



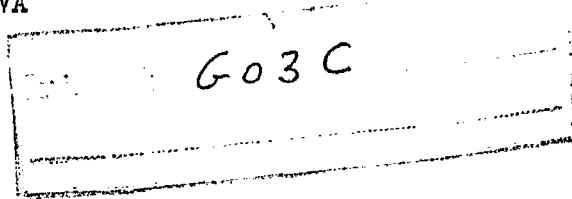
20 1974

P.- 56.255

844/L4k/DGD
PW

422644

MEMORIA DESCRIPTIVA



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de EASTMAN KODAK COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 343 State Street, Rochester, Nueva York
14650, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA FORMAR UN REGISTRO DE IMAGEN
EN UN ELEMENTO FOTOGRAFICO"

(Clase Internacional G03c)

11-1-74

- 1 -

BAD ORIGINAL



ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Esta patente se relaciona con nuevos compues-
tos, elementos fotográficos y procesos para formar re-
gistros de imágenes en elementos fotográficos. En cierto
5 aspecto, la invención se relaciona con materiales provee-
dores de colorantes de la imagen los cuales son compues-
tos inmóviles o lastrados cuando se encuentran incorpo-
rados a los elementos fotográficos. En otro aspecto, es-
ta invención se encuentra relacionada con materiales pro-
10 veedores de colorantes de imágenes que pueden utilizarse
en unidades de película de transferencia de imágenes.

El uso de los materiales proveedores de colo-
rantes de la imagen en los elementos fotográficos, tai
como las unidades de película de transferencia de imáge-
15 nes, es conocido en el arte. Se han empleado materiales
de colorantes de la imagen en las unidades de película
los cuales son móviles inicialmente, por ejemplo, como
los acopladores y reveladores móviles divulgados en la
patente norteamericana 2.698.244 en donde un colorante
20 es sintetizado en la capa receptora. Los colorantes mó-
viles preformados que son capaces de reaccionar con re-
veladores cromógenos móviles oxidados se divulgan en la
patente norteamericana 2.774.668. Divulgaciones adiciona-
les del uso de los colorantes móviles preformados pueden
25 encontrarse en la patente norteamericana 2.983.606. Sin



embargo, los materiales móviles iniciales proveedores de colorantes de la imagen tienen algunas desventajas en los elementos fotográficos: Estos pueden difundirse prematuramente hacia las capas adyacentes afectando, por lo tanto la reproducción cromógena entre imágenes y también pueden permanecer reactivas cuando se difunden a través de las capas adyacentes después de haberse revelado de ese modo, produciendo una disminución o caída en las escalas cromógenas.

10 Los materiales proveedores de colorantes de la imagen que son de inicio inmóviles en un elemento fotográfico o que están lastrados, superan distintos problemas que se presentan con el uso de los compuestos que son inicialmente móviles. Los colorantes pueden ser temporalmente lastrados por un ión de metal pesado tal como una sal de bario como se divulga en la patente norteamericana 2.756.142. Los colorantes pueden contener un grupo lastrante removible como queda descrito en la patente canadiense 602.607 y las patentes norteamericanas 3.227.552 y 3.628.952. Los compuestos capaces de sufrir cierre de anillo intramolecular para separar un colorante se encuentran divulgados en las patentes norteamericanas 3.443.939, 3.443.940 y 3.443.941. En la patente belga 788.268 se divulgan compuestos inicialmente inmóviles que pueden sufrir una reacción redox seguida de partición con alcali para



separar un colorante o una porción precursora de colorante. Sin embargo, estos materiales proveedores de colorantes de la imagen están generalmente limitados en su aplicación debido a que el colorante es liberado en las áreas en que se produce la oxidación. De aquí que, las emulsiones de haluro de plata para positivo directo o cualquier otro mecanismo de reversión, tal como el uso de un revelado de núcleo en capas adyacentes a la capa registradora sean utilizados si se desea obtener una imagen positiva de transferencia.

Sería deseable un material proveedor colorante de la imagen que fuese inicialmente inmóvil o lastrado en un elemento fotográfico para prevenir el movimiento prematuro, y hacer que este material funcione para proveer una imagen de transferencia positiva, con una sola emulsión negativa de haluro de plata. Mejor aún, sería deseable un material proveedor de colorante de la imagen en el cual el material difusor fuese relativamente inerte a una reacción adicional en el elemento fotográfico después que el mismo haya sido liberado del compuesto matriz.

Hemos descubierto ahora una clase de compuestos que pueden ser utilizados en elementos fotográficos y en procesos para la producción de registros de imágenes, los cuales superan muchas de las limitaciones inherentes a los sistemas conocidos en el arte. Estos compuestos son



compuestos inmóviles o lastrados que pueden sufrir una
reacción, tal como una reacción de desplazamiento nucleó
fila cuando están en forma reducida para liberar una por
ción fotográficamente útil, móvil y difusible. Los com-
5 puestos pueden ser oxidados, tal como por una reacción
redox en un elemento fotográfico, para disminuir substan
cialmente la proporción de porción fotográficamente útil
liberada. De aquí que, los compuestos puedan ser utiliza-
dos para proveer una imagen positiva por transferencia,
10 partiendo de emulsiones de haluro de plata negativas. En
una modalidad de esta invención, el compuesto presenta
una porción que se libera al ocurrir el desplazamiento nu
cleófilo, para proveer un colorante de la imagen móvil o
un precursor de colorante de la imagen.

15 Los elementos fotográficos de esta invención in
cluyen un soporte que lleva por lo menos una capa permea
ble al alcali, cuya capa contiene un compuesto inmóvil
que tiene una porción fotográficamente útil, tal como un
colorante de la imagen o un precursor de colorante de la
20 imagen. El compuesto inmóvil es capaz de liberar la por
ción fotográfica útil bajo condiciones alcalinas y es ca
paz de reaccionar con una porción, en forma de imagen,
de un agente revelador oxidado del haluro de plata antes
de que ocurra una liberación substancial de dicha porción
25 fotográficamente útil, para disminuir substancialmente



la velocidad a que se libera la porción fotográficamente útil, bajo condiciones alcalinas.

Los compuestos de esta invención, cuando son utilizados en elementos fotográficos tienen generalmente una velocidad de liberación de la porción fotográficamente útil, menor que la velocidad a que los compuestos reaccionan con agente revelador oxidado del haluro de plata, pero mayor que la velocidad de la formación de velo en las áreas no expuestas del elemento fotográfico. La velocidad de formación del velo puede ser controlada mediante el uso de emulsiones de haluro de plata más lentas o usando aditivos que tengan una acción restringente e que supriman el revelado adicional después que el revelado inicial de la imagen ha ocurrido. Aditivos típicos para suprimir el revelado adicional incluyen los antivelo, restringentes del revelado y los precursores hidrolizables de los mismos.

En una modalidad, los compuestos de esta invención son compuestos orgánicos que contienen 1) un grupo nucleófilo oxidable y 2) un grupo electrófilo el cual se encuentra localizado entre una porción fotográficamente útil y otra porción que actúa como un lastre del compuesto. Cuando los compuestos se usan en un sistema fotográfico, el grupo nucleófilo funciona reaccionando con el grupo electrófilo, desplazando del compuesto bien la porción



lastre o la porción fotográficamente útil. Al ser liberada la porción fotográficamente útil de la porción lastre, la primera puede entonces difundirse dentro de la capa inmediata, hacia las capas adyacentes o a los elementos receptores en donde puede realizar su función en el sistema. Sin embargo, en donde el grupo nucleófilo es oxidado, tal como por una reacción redox con un revelador oxidado de haluro de plata, el grupo electrófilo permanece sin ser afectado por el grupo nucleófilo oxidado y la porción fotográficamente útil se mantiene inmóvil y no-difundible en su localización inicial.

Los compuestos de esta invención son especialmente útiles en los sistemas fotográficos en donde la porción fotográficamente útil es un material proveedor de colorante de imagen tal como un colorante o un precursor de colorante. Cuando los compuestos son incorporados en un elemento fotográfico conjuntamente con una emulsión de haluro de plata, los compuestos actúan para proveer un material proveedor de colorante de imagen positiva por transferencia con una emulsión de haluro de plata negativa. Ya que los compuestos son lastrados o inmóviles en la forma en que han sido incorporados en el elemento fotográfico, parámetros de control adicionales son obtenidos mostrando una calidad mejorada de la imagen resultante. En ciertas modalidades preferidas, puede liberarse un colorante, el



cual puede difundirse a través de capas adyacentes con un
mínimum de interreacción con el haluro de plata u otros
compuestos que se hallan en capas adyacentes. Otra ventaja
se obtiene en ciertas modalidades en donde un colorante
5 capaz de cambiar de color (shifted) o un colorante pre-
formado puede ser liberado desde un compuesto inmóvil aso-
ciado con una emulsión de haluro de plata negativa para
producir un registro de imagen sin necesidad de reaccio-
nes de oxidación en la hoja receptora, tal como se requie-
10 re con los compuestos oxicrómicos, leucos y acopladores
cromógenos los cuales requieren generalmente reacciones
de oxidación para proveer el colorante de la imagen.

En una modalidad preferida, esta invención se
relaciona con elementos fotográficos que incluyen un so-
15 porte, cuyo soporte lleva una emulsión de haluro de pla-
ta sensible al rojo la cual tiene en asociación un com-
puesto de desplazamiento nucleófilo intramolecular el cual
tiene una porción proveedora de colorante de la imagen
cian, una capa conteniendo una emulsión de haluro de pla-
20 ta sensible al verde cuya emulsión tiene asociado un com-
puesto de desplazamiento nucleófilo intramolecular el
cual tiene una porción proveedora de colorante de la ima-
gen magenta, y una capa conteniendo una emulsión de halu-
ro de plata sensible al azul la cual tiene asociado un
25 compuesto de desplazamiento nucleófilo intramolecular que



tiene una porción proveedora de colorante de la imagen amarillo.

En una modalidad específica de acuerdo con esta invención, se provee una unidad de película fotográfica adaptada para ser procesada pasando la unidad entre un par de miembros aplicadores de presión yuxtapuestos, como aquellos que se encuentran en una cámara diseñada para procesamiento interno. La unidad comprende 1) un elemento fotosensible que contiene una emulsión de haluro de plata, cuya emulsión tiene asociado un compuesto de desplazamiento nucleófilo intramolecular inmóvil conteniendo una porción proveedora de colorante de la imagen, 2) una capa receptora de colorante de la imagen, 3) medios para descargar una composición de procesamiento alcalina dentro de la unidad de película tal como un receptáculo rompible, el cual está adaptado para ser colocado, durante el procesamiento de la película de tal modo o manera que cuando le es aplicada una fuerza de compresión por los miembros aplicadores de presión se efectúa una descarga del contenido del receptáculo dentro de la película, y 4) un agente revelador de haluro de plata soluble en una composición de procesamiento alcalina que se encuentra dentro de dicha unidad de película.

Aún en otra modalidad, esta invención está relacionada con un nuevo proceso por medio del cual una



composición de procesamiento alcalina es aplicada a un elemento fotográfico expuesto en forma de imagen, el cual incluye un soporte que tiene por lo menos una capa conteniendo un material para registro fotográfico, tal como ha
5 luro de plata, y por lo menos una capa en el mismo, conteniendo un compuesto no difusible el cual tiene una porción fotográficamente útil. Siendo el compuesto capaz de liberar la porción fotográficamente útil bajo condiciones alcalinas, y que también es capaz de reaccionar con un
10 agente revelador oxidado para uso con dicho material de registro fotográfico, en donde el producto de reacción tiene una velocidad de liberación del grupo fotográfica-mente útil substancialmente más baja. El proceso también incluye la provisión de agente revelador para el material
15 de registro fotográfico durante la aplicación de la composición de procesamiento alcalina, bajo condiciones para efectuar la liberación, en forma de imagen, de la porción fotográficamente útil como una función inversa de revelado del material de registro fotográfico, con lo cual, se
20 obtiene un registro de imagen en el elemento fotográfico.

En una modalidad altamente preferida de esta invención, la misma se relaciona con un proceso de transferencia fotográfico de:

- a) el tratamiento de un elemento fotográfico ex
25 puesto el cual incluye un soporte conteniendo



5 en el mismo por lo menos una capa permeable al
alcali cuya capa contiene un compuesto inmóvil
que tiene una porción fotográficamente útil en
conjunción con una composición de procesamiento
alcalina en presencia de un agente revelador de
haluro de plata para efectuar el revelado de ca
da una de las capas de emulsión de haluro de
plata expuestas, con lo cual se obtiene la oxi
dación del agente revelador;

10 b) oxidación cruzada del compuesto inmóvil por el
agente revelador oxidado como una función del
revelado antes de que ocurra una liberación
substantial de la porción fotográficamente útil
con lo cual la oxidación cruzada reduce substan
cialmente la velocidad de liberación de la por
ción fotográficamente útil;

15 c) el mantenimiento del elemento fotográfico en un
medio alcalino por un tiempo suficiente para li
berar la porción fotográficamente útil desde el
compuesto inmóvil, el cual no ha reaccionado con
el agente revelador; y con lo cual, por lo menos
20 una parte de la porción fotográficamente útil
provee un registro de imagen positivo.

25 En esta altamente preferida modalidad, la por
ción fotográficamente útil es preferiblemente un coloran



te de imagen o un precursor de colorante de imagen. El proceso de transferencia fotográfico se lleva a cabo preferiblemente en un elemento integral negativo-receptor de transferencia de imagen, que tiene la capa receptora de la imagen y las capas de registros fotográficos aplicadas sobre el mismo soporte. Una capa opaca reflectora de luz, se halla localizada preferiblemente entre la capa receptora y las capas registradoras. La composición procesadora alcalina puede ser aplicada entre las capas registradoras exteriores del elemento fotográfico y una hoja protectora la cual puede ser transparente y superpuesta antes de la exposición.

Se pueden obtener fácilmente imágenes reversibles con los elementos fotográficos de esta invención, y en especial con aquellos elementos que contienen un compuesto inmóvil cuyo compuesto tiene un precursor hidrolizable para el grupo nucleófilo. Los elementos pueden ser primeramente revelados con un agente revelador en un ambiente con un pH por debajo de aquel necesario para hidrolizar el precursor para el grupo nucleófilo; entonces, el elemento fotográfico puede ser velado, sometido a luz relámpago, y revelado en una solución con un pH suficientemente alto como para efectuar el desplazamiento nucleófilo intramolecular de los compuestos inmóviles.

