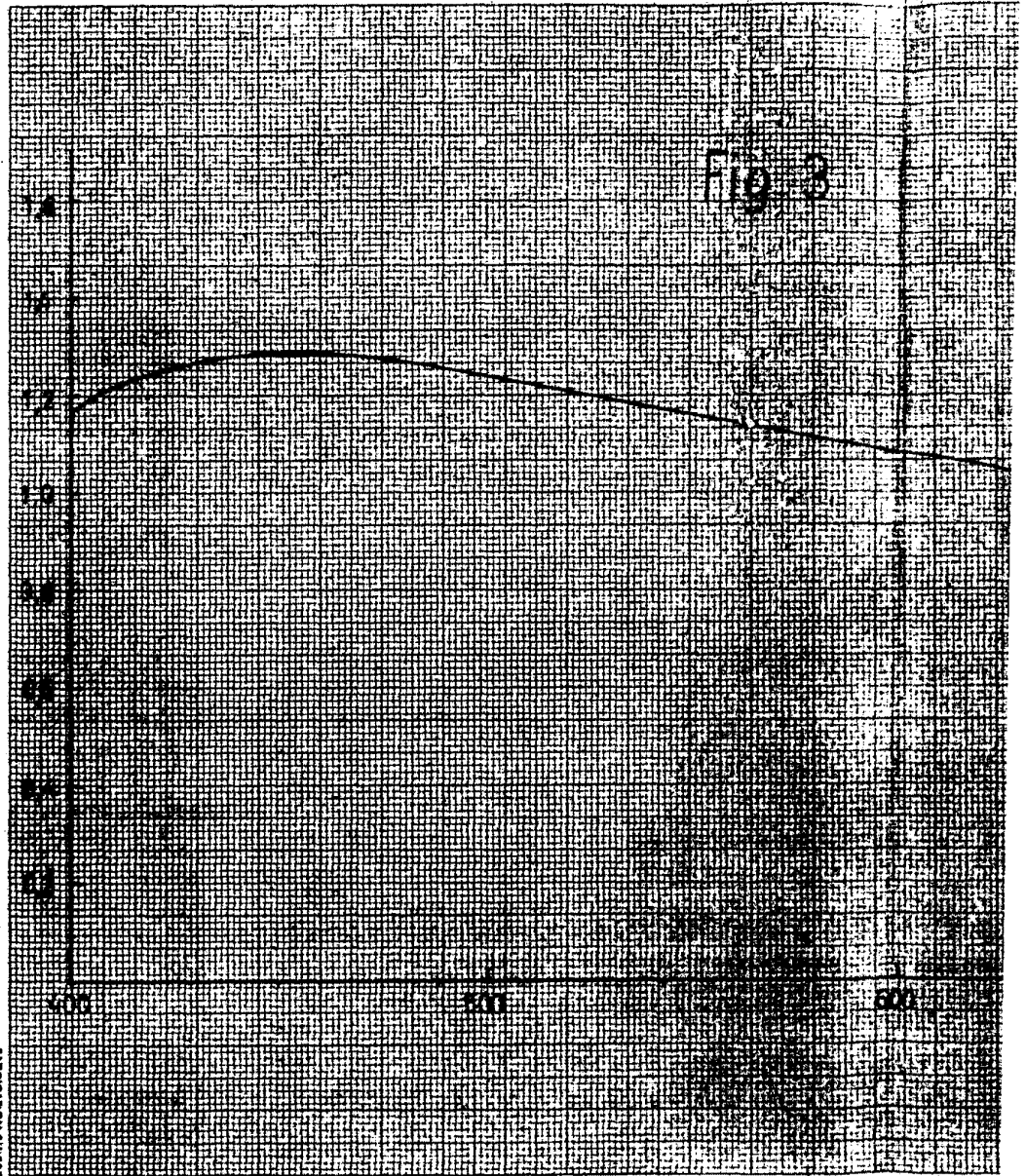
P.p. Jaime Isern

FRANCO LUIS REY MADRIZ

POOR QUALITY

R/s CIBA Société Anonyme

342382