Generalmente, los compuestos inmóviles contienen



un grupo nucleófilo y un grupo electrófilo, escogidos de tal manera que cuando el compuesto es incorporado al elemento fotográfico, la velocidad de oxidación del grupo nucleófilo es substancialmente mayor que la velocidad de desplazamiento nucleófilo intramolecular o de la partición a nivel del grupo electrófilo. Ya que la velocidad de oxidación es substancialmente mayor que la velocidad de desplazamiento nucleófilo, un patrón en forma de imagen del grupo más móvil se producirá después del desplazamiento; por ejemplo, donde el compuesto contenga un colorante de la imagen, el cual sea difusible posteriormente al desplazamiento, podrá observarse un registro de imagen en capas adyacentes a la capa de localización inicial del compuesto. Generalmente, ocurrirá por lo menos un 10%, y preferiblemente un 100% de desplazamiento nucleófilo en las áreas no oxidadas que en las oxidadas, y preferiblemente, no habrá desplazamiento nucleófilo substancial en aquellas áreas del elemento fotográfico en donde todo el compuesto ha sido oxidado. Donde los colorantes o precursores de colorantes son liberados, generalmente por lo menos el doble y preferiblemente por lo menos una cantidad cinco veces mayor de colorante o de precursor de colorante es liberada en las áreas no oxidadas que en las oxidadas.

En ciertas modalidades altamente preferidas,



los compuestos de esta invención contienen un grupo precursor hidrolizable para el grupo nucleófilo oxidable, por ejemplo, un precursor hidrolizable para un grupo hidroxilamina. En compuestos donde el grupo nucleófilo está bloqueado, la posibilidad de que ocurran reacciones que originen liberación prematura de porciones fotográficamente útiles queda substancialmente eliminada. Además, ejerciendo un control sobre las condiciones del revelado, la disponibilidad del grupo nucleófilo para reaccionar y el desplazamiento nucleófilo pueden ser demorados si se desea.

En ciertas modalidades preferidas, los compuestos de esta invención se definen como compuestos de desplazamiento nucleófilo intramolecular. El término "desplazamiento nucleófilo intramolecular" se sobrentiende como que se refiere a una reacción en la cual el centro nucleófilo unido a un compuesto, reacciona en otra posición en el compuesto, la cual es un centro electrófilo, para efectuar el desplazamiento de una porción unida al grupo electrófilo. Generalmente, los compuestos de desplazamiento nucleófilos intramoleculares son aquellos compuestos que tienen el grupo nucleófilo y el grupo electrófilo yuxtapuestos por una configuración tridimensional de la molécula para promover la proximidad de los grupos con lo cual puede efectuarse la reacción. Generalmente, los grupos electró-



filos y nucleófilos respectivos pueden ser puestos en cualquier compuesto en los que los grupos son mantenidos en las posibles posiciones de reacción, incluyendo compuestos poliméricos, compuestos macrocíclicos, compuestos policíclicos, estructuras similares a enzimas y similares.

Sin embargo, los grupos nucleófilos y electrófilos son colocados preferiblemente en compuestos en que pueden formarse fácilmente anillos orgánicos cíclicos o que un anillo orgánico cíclico transitorio puede formarse fácilmente por medio de una reacción intramolecular del grupo nucleófilo en el centro electrófilo. Los grupos cíclicos pueden ser formados generalmente con 3 a 7 átomos en los mismos, y preferiblemente, de acuerdo con esta invención los grupos nucleófilo y electrófilo están localizados en un compuesto en donde pueden formar un anillo de 3- o 5-7 miembros, y preferiblemente un anillo de 5 o 6 miembros, (los anillos de 4 miembros son muy difíciles de formar en las reacciones orgánicas). El desplazamiento nucleófilo intramolecular ocurre con los compuestos de esta invención cuando el compuesto se encuentra en su estado reducido, y la velocidad de desplazamiento nucleófilo parece ser substancialmente reducida y preferiblemente eliminada cuando el nucleófilo es oxidado. El mecanismo de los compuestos mencionados arriba se cree que sea diferente en clase al mecanismo de los compuestos conocidos en



el arte, los cuales son oxidados para proveer un centro electrófilo con subsecuente reacción intramolecular seguida por liberación de colorante.

5 Los compuestos que sufren desplazamiento nucleófilo intramolecular pueden generalmente ser identificados fácilmente de aquellos compuestos que sufren desplazamiento intermolecular, por medio de la observación de las características de la reacción de los compuestos respectivos. En un ensayo, una mezcla de compuestos de acuerdo con
10 esta invención, los cuales se han modificado bloqueando los grupos nucleófilos en algunos y usando un grupo liberador fácilmente distinguible en otros, sufren una liberación de la porción fotográficamente útil mucho más lenta de los compuestos bloqueados que de los compuestos sin bloquear, especialmente, cuando el ensayo se efectúa en un
15 medio acuoso alcalino, por eje., tal como un coloide hidrófilo permeable al alcali saturado con soluciones moderadamente alcalinas.

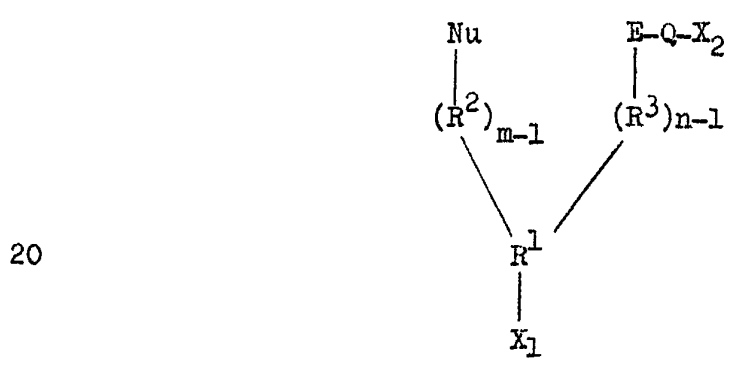
20 Los compuestos de esta invención contienen preferiblemente los grupos electrófilos y nucleófilos conectados por medio de un enlace que puede ser acíclico, pero que preferiblemente es un grupo cíclico para proveer una yuxtaposición más favorable de los grupos, con lo cual el ataque nucleófilo intramolecular en el centro electrófilo
25 resulta favorecido. En ciertas modalidades altamente pre-



feridas, tanto el grupo nucleófilo como el electrófilo se encuentran unidos a la misma estructura de anillo aromático, el cual incluye anillos fusionados en donde cada grupo puede estar en un anillo diferente; preferiblemente, ambos grupos están unidos al mismo anillo aromático.

En ciertas modalidades, los compuestos de esta invención contienen desde 1 a cerca de 5 átomos y preferiblemente 3 o 4 átomos entre el centro nucleófilo del grupo nucleófilo oxidable y el átomo que forma el centro electrófilo, en donde el centro nucleófilo, tomado conjuntamente con el centro del grupo electrófilo, es capaz de formar un anillo o anillo transitorio con desde 3 a 7 átomos y preferiblemente con 5 o 6 átomos en el mismo.

Los nuevos compuestos de esta invención tienen la siguiente estructura:



en donde R^1 es un grupo orgánico acíclico, cíclico o polioíclico. R^1 tiene preferiblemente desde 5 - 7 miembros en el anillo al cual Nu y E se encuentran unidos, y se



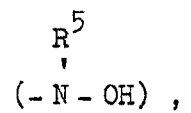
prefiere mejor aún, un anillo aromático que incluya anillos fusionados o anillos aromáticos substituidos. Prefe-
 riblemente R¹ contiene menos de 50 átomos y mejor aún me-
 nos de 15.

5 R² y R³ son grupos orgánicos divalentes con des-
 de 1 - 3 átomos en el enlace divalente, tal como los gru-
 pos alquileno, oxalquileno o tialquileno. R³ contiene un
 átomo de carbono unido covalentemente a E.

10 Nu es un grupo nucleófilo oxidable o un precu-
 sor para un grupo nucleófilo oxidable que incluye precu-
 sores tal como grupos cíclicos hidrolizables formados con-
 juntamente con substituyentes en R¹. Los grupos nucleófi-
 los oxidables incluyen, por eje., un grupo hidrazina:

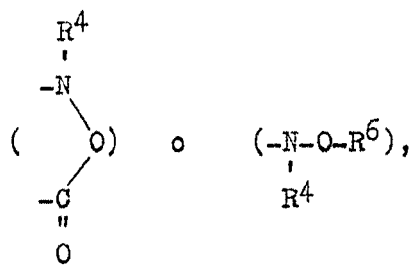


un grupo hidroxiamino:



20 incluyendo un precursor hidrolizable para un grupo hidro-
 xiamino tal como:

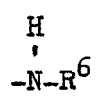
25



5

un grupo hidroxilo (-OH) incluyendo precursores para un grupo hidroxilo tal como (-O-R⁶), un grupo amino primario (-NH₂) incluyendo precursores para un grupo amino primario, tal como:

10



R⁶ puede ser un grupo hidrolizable tal como un grupo acilo con desde 2-10 átomos de carbono. R⁴ es un grupo alquilo con desde 1-10 átomos de carbono incluyendo grupos alquilos substituidos, un grupo arilo con desde 6-20 átomos de carbono incluyendo grupos arilos substituidos o un grupo mencionado para R⁶. R⁵ puede ser un átomo de hidrógeno o cualquier grupo útil para R⁴.

15

20

E es un grupo electrófilo, preferiblemente un grupo carbonilo (-C(=O)-) o un grupo sulfonilo (-SO₂-).

25

Q es un grupo divalente proveyendo un enlace monoatómico entre E y X₂ en donde dicho monoátomo es un átomo no metálico del grupo VA or VIA de la tabla periódica en sus estados de valencia de -2 o -3, tal como un



átomo de nitrógeno, oxígeno, azufre, selenio, y similares.

El monoátomo provee los dos enlaces covalentes que unen a X_2 con E, y cuando es un átomo trivalente puede ser mono-substituido con un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo conteniendo desde 1-10 átomos de carbono, incluyendo átomos de carbono substituidos y grupos carbocíclicos, o un grupo arilo conteniendo desde 6-20 átomos de carbono incluyendo grupos arilos substituidos.

Uno de los siguientes, X_1 o $Q-X_2$ es un grupo las trante de suficientes dimensiones como para inmovilizar el compuesto en una capa permeable al alcali que forma parte del elemento fotográfico, y uno de los siguientes, X_1 y $Q-X_2$ es una porción fotográficamente útil tal como un colorante de la imagen, un precursor de colorante, una porción antivelo, una porción viradora, un agente fijador, un acelerador del revelado, una porción de agente revelador, una porción endurecedora y similares, incluyendo los grupos de enlace necesarios para unir la porción respectiva a E o a R^1 . n y m son enteros positivos de 1 o 2.

R^1 , R^2 y R^3 son seleccionados para proveer una substancial proximidad de Nu a E para permitir que Q se separe de E por partición nucleófila intramolecular, y son preferiblemente seleccionados para proveer 1 o de 3 a 5 átomos entre el átomo que es el centro nucleófilo de dicho grupo nucleófilo y el átomo que es el centro electrófilo,



con lo cual el compuesto es capaz de formar un anillo de 3 o de 5 a 7 miembros y preferentemente un anillo de 5 o 6 miembros al ocurrir el desplazamiento nucleófilo intramolecular del grupo $-Q-X_2$ desde el grupo electrófilo.

5 En la fórmula de arriba en donde $Q-X_2$ es la porción fotográficamente útil, un grupo fotográficamente activo puede hacerse asequible por Q al ocurrir la separación por partición de $Q-X$ del resto del compuesto, por eje., tal como cuando $Q-X$ forma un mercaptotetrazol y similares. Sin embargo, donde X_1 es el grupo fotográficamente útil, el grupo deberá estar unido en tal forma que el grupo no dependa de la mencionada partición para producir especies fotográficamente útiles.

10

15 La naturaleza de los grupos lastrantes en los compuestos mencionados no es crítica siempre que la parte del compuesto que se halla en el lado de lastre de E sea el responsable original de la inmovilidad. La otra porción de la molécula en el otro lado de E, generalmente contiene suficientes grupos solubilizantes para hacerlo móvil y difusible posteriormente a la partición. De este modo, X_1 puede ser un átomo de hidrógeno si R^1 , R^2 y R^3 confieren suficiente insolubilidad al compuesto como para hacerlo inmóvil. Sin embargo, cuando X_1 o X_2 sirven de función lastrante, los mismos comprenden radicales alquilo de cadena larga, así como radicales aromáticos de la serie del ben-

20

25



ceno y del naftaleno. Los grupos típicos útiles para la función de lastre contienen por lo menos 8 átomos de carbono y preferiblemente al menos 14 átomos de carbono.

5 El término "grupo nucleófilo" como se utiliza aquí, se refiere a un átomo o grupo de átomos que tienen un par de electrones capaces de formar un enlace covalente. Los grupos de este tipo son algunas veces grupos ionizables que reaccionan como grupos aniónicos. El término "grupo nucleófilo oxidable" se refiere a aquel grupo nucleófilo que puede ser oxidado, causando de este modo una
10 reducción substancial de la velocidad de desplazamiento nucleófilo intramolecular relativa al grupo electrófilo. Generalmente, los grupos son menos nucleófilos en carácter al oxidarse o tienen una estructura que afecta de manera adversa la proximidad del centro nucleófilo con respecto al centro electrófilo.
15

El grupo nucleófilo puede contener un sólo centro nucleófilo, tal como el átomo de oxígeno en un grupo hidroxil, o puede contener más de un centro nucleófilo como en el caso de un grupo hidroxilamina en donde, bien el
20 átomo de nitrógeno o de oxígeno pueden ser el centro nucleófilo. Donde hay más de un centro nucleófilo presente en el grupo nucleófilo en los compuestos de desplazamiento nucleófilo de esta invención, el ataque nucleófilo y el
25 desplazamiento ocurre generalmente a través del centro ca



5 paz de formar la estructura de anillo más favorecida, por
eje.; si el átomo de oxígeno del grupo hidroxilamina for-
mara un anillo de 7 miembros y el átomo de nitrógeno for-
mara un anillo de 6 miembros, el centro nucleófilo activo
será, generalmente, el átomo de nitrógeno.

10 El término "grupo electrófilo" se refiere a un
átomo o grupo de átomos los cuales son capaces de aceptar
un par de electrones para formar un enlace covalente. Los
grupos electrófilos típicos son como se ha definido arriba
por E. El término "grupo de partición electrófilo" se
utiliza aquí para referirse a un grupo (-E-Q-) en donde
E y Q son como se ha definido más arriba. En las defini-
ciones de las fórmulas mencionadas se hace referencia a
los grupos divalentes. Se sobrentiende que el eslabona-
15 miento en dichos grupos divalentes se refiere a la cadena
de átomos más corta en los grupos respectivos entre los
enlaces covalentes mostrados en dicha fórmula.

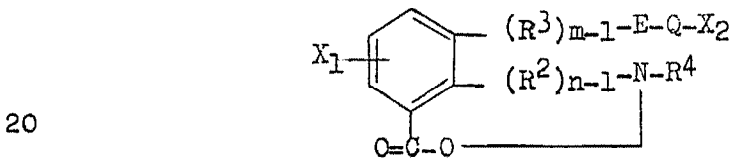
20 El término "no difusible" utilizado aquí tiene
el significado que comúnmente se aplica al término en fo-
tografía y denota aquellos materiales que para todos los
propósitos prácticos no migran o vagan a través de las
capas coloidales orgánicas de los elementos fotográficos
en un medio alcalino. El mismo significado se encuentra
unido al término "inmóvil".

25 El término "difusible", como se aplica a los



materiales de esta invención tiene el significado inverso y denota aquellos materiales que tienen la propiedad de difundirse de manera efectiva a través de las capas coloidales de los elementos fotográficos en un medio alcalino, en presencia de materiales "no difusibles". "Móvil" tiene el mismo significado.

En una modalidad altamente preferida de esta invención, los compuestos inmóviles de esta invención son 2,1-bencisoxazolonas enlazadas a una porción fotográficamente útil, tal como un colorante o un precursor de colorante. El colorante puede estar conectado a la porción bencisoxazolona a través de un grupo de partición electrófila o puede estar unido directamente a la porción bencisoxazolona siempre que el grupo de lastre esté unido a la porción bencisoxazolona a través de un grupo electrófilo de partición. Estos compuestos pueden estar representados por la fórmula:



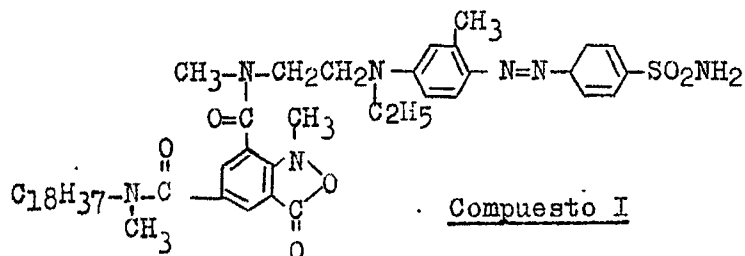
en donde X_1 , X_2 , E, Q y R^4 son como se ha definido arriba. R^2 y R^3 son grupos orgánicos divalentes con 1 o 2 átomos en el enlace divalente y n y m son 1. Q- X_2 es preferiblemente un colorante o precursor de colorante que incluyen



Los grupos de enlace necesarios para unir el colorante o precursor de colorante a Q o al anillo de benceno de dicha fórmula. E es de preferencia un grupo carbonilo; y Q es un grupo divalente con un átomo de nitrógeno enlazando E con X₂.

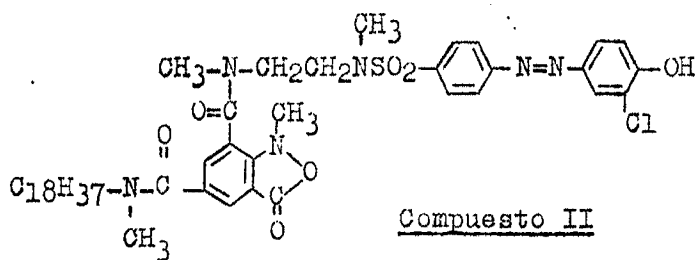
Los grupos inmóviles típicos de esta invención son mostrados abajo. El símbolo ϕ representa un grupo fenilo.

10



15

20



25



cionar con un revelador oxidado del haluro de plata para disminuir la velocidad de liberación del grupo fotográficamente útil; sin embargo, donde el compuesto permanece sin oxidar, el grupo fotográficamente útil se libera.

5 Los compuestos de esta invención pueden ser preparados, generalmente utilizando técnicas convencionales utilizadas en la química orgánica con una selección apropiada de materiales de partida. El grupo fotográficamente útil puede ser sintetizado por métodos conocidos en el arte,
10 con los enlaces y grupos adecuados para reaccionar con el resto del compuesto. Los ejemplos definen un procedimiento típico preferido en donde el cloruro ácido de un 2,1-bencisoxazolin-3-uno reacciona con un colorante que tiene un grupo amino, utilizando una reacción Schotten-Baumann, para producir compuestos de acuerdo con esta in
15 vención.

En ciertas modalidades preferidas, los compuestos de esta invención contienen una porción la cual es un material proveedor de colorante de la imagen. De modo pre
20 ferente, la porción proveedora de colorante de la imagen es un colorante preformado o un colorante capaz de cambiar de color (shifted). Los materiales colorantes de este tipo son bien conocidos en el arte e incluyen colorantes tales como colorantes azo, colorantes azometina (imina), coloran
25 tes antraquinona, colorantes alizarina, colorantes mero-



cianina, colorantes quinolina, colorantes cianina y similares. Los colorantes capaces de cambiar de color (shifted) incluyen aquellos cambiados hipsocrónica o batocrómicamente cuando son sometidos a un ambiente distinto, tal como a un cambio de pH, a una reacción con un material para dar origen a un complejo, tautomerización, reacciones para cambiar el pKa del compuesto, y a la remoción de un grupo tal como un grupo acilo hidrolizable conectado a un átomo del cromóforo como indicado en la patente norteamericana 3.260,597.

Los colorantes capaces de cambiar de color (shifted) son altamente preferidos, especialmente aquellos que contienen un grupo hidrolizable afectando la estructura de resonancia del cromóforo, debido a que los compuestos pueden ser incorporados directamente en una capa de emulsión de haluro de plata o aún en el lado de exposición de dicha capa, sin que se produzca una disminución substancial en la exposición de registro de luz.

Después de la exposición, el colorante puede ser cambiado al color adecuado tal como por ejemplo, por remoción hidrolítica de un grupo acilo para proveer el colorante de la imagen correspondiente.

En otra modalidad, los compuestos de esta invención contienen una molécula, la cual es un precursor de colorante de la imagen. Se sobrentiende que el término "pre-



cursor de colorante de la imagen" se refiere a aquellos compuestos capaces de sufrir reacciones, que se hallan en un sistema de imagen fotográfico para producir un colorante de la imagen, tal como acopladores cromógenos, o compuestos oxicrómicos.

5 Cuando los acopladores cromógenos se encuentran presentes en los compuestos de esta invención, el acoplador puede ser liberado en áreas en donde no ocurre el revelado y puede difundirse hacia una capa adyacente en la cual pueden reaccionar con un revelador cromógeno oxidado tal como una amina primaria aromática para dar origen a un colorante de la imagen. Generalmente, el acoplador y el revelador cromógeno son escogidos de tal manera que el producto de la reacción resulta inmóvil. Los acopladores cromógenos típicamente útiles incluyen los acopladores de pirazolona, pirazolotriazol, acopladores de cetometileno de cadena abierta y los fenólicos. En la patente norteamericana 3.620.747 se encuentran referencias adicionales a los acopladores adecuados.

10 15 20 25 El resto fotográficamente útil representado por $Q-X_2$ ó X_1 en la fórmula anterior puede ser un inhibidor del revelador del haluro de plata incluyendo triazoles y tetrazoles, tales como 5-mercapto-1-feniltretrazol, 5-metilbenzotriazol, 4,5-dicloroben-



zotriazol y similares, y también puede ser un agente de antivelado incluyendo azaindenos tales como un tetra-azaindeno y similares. Los compuestos que contienen inhibidores del revelador del haluro de plata liberables o agentes contra el velado pueden ser empleados generalmente en elementos fotográficos en asociación con capas de haluro de plata, en donde dicho compuesto puede incorporarse en cantidades tales como 10,76 a 1.076 mg/m², disuelto en un disolvente del acoplador tal como dietilauramida. Cuando estos compuestos se incorporan en elementos fotográficos en asociación con emulsiones de haluro de plata negativas, al revelar se producirá una distribución de imagen positiva de inhibidor o agente contra el velado. Por consiguiente, el revelado de la plata está inhibido o limitado en el extremo de baja posición como puede apreciarse en la curva H y D pero no en el hombro más completamente expuesto como puede apreciarse en la curva H y D. La inhibición del revelado de la zona no expuesta se consigue por tanto selectivamente. Cuando las emulsiones de haluro de plata tienen también liberadores de colorante asociados con ellas, de acuerdo con este invento, el efecto global del inhibidor o el agente contra el velado es liberar más colorante en las zonas no ex-



puestas, mejorando al máximo la densidad de colorante de imagen para la capa receptora de imagen sin aumentar la cantidad de colorante liberado en las regiones expuestas.

5 El resto fotográficamente útil representado por $Q-X_2$ ó X_1 puede ser también un acelerador del revelado del haluro de plata tal como alcohol bencílico, bromuro de bencil- α -picolinio y similares, un agente de velado incluyendo hidrazinas e hidrazidas
10 tales como acetilfenilhidrazinas y similares, o un revelador auxiliar tal como hidroquinona, 1-fenil-3-pirazolidona, un ácido ascórbico y similares. Cuando estos compuestos se emplean en elementos fotográficos en asociación con emulsiones de haluro de plata
15 que también tienen asociadas con ellas materiales proporcionadores de colorante de imagen de acuerdo con este invento, la densidad de colorante liberado de todos los colorantes en las regiones no expuestas sería algo reducida por revelado con velado. Si, sin
20 embargo, una capa estuvo no expuesta mientras las otras dos estuvieron expuestas a modo de imagen, la cantidad de acelerador de revelado o agente de velado que alcanza la capa no expuesta desde las otras dos capas sería menor en donde las capas estuvieron
25 expuestas. Por consiguiente, la densidad máxima de



la capa no expuesta aumentaría en función de la exposición de las otras dos capas. Esto mejora grandemente la saturación de colores únicos en una fotografía.

5 Los compuestos de esta invención que contienen porciones oxicrómicas pueden también ser utilizados de manera ventajosa en un sistema fotográfico ya que los mismos son, generalmente, materiales incoloros debido a la ausencia de un cromóforo colorante de la imagen. De este modo, estos compuestos pueden utilizarse directamente en la emulsión fotográfica o en el lado de exposición de dicha emulsión sin una absorción competitiva. Los compuestos de este tipo son aquellos compuestos que sufren oxidación cromogénica para formar el colorante de la imagen correspondiente. La oxidación puede llevarse a cabo por aeración, por incorporación de oxidantes del elemento fotográfico o unidades de película, o usando un oxidante durante el procesamiento. Los compuestos de este tipo han sido llamados en el arte compuestos leucos, por eje., compuestos incoloros. Los compuestos oxicrómicos típicamente útiles incluyen indoanilinas leuco, indofenoles leuco, antroquinonas leuco y similares. En ciertas modalidades preferidas, los compuestos de esta invención contienen porciones oxi-

10

15

20

25



crómicas como las descritas en la patente belga
792.598.

Los compuestos descritos aquí, tienen una
aplicación particular en los procesos de transferen-
5 cia por difusión donde resulta deseable tener una
entidad de colorante transferida a una capa adyacen-
te o a un elemento receptor. Sin embargo, tiene una
aplicación amplia para los procesos en los cuales se
desea liberar una distribución, en forma de imagen,
10 de un compuesto difusible fotográficamente útil. De
este modo, el grupo fotográficamente útil puede tam-
bién ser, por eje., un agente formador de complejo
de plata, un solvente de haluro de plata, un virador,
un agente fijador, un endurecedor, un agente antive-
15 lo, un agente velador, un acoplador, un sensibiliza-
dor, un desensibilizador, un agente revelador o un
agente oxidante. En otras palabras, X_1 y $Q-X_2$ en la
fórmula de arriba pueden representar cualquier por-
ción que, en combinación con un átomo de hidrógeno,
20 pueden formar un compuesto fotográficamente útil en
su partición.

Los compuestos de esta invención son parti-
cularmente útiles en los elementos y procesos foto-
gráficos para proveer una distribución, en forma de
25 imagen, de un compuesto fotográficamente útil. El ele-



mento fotográfico puede contener compuestos inmóviles en asociación con cualquier material fotográfico que produzca un producto de oxidación durante el revelado, el cual a su vez, es capaz de reaccionar con el grupo nucleófilo en dicho compuesto. En ciertas modalidades preferidas, en donde las emulsiones de haluro de plata son utilizadas como el medio para registrar una imagen, la emulsión puede ser negativa, para positivo directo o una emulsión reversible o similar, la cual es capaz de ser revelada para producir un revelador oxidado del haluro de plata. El agente revelador oxidado del haluro de plata puede reaccionar con el grupo nucleófilo para producir un producto de adición o similar, pero preferiblemente, el agente revelador de haluro de plata es escogido de tal manera que una simple reacción redox es llevada a efecto para disminuir substancialmente la velocidad de la liberación de la porción fotográficamente útil.

Pueden obtenerse sistemas en blanco y negro o monocolor empleando simplemente una sola emulsión de haluro de plata y los compuestos de esta invención, los cuales comprenden las porciones de colorante de la imagen requeridas para proveer el efecto de color neto deseado. Preferiblemente, los compues-



tos de esta invención son utilizados en sistemas
tricolores tal como por ejemplo, elementos fotográ-
ficos que tienen una capa conteniendo una emulsión
de haluro de plata sensible al rojo, con un compues-
5 to de desplazamiento nucleófilo intramolecular aso-
ciado, cuyo compuesto tiene una porción proveedora
de colorante de la imagen cian, una capa contenién-
do una emulsión de haluro de plata sensible al ver-
de, esta última con un compuesto de desplazamiento
10 nucleófilo intramolecular asociado a la misma, y cu-
yo compuesto tiene una porción proveedora de coloran-
te de la imagen magenta, y una capa conteniendo una
emulsión de haluro de plata sensible al azul, que
tiene asociado un compuesto de desplazamiento nucleó-
15 filo intramolecular, teniendo dicho compuesto una
porción proveedora de colorante de la imagen amari-
llo.

El elemento fotográfico puede estar dise-
ñado para proveer un registro de imagen bien en el
20 material proveedor de colorante de la imagen libera-
do y que se ha hecho difusible o en el colorante in-
móvil remanente en la localización inicial unido al
compuesto oxidado asociado con el material fotográfi-
co registrador respectivo o, en ciertos casos, pudie-
25 ran ser utilizados ambos registros de imágenes. El



colorante no difusible residual, pudiera proveer un registro de imagen que estará presente como una función del revelado del haluro de plata. El resto de la plata y del haluro de plata que queda después del
5 revelado puede ser removido, si se desea, para proveer mejores propiedades de color en el registro.

En ciertas modalidades preferidas, el elemento fotográfico es utilizado en una unidad de película de transferencia de imagen en donde, al ser
10 liberado, el material proveedor de colorante de la imagen se difunde hacia una capa receptora de imagen adyacente. Los compuestos de esta invención pueden ser usados en cualquier unidad de película de transferencia de imagen en donde bien los compuestos inicialmente móviles han sido utilizados, tales como
15 reveladores de colorante, o allí donde los compuestos iniciales inmóviles han sido usados, tal como los compuestos lastrados que liberan una porción cuando son sometidos a una reacción redox. Las unidades de
20 película de transferencia de imagen típicas han sido divulgadas en las patentes norteamericanas 2.543.181, 2.661.293, 2.774.668, 2.983.606, 3.227.550, 3.227.552, 3.309.201, 3.415.644, 3.415.645, 3.415.646, y 3.635.707, la patente canadiense 674.082 y las pa-
25 tentes belga 757.959 y 757.960. Sin embargo, las



emulsiones de haluro de plata adecuadas tendrán que ser utilizadas en cada unidad ya que, los presentes compuestos, rinden una imagen positiva en colorante difusible con un registro negativo y una emulsión
5 revelable.