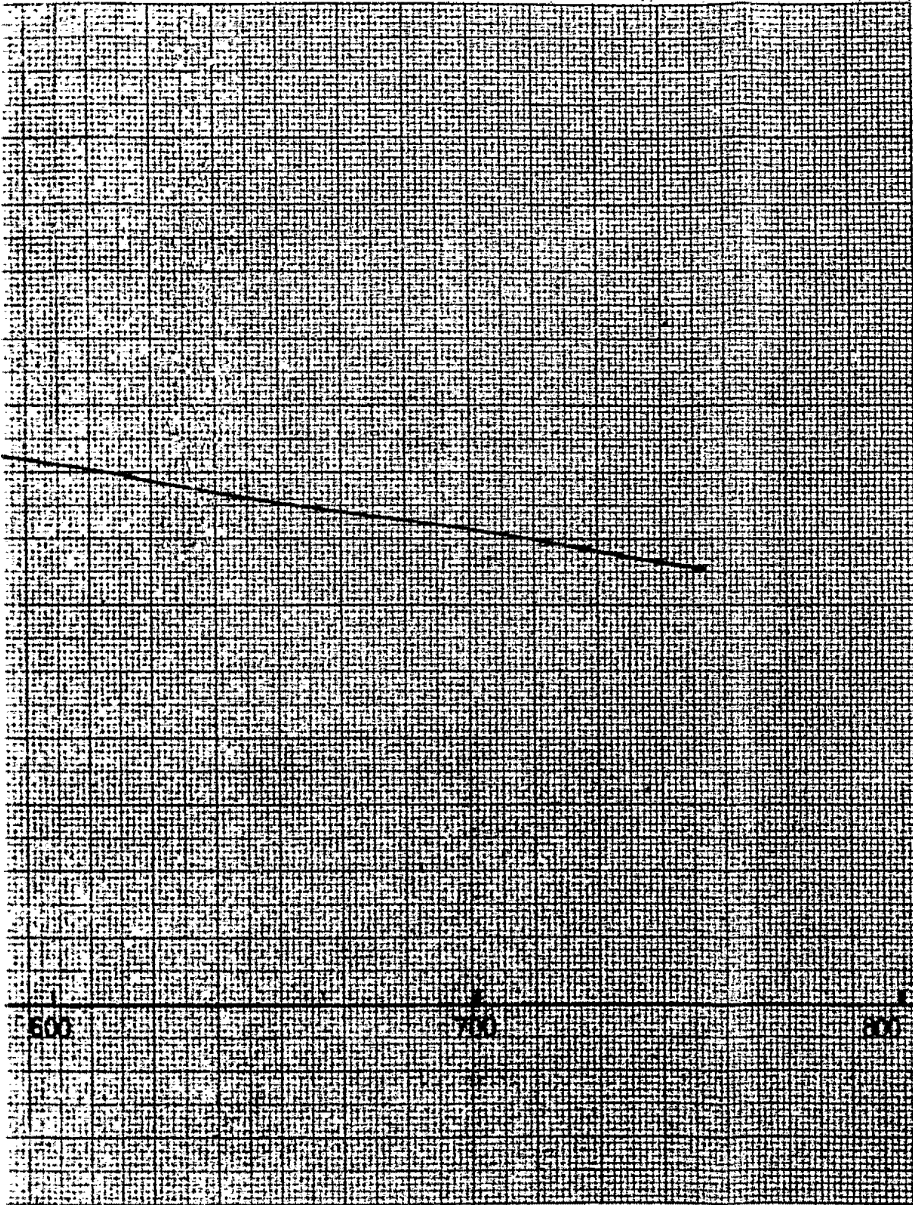


POOR
QUALITY

3 hojas

Hoja 3

342382



Madrid, 27 JUN. 1967
Jaime Iserrn

p.p.

Empresa LUIS REY PARRAL

**POOR
QUALITY**