En ciertas modalidades, los elementos fotográficos de esta invención son procesados en presencia de un agente revelador de haluro de plata, el cual es preferentemente un agente revelador con
10 un potencial redox, por lo cual habrá de sufrir oxidación cruzada con los compuestos inmóviles de esta invención. Entre los reveladores de haluro de plata típicamente útiles se incluyen los compuestos de hidroquinona, tal como, hidroquinona, 2,5-diclorohidroquinona, y 2-clorhidroquinona; compuestos de amino-
15 fenoles tal como 4-aminofenol. N-metilaminofenol, 3-metilo-4-aminofenol, y 3,5-dibromoaminofenol; compuestos catecoles tal como catecol, 4-ciclohexilcatecol, 3-metoxicatecol, y 4-(N-octadecilamino)-catecol; compuestos de fenilendiamina tal como N,N-die-
20 tilo-p-fenilendiamina, 3-metilo-N,N-dietilo-p-fenilendiamina, y 3-metoxi-N-etilo-N-etoxi-p-fenilendiamina; compuestos de 3-pirazolidona tal como 1-fenilo-3-pirazolidona, 1-fenilo-4, 4-dimetilo-3-pirazolidona,
25 4-hidroximetilo-4-metilo-1-fenilo-3-pirazolidona,



1-m-tolilo-3-pirazolidona, 1-p-tolilo-3-pirazolidona, 1-fenilo-4-metilo-3-pirazolidona, 1-fenilo-5-metilo-3-pirazolidona, 1-fenilo-4,4-bis-(hidroximetilo)-3-pirazolidona, 1,4-dimetilo-3-pirazolidona, 4-metilo-3-pirazolidona, 4,4-dimetilo-3-pirazolidona, 1-(3-clorofenilo)-4-metilo-3-pirazolidona, 1-(4-clorofenilo)-4-metilo-3-pirazolidona, 1-(3-clorofenilo)-3-pirazolidona, 1-(4-clorofenilo)-3-pirazolidona, 1-(4-tolilo-4-metilo)-3-pirazolidona, 1-(4-tolilo)-3-pirazolidona, 1-(3-tolilo)-3-pirazolidona, 1-(3-tolilo)-4,4-dimetilo-3-pirazolidona, 1-(2-trifluoroetil)-4,4-dimetilo-3-pirazolidona, y 5-metilo-3-pirazolidona.

También pueden ser empleados una pluralidad de agentes reveladores como los que se hallan divulgados en la patente norteamericana 3.039.869. Tales agentes reveladores pueden ser empleados en la composición de procesamiento líquida, o pueden estar contenidos, por lo menos en parte, en cualquier capa o capas del elemento fotográfico o unidad de película tal como las capas de emulsiones de haluro de plata, capas de material proveedor de colorantes de la imagen, intercapas, capa receptora de imágenes, etc.

En modalidades altamente preferidas de esta invención, el elemento, o las unidades fotográfi-



cas contienen un compuesto además de contener dichos
compuestos que es un agente antivelo o un restringen-
te del revelado que previenen, substancialmente, cual-
quier revelado posterior de una emulsión de haluro
5 de plata después de que ha ocurrido el revelado ini-
cial en forma de imagen. Generalmente, el compuesto
es uno que por lo menos habrá de prevenir el desarro-
llo de velo en una capa de haluro de plata durante
el tiempo necesario para liberar una cantidad subs-
10 tancial de un grupo fotográficamente útil desde el
compuesto no oxidado.

Los precursores de restringentes del reve-
lado, típicamente útiles, que pueden ser utilizados
para permitir el revelado inicial al tiempo que res-
15 tringen el revelado posterior han sido divulgados en
las patentes norteamericanas 3.260.597. Se pueden
utilizar también restringentes del revelado conven-
cionales en los elementos fotográficos o unidades de
película en las cuales ellos se hallan localizados
20 en la composición de procesamiento, en capas adyacen-
tes a las capas de emulsión de haluro de plata, en
el elemento receptor, en la hoja protectora, etc.,
en donde el contacto con la emulsión de haluro de pla-
ta es demorado hasta después de que el revelado del
25 registro de imagen inicial se ha efectuado.



En un elemento fotográfico de acuerdo con esta invención, cada capa de emulsión de haluro de plata conteniendo un material proveedor de colorante de la imagen, o teniendo el material proveedor de colorante de la imagen en una capa contigua, puede ser separada de las otras capas de emulsión de haluro de plata en la porción negativa de la unidad de película por otros materiales además de los que se han descrito arriba, incluyendo: gelatina, alginato de calcio, o cualquiera de aquellos materiales descritos en la patente norteamericana 3.384.483; materiales poliméricos tal como polivinilamidas como se divulga en la patente norteamericana 3.421.892, o cualquiera de los divulgados en la patente francesa 2.028.236 o en las patentes norteamericanas 2.992.104; 3.043.692; 3.044.873; 3.061.428; 3.069.263; 3.069.264; 3.121.011 y 3.427.158.

Generalmente hablando, a excepción de cuando se hace constar lo contrario, las capas de emulsiones de haluro de plata en esta invención comprenden haluro de plata fotosensible, dispersado en gelatina, y de cerca de 0,6 a 6 micrones de espesor. Los materiales proveedores de colorante de la imagen están dispersados en una solución acuosa polimérica ligadora permeable al alcalí, tal como gelatina, en



la misma capa que se encuentra la emulsión de haluro de plata, o como una capa separada de alrededor de 1 a 7 micrones de espesor. Las intercapas poliméricas permeables a soluciones alcalinas, por eje., las
5 de gelatina, tienen un espesor de alrededor de 1 a 5 micrones. Por supuesto, estos espesores son solamente aproximados y pueden ser modificados de acuerdo con el producto que se desea obtener. Además de gelatina, otros materiales hidrófilos que incluyen
10 tanto sustancias naturales tal como proteínas, derivados de celulosa, polisacáridos como el dextrán, y goma arábica; y sustancias poliméricas sintéticas como compuestos de polivinilo hidrosolubles como poli(vinilpirrolidona), y polímeros de acrilamida pueden ser usados.
15

Las capas de emulsión fotográfica y otras capas de un elemento fotográfico empleado en la práctica de esta invención pueden contener también, solos o en combinación con coloides hidrófilos permeables al agua, otros compuestos poliméricos sintéticos tal como compuestos de vinilo dispersados en forma de latex, y particularmente aquellos que incrementan la estabilidad dimensional de los materiales fotográficos. Los polímeros sintéticos adecuados incluyen los divulgados en las patentes norteamericanas
20
25



3.142.568, 3.193.386, 3.062.674, 3.220.844, 3.287.289
y 3.411.911. Los polímeros particularmente efectivos
son polímeros de acrilato de alquilo insolubles en
agua y los metacrilatos, ácido acrílico, acrilatos
5 de sulfoalquilo o metacrilatos, aquellos polímeros
que tienen puntos de reticulación que facilitan el
endurecimiento o curado, y aquellos polímeros que
tienen unidades recurrentes de sulfobetaina como se
describe en la patente canadiense 774.054.

10 Puede emplearse cualquier material como
capa receptora de la imagen en las unidades de pelí-
cula de esta invención siempre que se obtenga la de-
seada función insolubilizadora o de otra manera fi-
jando el colorante de la imagen. El material que se
15 escoja en particular, dependerá, por supuesto del co-
lorante de la imagen que habrá de ser insolubilizado
como se menciona anteriormente.

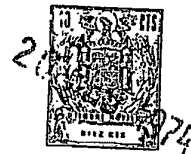
El uso de una capa para reducir el pH en
las unidades de película de la invención incremen-
20 tará la estabilidad de la imagen transferida. Gene-
ralmente, la capa reductora del pH efectuará una re-
ducción en el pH de la capa de la imagen de desde
cerca de 13 ó 14 a por lo menos 11 y preferiblemente
5-8 después de la imbibición. Por ejemplo, los áci-
25 dos poliméricos como se ha divulgado en las patentes



norteamericanas 3.362.819; 2.584.030, ó 2.548.575,
o la patente belga 603.747 pueden emplearse en la
capa reductora de pH. Tales ácidos poliméricos redu-
cen el pH de la unidad de película después del reve-
5 lado para concluir el mismo y reducir substancial-
mente la ulterior transferencia de colorante y de es-
te modo, estabilizar el colorante de la imagen. Tales
ácidos poliméricos comprende polímeros conteniendo
grupos ácidos, tales como grupos de ácidos carboxíli-
10 cos y sulfónicos, los cuales son capaces de formar
sales con metales alcalinos tal como con sodio o po-
tasio, o con bases orgánicas, particularmente con ba-
ses de amonio cuaternario como hidróxido de tetra-
metilamonio. Los polímeros pueden también contener
15 grupos potenciales de rendimiento ácido tal como an-
hídridos o lactonas u otros grupos que sean capaces
de reaccionar con las bases para capturar y retener
los mismos. Generalmente, los ácidos poliméricos más
útiles contienen grupos carboxilos, son insolubles
20 en agua en la forma de ácido libre y forman sales
hidrosolubles de sodio y/o potasio. Los ejemplos de
semejantes ácidos poliméricos incluyen derivados de
monoésteres de ácidos dibásicos de celulosa, los cua-
les contienen grupos carboxilos libres, e.g., ftala-
25 to ácido de acetato de celulosa, glutarato ácido de



acetato de celulosa, succinato ácido de acetato de
celulosa, succinato ácido de etilcelulosa, succina-
to ácido de acetato de celulosa, ftalato ácido de
acetato succinato de celulosa; éteres y ésteres de-
5 rivados de celulosa modificados con sulfoanhidridos,
e.g., con anhídrido orto-sulfobenzóico; ácido polies-
tireno-sulfónico; carboxi-metilcelulosa; ftalato
ácido de polivinilo; ftalato ácido de acetato de po-
livinilo; ácido poliacrílico, acetales de alcohol
10 polivinílico con aldehidos carboxy- o sulfo-subs-
tituidos, por eje., ácido carboxílico o ácido sul-
fónico de o-, m- o p-benzaldehído; ésteres parcia-
les de los copolímeros de etileno/anhídrido maléi-
co; ésteres parciales de los copolímeros de éter de
15 metilvinilo/anhídrido maléico; etc. Además, también
pueden ser utilizados los ácidos monoméricos sólí-
dos como ácidos palmítico, oxálico, sebácico, hidro-
cinámico, metanílico, paratoluenosulfónico y bence-
nosulfónico. Otros materiales apropiados se hallan
20 divulgados en las patentes norteamericanas 3.422.075
y 2.635.048. La capa que disminuye el pH tiene ge-
neralmente cerca de 0,00076 a cerca de 0,00381 cm.
de espesor y puede estar situada en la porción re-
ceptora de la unidad de película entre el soporte
25 y la capa receptora de imagen, o en la capa de cu-



bierta, o en cualquier lugar dentro de la unidad de película siempre que se obtenga la función deseada.

También se puede usar una capa reguladora o espaciadora sobre la capa que disminuye el pH para "regular" o controlar la reducción del pH de la unidad de película como una función de la velocidad a la cual el álcali se difunde a través de la capa inerte espaciadora. Estas capas reguladoras también pueden ser utilizadas efectivamente para aislar los restringentes del revelado en una capa adyacente a la capa receptora de imagen en donde los mismos serán liberados después que el álcali ataque la capa reguladora. Los ejemplos de dichas capas reguladoras incluyen gelatina, alcohol polivinílico o cualquiera de los que se divulgan en la patente norteamericana 3.455.686. La capa reguladora es también efectiva para igualar las diferentes velocidades de reacción sobre una amplia escala de temperaturas, por eje., la reducción prematura del pH se evita cuando se lleva a efecto la imbibición a temperaturas por encima de la temperatura ambiente, por eje., 35-37°C. La capa reguladora tiene generalmente un espesor de 0,000254 a 0,00178 cm. Se obtienen resultados especialmente buenos cuando la capa reguladora comprende un polímero hidrolizable o una mezcla



de los mismos, los cuales son lentamente hidroliza-
dos por la composición procesadora. Los ejemplos
de tales polímeros hidrolizables incluyen acetato
de polivinilo, poliamidas, ésteres de celulosa, etc.

5 La composición de procesamiento alcalina
empleada en esta invención puede ser soluciones acu-
sas convencionales de un material alcalino, como
por eje., hidróxido de sodio, carbonato de sodio o
una amina tal como una dietilamina, preferiblemente
10 de un pH superior a 12, y que preferiblemente contie-
ne un agente revelador como se describe anteriormen-
te. La solución también contiene preferiblemente,
un compuesto para aumentar la viscosidad, tal como
un polímero de alto peso molecular, por eje., un
15 éter soluble en agua, inerte a las soluciones alcali-
nas tal como hidroxietilcelulosa o sales de meta-
les álcalis de carboximetilcelulosa, tal como sodio-
carboximetilcelulosa. Se prefiere una concentración
de compuesto que aumenta la viscosidad desde 1 a
20 cerca de un 5% por peso de la solución de procesa-
miento, la cual impartirá a la misma una viscosidad
de cerca 100 cps. a cerca de 200.000 cps.

La composición procesadora alcalina tam-
bién puede contener un agente desensibilizador como
25 azul de metileno, compuestos heterocíclicos nitro-



substituidos, sales de 4,4'-bipiridinio, etc., para asegurar que el elemento fotosensible no sufrirá revelado adicional después que éste es removido de la cámara para su procesamiento.

5 Aún cuando la composición procesadora puede ser empleada en un receptáculo rompible, como se ha descrito previamente, para facilitar convenientemente la introducción de la composición procesadora dentro de la unidad de película, también se pueden utilizar otros medios para descargar la composición procesadora dentro de la unidad de película. Por ejemplo, la composición de procesamiento puede ser inyectada por medios comunicadores similares a jeringas hipodérmicas, unidas bien a una cámara o a un cartucho de cámara como se divulga en la patente norteamericana 3.352.674.

En ciertas modalidades de nuestra invención, y especialmente con unidades de película de formato integral, se puede usar un agente opacador en la composición procesadora de nuestra invención. Los ejemplos de agentes opacadores incluyen negro de humo, sulfato de bario, óxido de zinc, estearato de bario, escamas de plata, silicatos, alúmina, óxido de zirconio, acetil acetato de zirconio, sulfato de sodio y zirconio, caolín, mica, dióxido de titanio,



20 FEB. 1974

colorantes orgánicos como las nigrosinas, o mezclas de los mismos en cantidades que varían ampliamente dependiendo del grado de opacidad que se desee. En general, la concentración de agente opacador, debe-
5 rá ser suficiente para prevenir la ulterior exposición de la emulsión o emulsiones de haluro de plata de la unidad de película por la radiación actínica del ambiente a través de la capa de la composición procesadora, bien por exposición directa a
10 través de un soporte o por la luz que penetra por el borde del elemento. Por ejemplo, el negro de humo o el dióxido de titanio proveerán generalmente suficiente opacidad cuando se encuentran presentes en la solución procesadora en una cantidad de desde
15 un 5 a un 40% por peso. Después que la solución procesadora y el agente opacante han sido distribuidos dentro de la unidad de película, el procesado puede llevarse a cabo fuera de la cámara, en presencia de la radiación actínica en vista de que la emulsión
20 o emulsiones de haluro de plata del laminado están adecuadamente protegidas de la radiación incidente, en una superficie principal por la composición procesadora opaca, y en el resto de la superficie principal, por la capa opaca permeable a la solución al-
25 calina. En ciertas realizaciones los precursores de



colorante o colorantes indicadores lastrados pueden incorporarse en una capa sobre el lado de exposición de las capas fotosensibles; el colorante indicador es preferiblemente transparente durante la
5 exposición y llega a ser opaco cuando se pone en contacto con la composición de tratamiento. También pueden usarse cintas adhesivas opacas para evitar que la radiación actínica incidente penetre en la emulsión de haluro de plata por los bordes.

10 Cuando el dióxido de titanio u otros pigmentos blancos son utilizados como agentes opacadores, puede también ser deseable el uso, en relación cooperativa con los mismos, de un colorante opacador sensible al pH tal como un colorante de ftalei-
15 na. Tales colorantes son fotoabsorbentes o son colorados al pH al cual se efectúa la formación de la imagen o incoloros o que no absorben la luz a un pH más bajo. Otros detalles concernientes a estos colorantes opacadores se encuentran descritos
20 en la patente francesa 2.026.927.

La capa reflectora de luz, substancialmente opaca, permeable a la solución alcalina en las unidades de película receptoras negativas integrales de nuestra invención pueden generalmente comprender
25 cualquier opacador dispersado en un ligador, siem-



pre que el mismo tenga las propiedades deseadas. Las capas particularmente deseables son aquellas capas reflectoras de luz blanca, ya que las mismas serán un fondo estéticamente agradable sobre la

5 cual podrá observarse una imagen de colorante transferida y poseerá además las características ópticas deseadas para la reflexión de la radiación incidente. Los agentes opacadores apropiados incluyen el

10 dióxido de titanio, sulfato de bario, óxido de zinc, estearato de bario, escamas de plata, silicatos, alumina, óxido de zirconio, acetil acetato de zirconio, sulfato de sodio y zircono, caolín, mica, o mezclas de los mismos en diversas y amplias cantidades dependiendo del grado de opacidad deseado.

15 Los agentes opacadores pueden estar dispersados en cualquier ligador tal como una matriz polimérica permeable a la solución alcalina, por ejemplo, gelatina o alcohol polivinílico. Agentes abrillantadores, tales como los estilbenos, cumarinas, tria-

20 zinas y los oxazoles también pueden ser añadidos a la capa reflectora de luz si se desea. Cuando se estima conveniente aumentar la capacidad opacadora de la capa reflectora de luz, agentes opacadores de color oscuro pueden ser añadidos a la misma, por

25 eje., negro de humo, colorantes de nigrosinas, etc.



Otra técnica que puede emplearse para aumentar la capacidad opacadora de la capa reflectora de luz es por medio del empleo de una capa opaca separada colocada debajo, por eje., negro de humo, colorantes de nigrosinas, etc., dispersados en una matriz polimérica permeable a la solución alcalina tal como por ejemplo, gelatina, o alcohol polivinílico. Una capa opaca de este tipo puede generalmente presentar una densidad de por lo menos 4 y preferiblemente mayor de 7 y será substancialmente opaca a la radiación actínica. La capa opaca puede también estar en combinación con una capa removedora de revelador si una de estas capas se encuentra presente. Las capas opacas y las reflectoras de luz tienen generalmente un espesor de 0,00254 a 0,01524 cm., aunque ellas pueden variar, dependiendo del agente opacador empleado, el grado de opacidad deseado, etc.

Los soportes de los elementos de película de esta invención pueden ser de cualquier material siempre que dicho material no tenga efectos nocivos sobre las propiedades fotográficas de las capas colocadas sobre los mismos y sea, además, substancialmente estable en sus dimensiones. Los soportes típicamente adecuados y útiles incluyen los hechos de película de nitrato de celulosa, película de aceta-



to de celulosa, película de poli(acetal de vinilo),
película de poliestireno, poli(etilentereftalato),
películas de policarbonato, poli-a-olefinas tal co-
mo película de polietileno y polipropileno, y pelí-
5 culas relacionadas o materiales resinosos, tanto
como el vidrio. En aquellas modalidades donde el
soporte es transparente, éste tiene usualmente un
espesor de cerca de 0,00508 a 0,01524 cm. y puede
contener un material que absorbe los rayos ultravio-
10 leta si se desea.

El soporte de los ensamblados de pelícu-
la receptora negativa integral y la hoja de cubier-
ta usada con los ensamblados de la presente inven-
ción puede ser cualquiera de los materiales para el
15 soporte, mencionados anteriormente. Si se desea, se
puede usar un material que absorbe la radiación ul-
travioleta tanto en el soporte como en la hoja de
cubierta.

Las sustancias fotosensibles usadas en
20 esta invención son preferiblemente composiciones de
haluro de plata que pueden comprender cloruro de pla-
ta, bromuro de plata, bromioduro de plata, cloriodo-
bromuro de plata y similares, o mezclas de los
mismos. Las emulsiones pueden ser de grano grueso
25 o de grano fino y pueden ser preparadas por cualquie-



ra de los bien conocidos procedimientos, por eje., emulsiones de un solo chorro, de doble chorro, tal como las emulsiones de Lippmann, emulsiones amonia-
cales, emulsiones maduras con tiocianato o tioé-
5 ter, tal como las emulsiones que se describen en las patentes norteamericanas 2.222.264; 3.320.069 y 3.271.157. Pueden ser utilizadas las emulsiones de imagen superficial o de imagen interna como aquellas descritas en las patentes norteamericanas 2.592.250;
10 3.206.313 y 3.447.927. Las emulsiones pueden ser emulsiones de grano regular tales como las del tipo descrito en Klein y Moisar, J. Phot. Sci., vol. 12, No. 5, Sept./Oct., 1964, pags. 242-251. Si se desea, se pueden usar mezclas de emulsiones de ima-
15 gen de superficie y de imagen interna como se describe en Luckey et al, patente norteamericana 2.996.382.

Se pueden utilizar emulsiones de tipo negativo o de tipo de positivo directo tal como aque-
20 llas que se han descrito en las patentes norteamericanas 2.184.013, 2.541.472, 3.367.778, 3.501.307, 2.563.785, 2.456.953, y 2.861.885 y la patente británica 723.019.

Aún en otra modalidad, los compuestos nu-
25 cleófilos de desplazamiento intramolecular pueden



aplicarse en una capa en un ligador permeable al álcali sobre un soporte para proveer aquello que se ha referido como un elemento receptor. El elemento receptor puede ser procesado poniéndolo en

5 contacto de interfase con un elemento fotográfico de haluro de plata en presencia de una solución alcalina y de un revelador de haluro de plata. En aquellas áreas en que el revelador oxidado se difunde hacia la capa receptora, el compuesto de desplazamiento nucleófilo habrá de oxidarse, y si el

10 mismo contiene una porción de colorante, proveerá un registro de colorante de la imagen que es permanente en las áreas correspondiente al revelado del haluro de plata. El resto del colorante puede ser

15 removido del elemento, por ejemplo, por medio de un lavado, después del desplazamiento nucleófilo intramolecular. Se puede obtener una imagen en blanco y negro con una selección adecuada de las porciones proveedoras de colorantes de la imagen. Además,

20 si el compuesto nucleófilo contiene un agente curtidor que se usa como la porción fotográficamente útil, es posible obtener registro de imagen curtida en áreas en que el revelado del haluro de plata no se produce, por eje., el registro de una imagen

25 positiva usando una emulsión negativa.

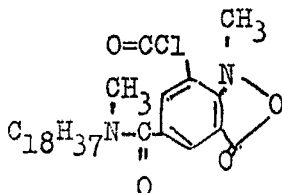
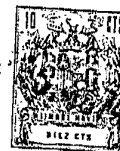


En esta aplicación, ciertos grupos son identificados en relación a la tabla periódica. La tabla de referencia se halla en las pags. 400-1 del Handbook of Chemistry and Physics, Ed. 39, Chemical Rubber Publishing Co.

Los elementos fotográficos, como se han descrito anteriormente, comprenden generalmente por lo menos una capa conteniendo un material fotográfico registrador, tal como haluro de plata, el cual tiene asociado un compuesto inmóvil. El término "asociado" es un término del arte en la industria fotográfica y se refiere, generalmente, a dicho compuesto inmóvil en una relación alcalino-permeable con dicho material de registro fotográfico. Los materiales respectivos pueden ser aplicados en las mismas capas o en capas separadas, siempre que estén efectivamente asociados y aislados para proveer las reacciones deseadas antes de que una cantidad substancial de productos de reacción intermedia se difundan dentro de las capas registradoras fotográficas adyacentes.

La invención puede ser ilustrada con más detalles con los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1-A: Preparación de 7-cloroformilo-1-metilo-2,1-benzisoxazolina-3-uno-5-N-metilocatadecilcarboxamida--(1A)



5

a) ácido 2-nitrotrimésico (1^B)

A una solución de 40,0 g. (1 mole) de hidróxido de sodio en 1000 ml. de agua se añaden 64 g. (0,33 moles) de una mezcla de ácidos nitro-3,5-dimetilbenzoicos (Chem. Ber. 34, 27, 1901). La solución amarilla se lleva a ebullición agregándose 220 g. de permanganato de potasio en porciones, tan rápidamente como el color púrpura es descargado. Después de haber añadido el permanganato, la reacción es llevada a reflujo por 30 minutos adicionales y es entonces enfriada a la temperatura ambiente. El dióxido de manganeso precipitado se remueve por filtración de succión a través de una almohadilla de celita. El filtrado verde oscuro se acidifica con ácido clorhídrico concentrado (200 ml). La solución acuosa es entonces extractada continuamente con éter durante la noche. La evaporación de los extractos de éter seco rinden 30 g. de ácido 2-nitrotrimésico amarillo pálido, M.P. 290°C dec.

25

b) 5,7-dicarboxi-2,1-benzisoxazolina-3-



uno (1^C)

Una solución de 2,0 g. de 1^C en 5 ml. de 1:1 etanol : agua, 2^M en ácido sulfúrico, es electrolizada a un potencial controlado (E 1/2 vs. SCE, 5 -0,07 volt) usando un electrodo que trabaja con mercurio. Después de la electrólisis, la solución amarilla es concentrada bajo presión reducida hasta que la mayor parte del etanol ha sido removido. El precipitado que se ha formado es recogido y lavado con 10 agua fría. El rendimiento de 1^C es 1,0 g. El material sin purificar que se ha tornado amarillo mientras tanto, es usado directamente en el próximo paso.

15 c) 1-metilo-5,7-dicarboxi-2,1-benzisoxazolina-3-uno (1^D)

El material sin purificar 1^C es disuelto en un ligero exceso de solución acuosa de carbonato de sodio y es tratado con un 10% de exceso de dimetilsulfato. La reacción es calentada en un baño de 20 vapor bajo nitrógeno con un movimiento arremolinado hasta que la solución se hace homogénea. La mezcla de reacción caliente es acidificada inmediatamente con ácido sulfúrico concentrado dejándose entonces enfriar. El precipitado que se forma al 25 enfriarse es recogido, secado y utilizado directamen-



te en el siguiente paso. El espectro de masa; m/e
237 (m^+).

d) 7-carboxi-1-metilo-2,1-benzisoxazoli-
na-3-uno-5-N-metiloctadecilcarboxamida
(1^E)

5 El producto mencionado arriba es mezclado
en un exceso de cloruro de tionilo puro, y hervido
bajo reflujo por un período de 2 horas. Durante es-
te tiempo todo el sólido pasa adentro de la solución,
dando por resultado una mezcla de reacción de color
10 amarillo claro. El exceso de cloruro de tionilo se
remueve bajo presión reducida, dejando 5,7-bis-(clo-
roformilo)-1-metilo-2,1-benzisoxazolina-3-uno (1^E)
como un aceite amarillo que se solidifica.

El cloruro bis-ácido (1^E) es inmediatamen-
15 te disuelto en tetrahidrofurano y tratado con 4 equi-
valentes de N-metiloctadecilamina disueltos en tetra-
hidrofurano. La reacción es agitada bajo nitrógeno
a la temperatura de la habitación por 15 minutos.
El precipitado hidrocioruro de N-metiloctadecilami-
20 na se remueve por filtración y el filtrado de tetra-
hidrofurano es concentrado bajo presión reducida,
dando el bis-amida 1-metilo-2,1-benzisoxazolina-3-
uno-5,7-bis(N-metiloctadecilcarboxamida) (1^F) el
cual es usado directamente.

25 Un 10% de una solución de 1^F en etanol ca-



liente se trata con un volumen igual de una solución acuosa de hidróxido de potasio al 20% bajo una buena atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción amarilla es agitada bajo nitrógeno por 15 minutos
5 y se acidifica con ácido clorhídrico concentrado. El precipitado blanco es recogido y lavado bien con agua. El sólido blanco es tratado con tetrahidrofurano y el hidrocloreuro de N-metilooctadecilamina insoluble se remueve por filtración. El filtrado de
10 tetrahidrofurano es secado sobre sulfato de calcio anhidro y luego es concentrado bajo presión reducida. El residuo sólidos es recristalizado del éter de petróleo y etanol para dar el ácido-amida I^G como un sólido blanco, M.P. 135-136°C.; espectro de
15 masa; m/e 502 (m⁺).

e) 7-cloroformilo-1-metilo-2,1-benzisoxazolína-3-uno-5-N-metilooctadecilcarboxamida (1^A)

Una solución de ácido-amida I^G en exceso de cloruro de tionilo puro se hierve bajo reflujo
20 por un período de 2 horas. El exceso de cloruro de tionilo se remueve bajo presión reducida, dejando el cloruro ácido (1^A) deseado, como un sólido amarillo.

Ejemplo 1-B: Preparación del Compuesto I

25 Paso No. 1: Una solución de 1,72 g. (0,01



mole) de p-aminobencenosulfonamida en 10 ml. de HCl acuoso 3^N (0,03 mole) es enfriada en un baño helado. Se forma un precipitado. Una solución de 0,7 g. (0,01 mole +) de nitrito de sodio en 5 ml. de agua previamente enfriada con hielo es añadida entonces lentamente y con agitación. Todo el precipitado se disuelve para formar una solución de color amarillo muy pálido. La mezcla se deja en hielo por cerca de 10 minutos. Entonces, una solución enfriada de 1,92 g. (0,01 mole) de N-tilo-N-(2-metilaminoetilo)-m-toluidina en 1 ml. de ácido acético es añadida lentamente con agitación. Después de que la solución anterior ha sido añadida, la mezcla de color oscuro es agitada en hielo por algunos minutos. Un exceso de bicarbonato de sodio es entonces añadido lentamente a la reacción y el sólido anaranjado es recogido y lavado con agua. El producto sin purificar es separado en fracciones de movimiento rápido y lento por medio de una columna cromatográfica, utilizando sílice gelatinosa. La fracción de movimiento lento es recogida y utilizada en el Paso 2.

Paso 2: El compuesto de cloruro ácido del Ejemplo 1-A (0,78 g., 0,00149 mole) es disuelto en 75 ml. de tetrahidrofurano añadiéndose 0,55 g.

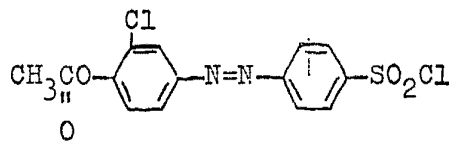


(0,00149 mole) del colorante azo purificado del Paso 1 y 0,38 g. (0,003 mole) de N,N-diisopropiletilamina. La mezcla es sometida a agitación por 3 horas a la temperatura de la habitación. Al finalizar este tiempo, se obtiene una solución de color anaranjado claro. La solución se concentra hasta llevarla a un pequeño volumen. El concentrado es aplicado a una columna de sílice gelatinosa y removido con acetonitrilo para dar un rendimiento de 1,0 g. de Compuesto I de color anaranjado.

Ejemplo 2: Preparación del Compuesto II

Paso 1: Se hace reaccionar Compuesto 2-A y N,N'-dimetiletildiamina en la misma manera como se describe en el Paso 1, del Ejemplo 4.

El compuesto 2-A es como sigue:



Paso 2: A una mezcla de 1,18 g. (0,00284 mole) del colorante amarillo.HCl del Paso 1 en 75 ml. de tetrahidrofurano se añade 0,588 g. (0,00568 mole) de carbonato de sodio anhidro seguido de cerca de 5 ml. de agua. La mezcla es agitada por unos minutos hasta que todo el material ha sido disuelto,



afiadiéndose, gota a gota, 1,47 g. (0,00284 mole)
del cloruro ácido 1^A del Ejemplo 1-A en 50 ml. de
tetrahidrofurano. Después de esta adición, la reac-
ción es agitada por 30 minutos a la temperatura de
5 la habitación y entonces, se hace pasar cloruro de
hidrógeno anhidro hasta que la mezcla se acidifica.
La solución se decanta para separar ciertas sales
insolubles y es concentrada en un evaporador girato-
rio. Al removerse con una mezcla 1:1 de acetona y
10 acetato de etilo, se recoge y concentra una banda
amarilla. El rendimiento de Compuesto II es de 1,5 g.

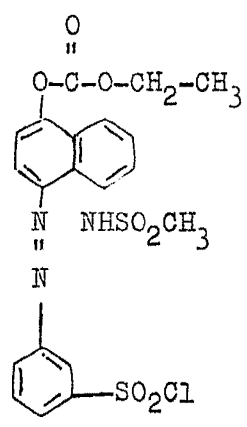
Ejemplo 3: Preparación del Compuesto III

Paso 1: Una solución de 9,64 g. (0,02 mo-
le) de Compuesto 3-A en 75 ml. de tetrahidrofurano
15 se mezcla con 5,04 g. (0,05 mole) de N,N-dimetil-1,3-
propanediamina y 7,74 g. (0,06 mole) de diisopropi-
laminoetilamina. Se produce una ligera exotermia,
que produce una solución color magenta y un precipi-
tado gomoso. La mezcla es calentada en un baño de
20 aceite por una hora, es enfriada y después filtrada.
El residuo es lavado con tetrahidrofurano. Los pro-
ductos del lavado y del filtrado son combinados y
concentrados en forma de un sirope púrpura.

El Compuesto 3-A es como sigue:



5



10 El Compuesto 3A, cloruro de 3-(4-hidroxi-8-metilsul-
 fonamidonaftilazo)bencenesulfonilo, puede preparar-
 se en la forma siguiente. El producto de reacción
 5-amino-1-naftol más cloruro de metanosulfonilo se
 disuelven en álcali y se precipita con un ácido. El
 15 5-metilsulfonamido-1-naftolresultante es acoplado
 con ácido metanílico diazotizado. El producto de la
 reacción de acoplamiento es tratado con cloroforma-
 to de etilo para bloquear el grupo hidroxilo libre
 y entonces es hecho reaccionar con una mezcla de clo-
 20 ruro de tionilo y dimetilformamida para la obtención
 del Compuesto 3A deseado.

Paso 2: El sirope del Paso 1 es calentado
 suavemente a reflujo por espacio de 1 hora con 15
 g. de cloroformato de etilo y 125 ml. de tetrahidro-
 25 furano. Entonces se añaden 5,2 g. (0,04 mole) de



N,N-diisopropiletilamina y la mezcla es refluida suavemente por espacio de una hora más. La mezcla de reacción es concentrada en forma de sirope y cromatografiada en una columna de sílice gelatinosa, utilizando acetona para remover material de la primera fracción los cuales cristalizan.

Paso 3: El producto del Paso 2 (1,50 g.) y 1,50 g. de hidróxido de potasio en grano se refluyen por espacio de 2 horas en una mezcla de 60 ml. de metanol y 15 ml de agua. Una cantidad adicional de 4,5 g. de hidróxido de potasio es añadida y el reflujo suave se continúa por espacio de 2 horas. Al término de las 2 horas, el metanol es destilado, el residuo es diluido a 100 ml. con agua y una cantidad adicional de 4,0 g. de hidróxido de potasio es añadida para hacer una solución de cerca de un 10%. La mezcla es calentada por una noche en un baño de aceite a reflujo. Después del enfriamiento, la mezcla de reacción es acidificada lentamente con HCl concentrado seguido de 5% de HCl hasta que la solución magenta se vuelve color naranja, dando un precipitado de finas agujas anaranjadas. A los 30 minutos, los cristales son recogidos y secados, rindiendo 1,15 g. del producto.

Paso 4: A una mezcla de 0,990 g. (0,00187)



del producto del Paso 3 en 50 ml. de tetrahidrofurano, se añade 0,396 g. (0,00324 mole) de carbonato de sodio anhidro, seguido de cerca de 2 ml. de agua. Cuando todo el material se ha disuelto, se añade, 5 gota a gota, una solución de 0,974 g. (0,00787 mole) del cloruro ácido 1A del Ejemplo 1-A en 35 ml. de tetrahidrofurano. Después de una agitación por espacio de 30 minutos a la temperatura de la habitación, la mezcla se acidifica con cloruro de hidrógeno anhidro. La solución es concentrada en un 10 evaporador giratorio y el residuo es disuelto en diclorometano. La solución es cromatografiada en una columna de sílice gelatinosa. El producto removido es el Compuesto III.

15 Ejemplo IV: Preparación del Compuesto IV

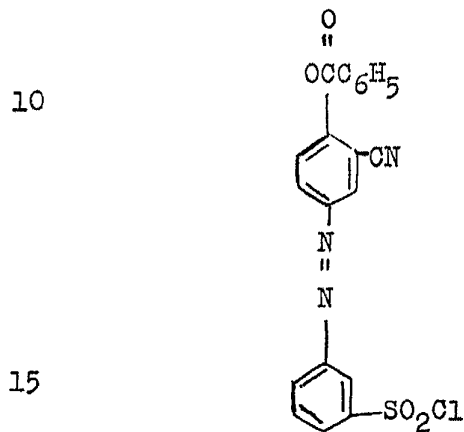
Paso 1: A una solución agitada a la temperatura de la habitación, de 39,0 g. (0,44 mole) de N,N'-dimetiletildiamina y 5,68 g. (0,044 mole) de N,N-diisopropiletildiamina en tetrahidrofurano se 20 añaden 17,8 g. (0,0417 mole) de Compuesto 4-A, en partes, por espacio de 5 minutos. Después de una agitación por espacio de 30 minutos a la temperatura de la habitación, la mezcla se filtra y el filtrado es concentrado en forma de sirope. El sirope 25 es triturado en tres porciones de 250 ml. de una



mezcla de 5:1 de éter y ligroina (P.E. 35-55°C.).

El sirope residual se trata con 500 ml. de una solución acuosa al 2% de HCl para rendir un producto cristalino amarillo el cual es enfriado a 0°C. con
5 agitación; es filtrado y secado. El rendimiento de producto es 13,3 g.

El Compuesto 4-A es:



Paso 2: El producto del Paso 1 se hace reaccionar con el cloruro ácido 1^G del Ejemplo 1-A en la misma forma del Paso 2 del Ejemplo 2.

20 Paso 3: A una solución de 1,0 g. (0,0012 mole) del producto del Paso 2 en 50 ml. de acetona, se añade 0,5 g. de piridina seguido de 0,17 g. (0,0012 mole) de cloruro de benzoilo. La mezcla se agita por espacio de 30 minutos y se concentra bajo
25 presión reducida. El residuo es disuelto en dicloro-

20 FEB. 

metano, se aplica a una columna de sílice gelatinosa y se remueve con una mezcla de 25:75 de acetato de etilo y diclorometano. El rendimiento es 1,0 g. de Compuesto IV.

5 Ejemplo 5: Preparación del Compuesto V

Paso 1: El Compuesto 3-A se hace reaccionar con N,N'-dimetiletilendiamina de acuerdo con el procedimiento del Paso 1 del Ejemplo 4.

10 Paso 2: El producto del Paso 1 mencionado arriba se hace reaccionar con el producto de cloruro ácido del Ejemplo 1-A en la manera del Paso 2 en el Ejemplo 2.

15 Paso 3: A una solución de 1,23 g. (0,00127 mole) del producto del Paso 2 se añade 0,5 g. de piridina seguido de 0,178 g. (0,00127 mole) de cloruro de benzoilo. La mezcla es agitada por espacio de 30 minutos y concentrada bajo presión reducida. El residuo es disuelto en diclorometano, aplicado a una columna de sílice gelatinosa y removido con una mezcla de acetato de etilo 25:75 y diclorometano. El
20 rendimiento de Compuesto V es 0,92 g.

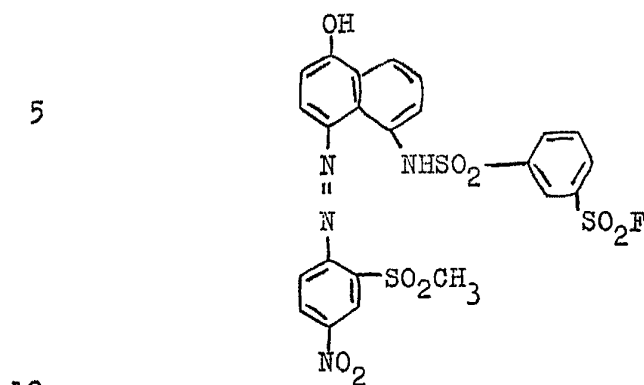
Ejemplo 6: Preparación del Compuesto VI

Paso 1: El compuesto 6-A se hace reaccionar con N,N'-dimetiletilendiamina como se describe
25 en el Paso 1 del Ejemplo 4, seguido por los pasos



2, 3 y 4 del Ejemplo 4.

El Compuesto 6-A es como sigue:



El Compuesto 6-A, fluoruro de 3-5-hidroxi-8-(2-me-
tilsulfonilo-4-nitrofenilazo)naftilsulfamilo**7**bence-
nosulfonilo, es preparado acoplando 2-metilsulfoni-
lo-4-nitroanilina diazotizada con 5-(3-fluorosulfo-
15 nilfenilsulfonamido)-1-naftol, preparado haciendo
reaccionar 5-amino-1-naftol con fluoruro de 3-clo-
rosulfonilbencenosulfonilo.

Ejemplo 7:

Se prepara un elemento fotográfico apli-
20 cando, sobre un soporte de acetato de celulosa, una
capa conteniendo una emulsión negativa gelatinosa
de haluro de plata (bromuro 0,8 micrones) a 1698,87
mg. de plata/M² y 1967,80 mg. de gelatina/M², 1-fe-
nilo-3-pirazolidona a 161,30/M², Compuesto I a
25 537,65 mg./M² disueltos en dietil lauramida a 537,65



mg./M².

El elemento fotográfico es expuesto a un objeto de prueba de densidad graduada y se procesa a la temperatura de la habitación con una solución acuosa con un contenido de 70 g./l. de hidróxido de potasio, 40 g./l. de bromuro de potasio, 30 g./l. de hidroxietilcelulosa y agua para hacer 1 litro, mientras se halla en contacto con el insolubilizador. Al separarse el elemento fotográfico negativo del receptor insolubilizador, se obtiene en el receptor, una bien definida imagen positiva de colorante amarillo.

Ejemplo 8:

El procedimiento del Ejemplo 7 es repetido, excepto que se usan 50 mg. del Compuesto II en la preparación del elemento fotográfico en lugar de utilizar el Compuesto I. Además, se incorporan 75,17 mg./M² de 5-(2-ciano-etiltio)-1-feniltetrazol disueltos en fosfato de tricresilo a 225,91 mg./M², dentro de la capa de emulsión. Una bien definida imagen de colorante positiva se obtiene en la hoja receptora.

Ejemplo 9:

El procedimiento del Ejemplo 8 se repite, con excepción de que el Compuesto II es reemplazado



con 408,61 mg./M² de Compuesto III disuelto en
408,61 mg./M² de dietil lauramida. A la separación
de la hoja receptora del elemento fotográfico nega-
tivo, se obtiene una bien definida imagen de colo-
5 rante magenta en el receptor.

Ejemplo 10:

Se prepara un elemento fotográfico de la
siguiente manera:

- 1) un soporte de película transparente;
- 10 2) una capa conteniendo una emulsión negati-
va de haluro de plata sensible al rojo a
1698,87 mg. de plata/M² (0,4 micrón AgBr),
gelatina a 1967,79 mg./M², Compuesto III
a 408,61 mg./M² disuelto en dietil laura-
15 mida a 408,61 mg./M², 1-fenilo-3-pirazoli-
dona a 161,30 mg./M², y 5-(2-cianoetiltio)-
1-feniltetrazol a 75,17 mg./M² disuelto
en fosfato de tricresilo a 225,91 mg./M²;
- 20 3) una capa conteniendo gelatina a 1612,95
mg./M², 2,5-di-sec-dodecil hidroquinona
a 751,71 mg./M² disuelto en dietil laura-
mida a 301,18 mg./M² y un filtro de colo-
rante amarillo a 1075,30 mg./M²;
- 25 4) una capa conteniendo una emulsión negati-
va de haluro de plata sensible al azul a



1698,87 mg./M² (0,4 micrón de AgBr), gelatina a 1967,80 mg./M², Compuesto II a 537,65 mg./M² disuelto en dietil lauramida a 537,65 mg./M², 1-fenilo-3-pirazolidona a 161,30 mg./M², y 5-(2-cianoetilico)-1-feniltetrazol a 75,17 mg./M² disuelto en fosfato de tricresilo a 225,91 mg./M² ;

5) una capa conteniendo gelatina a 881,76 mg./M².

10 El elemento fotográfico negativo se expone a un objeto de prueba multicolor de densidad graduada y se procesa como se describe en el Ejemplo 7. Al separarse el elemento fotográfico negativo de la hoja receptora, se obtienen, en el elemento fotográfico, registros de imágenes bien definidos que

15 exhiben separación de colores.

Ejemplo 11:

Se prepara un elemento fotográfico multicolor revistiendo un soporte de película fotográfico con las siguientes capas en el orden dado a partir de la superficie del soporte:

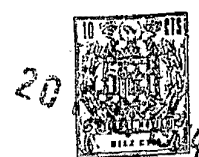
20

1) una capa conteniendo una emulsión negativa de haluro de plata sensible al rojo (promedio de tamaño de grano de AgBr 1,2

25 /M) a 1612,95 mg. de plata/M², gelatina a



- 1828,01 mg./M², Compuesto VI a 645,18 mg./M² disuelto en dietil lauramida a 322,60 mg./M², 1-fenilo-3-pirazolidona a 161,30 mg./M² y 5-(2-cianoetiltio)-feniltetrazol a 128,03 mg./M² disuelto en fosfato de tricresilo a 384,09 mg./M²;
- 5
- 2) una capa conteniendo gelatina a 751,71 mg./M² y 2,5-di-sec-dodecil hidroquinona a 751,71 mg./M² disuelto en dietil lauramida a 247,42 mg./M²;
- 10
- 3) una capa conteniendo una emulsión negativa de haluro de plata sensible al verde (tamaño promedio de grano de AgBr 1,2 μ) a 1612,95 mg./M², gelatina a 1828,01 mg./M², Compuesto V a 483,89 mg./M² disuelto en dietil lauramida a 247,42 mg./M², 1-fenilo-3-pirazolidona a 161,30 mg./M², y 5-(2-cianoetiltio)-1-feniltetrazol a 128,03 mg./M² disuelto en fosfato de tricresilo a 677,44 mg./M²;
- 15
- 20
- 4) una capa conteniendo gelatina a 751,71 mg./M², 2,5-di-sec-dodecil hidroquinona a 751,71 mg./M² disuelta en dietil lauramida a 247,42 mg./M², y plata Carey Lea a 182,70 mg./M²;
- 25



- 5) una capa conteniendo una emulsi3n negati-
va de haluro de plata sensible al azul
(tama1o promedio de grano de AgBr 1,2 μ)
a 1612,95 mg./M², gelatina a 1828,01 mg./
M², Compuesto IV a 751,71 mg./M² disuelto
en dietil lauramida a 375,85 mg./M², 1-fe-
nilo-3-pirazolidona a 161,30 mg./M², y 5-
(2-cianoetiltio)-1-feniltetrazol a 128,03
mg./M² disuelto fosfato de tricresilo a
677,44 mg./M²;
6) una capa conteniendo gelatina a 537,65 mg./
M².

El elemento fotogr1fico es expuesto a un
objeto de prueba multicolor de densidad graduada y
se procesa a la temperatura de la habitaci3n con una
soluci3n acuosa viscosa que comprende 50 g. de hidr3-
xido de potasio y 30 g. de hidroxietilcelulosa por
litro de agua, mientras se pone en contacto con un
receptor insolubilizante comprendiendo un soporte de
papel revestido con polietileno al cual le ha sido
aplicada una capa que contiene copoli/estireno--clo-
ruro de N-bencilo-N,N-dimetil-N-(3-maleimidropropi-
lo)amonio a 2150,60 mg./M² y gelatina a 2150,60
mg./M² y sobrerrevestida con una capa conteniendo
537,65 mg. de gelatina/M².



Al separarse el elemento fotográfico del receptor, el receptor se lava, obteniéndose una bien definida reproducción multicolor del objeto de prueba.

5 Ejemplo 12:

Se prepara un elemento fotográfico integral de transferencia cromógena revistiendo un soporte de película transparente con las siguientes capas en el orden dado a partir de la superficie del soporte:

- 1) una capa conteniendo el insolubilizador copoli[] estireno--N-bencilo-N,N-dimetilo-N-(3-maleimidopropilo)amonio a 2150,60 mg./M² y gelatina a 1075,30 mg./M²;
- 15 2) una capa conteniendo dióxido de titanio a 21506,0 mg./M² y gelatina a 2150,60 mg./M²;
- 3) una capa conteniendo carbón a 2688,25 mg./M² y gelatina a 1677,68 mg./M²;
- 20 4) una capa conteniendo una emulsión negativa de haluro de plata sensible al rojo (tamaño promedio de grano de AgBr 1,2 μ) a 1612,95 mg./M², gelatina a 1828,01 mg./M², gelatina a 1828,01 mg./M², Compuesto
25 VI a 645,18 mg./M² disuelto en dietil lau-



- ramida a 322,59 mg./M², 1-fenilo-3-pirazolidona a 161,30 mg./M², y 5-(2-cianoetiltio)-1-feniltetrazol a 128,03 mg./M² disuelto en fosfato de tricresilo a 677,44 mg./M²;
- 5
- 5) una capa conteniendo gelatina a 751,71 mg./M² y 2,5-di-sec-dodecil hidroquinona a 751,71 mg./M² disuelta en dietil lauramida a 247,42 mg./M²;
- 10
- 6) una capa conteniendo una emulsión negativa de haluro de plata sensible al verde (tamaño promedio de grano de AgBr de 1,2 μ) a 1612,95 mg. de plata/M², gelatina a 1828,01 mg./M², Compuesto V a 483,89 mg./M² disuelto en dietil lauramida a 247,42 mg./M², 1-fenilo-3-pirazolidona a 322,59 mg./M², y 5-(2-cianoetiltio)-1-feniltetrazol a 128,03 mg./M² disuelto en fosfato de tricresilo a 677,44 mg./M²;
- 15
- 7) una capa conteniendo gelatina a 751,71 mg./M², 2,5-di-sec-dodecil hidroquinona a 751,71 mg./M² disuelta en dietil lauramida a 247,42 mg./M², y plata Carey Lea a 182,70 mg./M²;
- 20
- 8) una capa conteniendo una emulsión negativa de haluro de plata sensible al azul (ta-
- 25



maño de grano promedio de AgBr $1,2\mu$) a
1612,95 mg./M², gelatina a 1828,01 mg./
M², Compuesto IV a 751,71 mg./M² disuel-
to en dietil lauramida a 375,85 mg./M²,
5 1-fenilo-3-pirazolidona a 161,30 mg./M²,
y 5-(2-cianoetiltio)-1-feniltetrazol a
128,03 mg./M² disuelto en fosfato de tri-
cresilo a 677,44 mg./M²;
9) una capa conteniendo gelatina a 537,65
10 mg./M².

El elemento fotográfico se expone a un ob-
jeto de prueba multicolor de intensidad graduada y
se procesa a la temperatura de la habitación por me-
dio del rompimiento de una cápsula que contiene una
15 solución viscosa la cual contiene 100 g. de hidróxi-
do de potasio y 30 g. de hidroxietilcelulosa por li-
tro de agua, entre el elemento fotográfico y una ho-
ja de cubierta opaca.

Después de unos minutos, se observa una
20 bien definida reproducción multicolor del objeto de
prueba se puede observar a través del soporte trans-
parente del elemento fotográfico.

Ejemplo 13

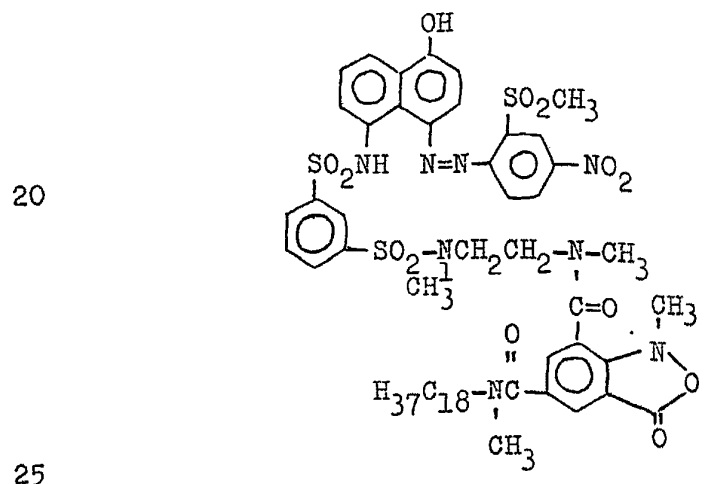
Los elementos fotográficos pueden tratar-
25 se para proporcionar una excelente imagen positiva



en el elemento expuesto por un procedimiento reversible.

Se prepara un elemento fotográfico recubriendo capas sobre el soporte como sigue:

- 5 1) soporte;
- 2) capa que contiene 430,5 mg/m² del compuesto VII disueltos en 215,3 mg/m² de dietil-lauramida, 10,7 mg/m² de 5-(2-cianoetiltio)-1-feniltetrazol disueltos en 322,9 mg/m² de fosfato de ticresilo, y gelatina a 1345,5 mg/m².
- 10 3) capa que contiene una emulsión de bromioduro de plata negativa recubierta a 1076,4 mg/m² referida a la plata y gelatina a 1076,4 mg/m²;
- 4) capa que contiene gelatina a 538,2 mg/m².
- 15 El compuesto VIII es como sigue:





Una muestra del elemento fotográfico se expone a modo de imagen a una cuña escalonada y se trató en un revelador KODAK, DK 50 a un pH de 9,0 durante 15 minutos a 20°C. El elemento se lava luego durante 5 minutos, se seca, y se expone a la luz ambiente. La muestra se pone luego en contacto interfacial con un elemento receptor de imagen que contiene un mordiente de colorante con una solución viscosa de tratamiento insertada entre el elemento fotográfico y el elemento receptor de imagen. La solución de tratamiento viscosa tiene la fórmula:

	Hidróxido de potasio	60 g.
	hidroxietil-celulosa	30 g.
	4-hidroximetil-4-metil-1-fenil-	
15	3-pirazolidona	3 g.
	tiosulfato sódico	3 g.
	bromuro de potasio	3 g.
	agua hasta un litro	

Después de 10 minutos se separan los elementos. El receptor se lava y seca para dar una excelente imagen en negativo. El elemento fotosensible se lava, blanquea, lava, fija, lava y seca. En este elemento se obtiene una excelente imagen de colorante cian positiva.

25

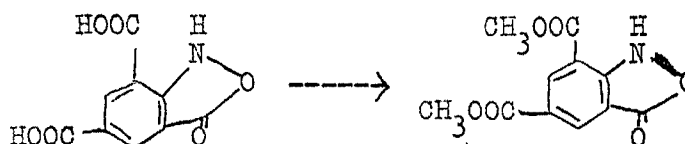


Ejemplo 14

Pueden prepararse productos intermedios para empleo en el Ejemplo 1-B mediante el procedimiento siguiente:

5 5,7-dicarboxi-2,1-bencisoxazolin-3-ona.

A una solución agitada de 12,8 g de ácido nitrotrimésico (preparada por oxidación con permanganato de potasio alcalino de nitromesitileno) en 200 ml. de agua que contenían 30 g de ácido sulfúrico se añadieron 6,5 g. de polvo de zinc en porciones a una velocidad tal que se mantenía una temperatura de aproximadamente 25°C. Después de la adición, la mezcla se agitó durante una hora más. Después de este tiempo, se añadieron 200 ml. de acetato de etilo y la mezcla se agitó rápidamente durante 15 minutos. La mezcla de reacción se filtró luego con succión a través de una almohadilla de un coadyuvante de filtración. La capa orgánica se separó, se secó y se concentró a presión reducida dejando 9,6 g. de producto crudo que se usó directamente en la etapa siguiente.

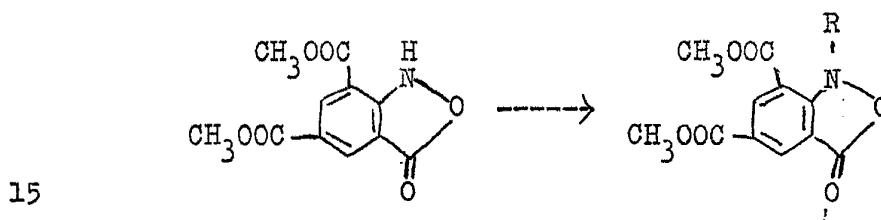


25



Ester dimetílico de 5,7-dicarboxi-2,1-benzisoxazolin-3-ona

Una suspensión de 10,1 g de 5,7-dicarboxi-2,1-bencisoxazolin-3-ona en 75 ml de metanol que
5 contenía cloruro de hidrógeno gaseoso anhidro, se hirvió a reflujo durante una noche. Después de este tiempo la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se recogió un sólido que se lavó con poco metanol dando 9,8 g (86%) de éster dimetílico
10 de 5,7-dicarboxi-2,1-bencisoxazolin-3-ona, p. de f. 166-167°C (con descomposición)



Ester dimetílico de 1-etil-5,7-dicarboxi-2,1-bencisoxazolin-3-ona

A una solución de 25,1 g. de éster dimetílico de 5,7-dicarboxi-2,1-bencisoxazolin-3-ona en
20 250 ml de dimetilformamida se añadieron 6,9 g. de carbonato de potasio anhidro seguido, por 18 g. de sulfato de dietilo. La mezcla se agitó y calentó a aproximadamente 100°C hasta que desapareció gradualmente el color naranja (aproximadamente 30 minutos).
25



La mezcla de reacción enfriada se vertió en 1.000 ml. de una solución de bicarbonato sódico acuosa rápidamente agitada. Se recogió el sólido y se lavó bien con agua y se secó. El producto bruto se recristalizó en etanol:agua (60:40) dando 20,7 g (74%) de cristales blancos de éster dimetílico de 1-etil-5,7-dicarboxi-2,1-bencisoxazolin-3-ona; p. de f. 83-84°C.

Similarmente se prepararon, utilizando los sulfatos de dialcoholo apropiados, las siguientes 2,1-bencisoxazolin-3-onas sustituidas en la posición 1:

Ester dimetílico de 1-metil-5,7-dicarboxi-2,1-bencisoxazolin-3-ona; p. de f. 151-152°C.

15 Ester dimetílico de 1-isopropil-5,7-dicarboxi-2,1-bencisoxazolin-3-ona; p. de f. 122-124°C.

Ester dimetílico de 1-(2-fluoroetil)-5,7-dicarboxi-2,1-bencisoxazolin-3-ona.

1-etil-5,7-dicarboxi-2,1-bencisoxazolin-3-ona

20 A una solución de 13,95 g de éster dimetílico de 1-etil-5,7-dicarboxi-2,1-bencisoxazolin-3-ona en 50 ml de tetrahidrofurano se añadieron 125 ml de metanol. Se borboteó nitrógeno gaseoso en la solución agitada durante varios minutos. Se añadió 25 luego una solución de 6,0 g de hidróxido sódico en

50 ml de agua y la solución se agitó a temperatura ambiente con borboteo continuado de nitrógeno durante 15 minutos. La mezcla de reacción se acidificó luego con ácido clorhídrico concentrado, seguido por adición de 300 ml. de agua. La mezcla se extrajo luego con acetato de etilo. Los extractos se lavaron con agua, se secaron sobre sulfato cálcico anhidro y se filtraron. El disolvente se eliminó bajo presión reducida, dejando 11,6 g (93%) de 1-etil-5,7-dicarboxi-2,1-bencisoxazolin-3-ona de color blanco, p. de f. 320°C. (con descomposición).

5,7-bis(cloroformil)-1-etil-2,1-bencisoxazolin-3-ona

Una suspensión de 10,05 g de 1-etil-5,7-dicarboxi-2,1-bencisoxazolin-3-ona en 75 ml de cloruro de tionilo que contenían cinco gotas de dimetilformamida se hirvió a reflujo durante 30 minutos. La solución amarilla transparente se concentró a presión reducida. El residuo se trató con benceno y de nuevo se concentró hasta sequedad. El aceite amarillo resultante se empleó directamente en la etapa siguiente.

7-carboxi-1-etil-2,1-bencisoxazolin-3-ona-5-N-metil-octadecilcarboxamida.

A una solución del biscloruro de ácido anterior en 200 ml de tetrahidrofurano enfriado en



un baño de hielo se añadió gota a gota una solución de 22,6 g de N-metilooctadecilamina, y 9 g. de trietilamina en 100 ml de tetrahidrofurano. Después de la adición, la reacción se hizo ácida con cloruro de hidrógeno gaseoso anhidro. Los clorhidratos de amina precipitados se separaron por filtración y el filtrado se concentró a presión reducida para obtener un sólido que se empleó directamente en la etapa siguiente.

10 Una solución al 10% de la bis-amida anterior en etanol caliente se trató con un volumen igual de hidróxido de sodio acuoso (tres equivalentes) bajo una buena atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente bajo nitrógeno durante 15 minutos y luego se acidificó con ácido clorhídrico. El precipitado de color blanco se recogió, se lavó bien con agua y se secó. El producto secado se trató luego con tetrahidrofurano y el clorhidrato de N-metilooctadecilamina insoluble se separó por filtración. El filtrado de tetrahidrofurano se concentró a presión reducida. El residuo se recrystalizó en etanol-éter de petróleo dando 7-carboxi-1-etil-2,1-bencisoxazolil-3-ona-5-N-metilooctadecilcarboxamida de color blanco; p. de f.: 25 73-75°C.



Empleando métodos similares al anterior se prepararon las siguientes 7-carboxi-2,1-bencisoxazolin-3-ona-5-N-metilóctadecilcarboxamidas, sustituidas en N:

- 5 7-carboxi-1-metil-2,1-bencisoxazolin-3-ona-5-N-metiloctadecilcarboxamida.
- 7-carboxi-1-isopropil-2,1-bencisoxazolin-3-ona-5-N-metiloctadecilcarboxamida
- 10 7-carboxi-1-(2-fluoroetil)-2,1-bencisoxazolin-3-ona-5-N-metiloctadecilcarboxamida.

Cada una de las amidas de ácido anteriores se hizo luego reaccionar separadamente por ebullición en un exceso de cloruro de tionilo puro que
15 contenía una cantidad muy pequeña de dietilformamida durante 30 minutos a 1 hora. El cloruro de tionilo en exceso se separó a presión reducida, dejando los cloruros de ácido deseados en forma de sólidos o aceites que se emplearon directamente para
20 preparar compuestos por el método del ejemplo 1-B.

Ejemplo 15:

Otro método para preparar compuestos de este invento es como sigue:

- I. Preparación de 7-carboxi-1-metil-5-octadeciloxi-
25 2,1-bencisoxazolin-3-ona.



A. Dimetilisoftalato.

Una suspensión de 36 g de ácido 5-hidroxi-isoftálico en 100 ml de metanol que contenía cloruro de hidrógeno gaseoso anhidro se hirvió a reflujo durante 20 horas. Después de este tiempo, la reacción se enfrió a temperatura ambiente. La torta sólida que se formó se disgregó y el producto se recogió y se lavó con un poco de metanol en frío; p. de f. 158-159°C.

10 B. Dimetil-5-hidroxi-2-nitroisoftalato.

A una suspensión de 60 g. de dimetilisoftalato en 600 ml de cloruro de metileno se añadieron 200 ml de ácido nítrico concentrado, y la mezcla se agitó rápidamente a temperatura ambiente durante aproximadamente 45 minutos. Después de este tiempo, se añadieron 300 ml de agua e hielo, seguido por 700 ml. de acetato de etilo. La capa orgánica se separó, se lavó con dos porciones de salmuera saturada, y se secó sobre sulfato sódico anhidro.

15 El disolvente se separó bajo presión reducida, dejando un sólido pegajoso que se trituró con 100 ml. de benceno caliente. El material insoluble se recogió y lavó con benceno dando 19,5 g de (27%) de un sólido de blanco a amarillo pálido, de p. de f.

20 183-186°C.

25



C. Dimetil-2-nitro-5-octadeciloxi-isoftalato.

A una solución de 19,5 g. de dimetil-5-hidroxi-2-nitroisoftalato en 150 ml de etanol anhidro, se añadieron 8,8 g. de tetrametilguanidina, seguido por 29,1 g de yoduro de octadecilo. La mezcla se llevó a reflujo durante 16 horas, se enfrió y vertió en 700 ml. de agua. El precipitado se recogió y lavó bien con agua. El producto bruto secado se trituró con metanol. El sólido insoluble se recogió, dando 32,6 de producto, p. de f. 65-68°C, que se empleó sin purificación adicional.

D. Ester metílico de 7-carboxi-5-octadeciloxi-2,1-bencisoxazolin-3-ona.

Una solución de 20,4 g. de dimetil-2-nitro-5-octadeciloxi-isoftalato en 100 ml de cloruro de metileno y 100 ml de éter se añadió una solución de 8 g. de cloruro amónico en 175 ml de agua. La mezcla se agitó rápidamente y se añadieron 16 g de polvo de zinc, de una sola vez. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 16 horas. Después de este tiempo, la mezcla de color naranja se filtró con succión a través de una almohadilla de celite. Al filtrado de color naranja se añadieron 100 ml de ácido clorhídrico diluido, y la mezcla se agitó has-

20



ta que el color naranja desapareció gradualmente transformándose en amarillo. La capa orgánica amarilla se separó, se secó sobre sulfato de calcio anhidro y se filtró. El disolvente se separó bajo presión reducida. El residuo restante se disolvió en 125 ml. de metanol caliente. La solución se enfrió algo y se añadieron 50 ml. de éter de petróleo. La solución se dejó enfriar lentamente hasta -12°C. en un congelador. El sólido amarillo que se formó se recogió con agua y se lavó con metanol frío. Rendimiento 10,6 g. p. de f. 89-90°C (con descomposición).

E. Ester metílico de la 7-carboxi-1-metil-5-octadeciloxi-2,1-bencisoxazolin-3-ona.

A una suspensión de 1,85 g de éster metílico de 7-carboxi-5-octadeciloxi-2,1-bencisoxazolin-3-ona en 30 ml de dimetilformamida se añadieron 0,28 g de carbonato de potasio anhidro en forma de polvo. La mezcla de color rojo intenso se calentó a aproximadamente 40°C con lo cual todo el material se solubilizó. Con agitación y a una temperatura de aproximadamente 40°C se añadieron gota a gota 0,63 g de sulfato de dimetilo. El color rojo desapareció rápidamente. La mezcla de reacción se enfrió luego a temperatura ambiente y se vertió en 200 ml de ácido



clorhídrico al 1% enfriado con hielo y agitado rápidamente. El precipitado se recogió, se lavó bien con agua y se empleó directamente en la etapa siguiente.

5 F. 7-carboxi-1-metil-5-octadeciloxi-2,1-bencisoxazolin-3-ona.

A una solución del éster metílico de la 7-carboxi-1-metil-5-octadeciloxi-2,1-bencisoxazolin-3-ona bruto anterior en 10 ml de tetrahidrofurano se añadieron 25 ml de etanol. Se borboteó nitrógeno en la solución durante aproximadamente 15 minutos. Con burbujeo continuo de nitrógeno se añadió una solución de 0,4 g de hidróxido sódico en 5 ml de agua. La mezcla se agitó rápidamente bajo nitrógeno, a temperatura ambiente durante 15 minutos, y luego se acidificó cuidadosamente con ácido clorhídrico diluido y se vertió en 100 ml de agua. El sólido se recogió y lavó con agua. El sólido seco se recristalizó en benceno, dando 0,5 g de un producto sólido de color blanco-amarillo pálido; p. de f.: 137-139°C.

G. 7-cloroformil-1-metil-5-octadeciloxi-2,1-bencisoxazolin-3-ona.

Una mezcla de 461 mg de 7-carboxi-1-metil-5-octadeciloxi-2,1-bencisoxazolin-3-ona y 25 ml de



do se separa por filtración. El filtrado se concentra a presión reducida y el residuo se disuelve en acetato de etilo: acetona (80:20) y se filtra a través de una columna pequeña de gel de sílice. El filtrado de color cian intenso se concentra hasta sequedad y el residuo se disuelve en una pequeña cantidad de cloruro de metileno. Se añade lentamente éter de petróleo a la solución de cloruro de metileno hasta que no se forme más sólido. El producto se recoge dando 615 mg de un sólido azul-verdoso con un lustre metálico.

Ejemplo 16

Pueden prepararse compuestos de acuerdo con este invento que contienen precursores de colorantes, tales como acopladores de color o compuestos oxicrómicos, por métodos tales como los siguientes:

A. Preparación de cloruro de 2-(N-benciloxycarbonil-N-metilamino)-etanosulfonilo.

A una mezcla de 2,47 g de solución acuosa al 65% de la sal sódica de la N-metiltaurina (0,01 mol) en 25 ml de agua se añadieron 1,06 g. de carbonato de sodio anhidro. La solución se agitó rápidamente y se añadieron 1,8 g de cloroformiato de bencilo. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante una hora, después de lo cual la mezcla de

20



reacción se extrajo una vez con éter para separar el material orgánico soluble. La solución acuosa restante se concentró hasta sequedad bajo presión reducida. El sólido blanco seco se puso en suspensión en 50 ml de dimetilformamida y se añadieron con agitación 3 ml de cloruro de tionilo. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos y luego se vertió en hielo triturado. La mezcla acuosa se extrajo con éter y los extractos etéreos combinados se volvieron a extraer de nuevo con dos porciones de agua para separar la dimetilformamida. Los extractos etéreos secos se concentraron a presión reducida hasta obtener un aceite casi incoloro que es directamente puro según pudo comprobarse por análisis de espectrografía de masas y resonancia magnética nuclear.

B. El cloruro de sulfonilo de la parte A, se hizo reaccionar a continuación con el siguiente compuesto de tipo amino (el compuesto de tipo amino es fácilmente asequible a partir del compuesto nitrado correspondiente por hidrogenación catalítica).

25



azometina. Este compuesto que contiene el colorante de azometina puede ser sometido luego a hidrogenación catalítica, reduciendo el colorante formando un resto oxicrómico y proporcionando la hidrogenolisis concomitante de la función benciloxycarbonilo protectora.

Este compuesto que contiene el resto oxicrómico puede ser hecho reaccionar luego con el cloruro de ácido del Ejemplo 1-A para proporcionar un compuesto que tiene un resto oxicrómico liberable.

Los compuestos C-1, o C-2 pueden ser recubiertos en un elemento fotográfico en asociación con una capa de haluro de plata. Los compuestos se recubren generalmente a niveles de aproximadamente 538,2 a 1614,6 mg/m² disueltos en 538,2 a 1614,6 mg/m² de un disolvente tal como dietil-lauramida en una capa de gelatina que contiene 538,2 a 2152,8 mg/m² de haluro de plata. La exposición y el tratamiento del elemento tal como se describe en el Ejemplo 12, da una imagen positiva en el acoplador o resto oxicrómico liberado y una imagen negativa en el acoplador o resto oxicrómico no liberado. Cuando el resto oxicrómico se difunde desde capas fotosensibles, tales como una capa receptora, puede observarse una imagen en color por exposición del elemen-



to al aire en donde la imagen positiva aparece en la capa receptora, y la imagen negativa aparece en las capas de haluro de plata. Cuando el acoplador se difunde desde capas fotosensibles, tal como una
5 capa receptora de imagen, las imágenes en color positivas y negativas respectivas pueden obtenerse por tratamiento de los elementos con reveladores de color oxidados tales como N-etil-N-hidroxi-etil-p-fenilendiamina.

10 Ejemplo 17

En ciertas realizaciones preferidas, la bencisoxazolona tiene un grupo bencilo sustituido en la posición 1ª, y puede prepararse por el procedimiento siguiente:

15 I. Preparación de 7-cloroformil-1-bencil-5-(N,N'-dihexilacetamidoxi)-2,1-bencisoxazolin-3-ona.

A. terc-butil-(3,5-dicarbometoxi-4-nitrofenoxi)acetato.

A una solución de 2,55 g de dimetil-5-hi-
20 droxi-2-nitroisoftalato (preparado con el Ejemplo 15, Parte B) en 25 ml de acetona se añadieron 169 g de carbonato de potasio anhidro, seguido por 1,95 g de terc-butilbromoacetato. La mezcla se agitó y se llevó a reflujo durante 20 horas. Después de es-
25 te tiempo la mezcla de reacción enfriada se vertió



1974

con rápida agitación en 200 ml de ácido clorhídrico al 1% enfriado con hielo. El sólido se recogió bien y se lavó con agua. Rendimiento 3,4 g. P. de f. 106-108°C.

5 B. Acido (3,5-dicarbometoxi-4-nitrofenoxi)acético.

A una solución de 3,28 g de terc-butil- (3,5-dicarbometoxi-4-nitrofenoxi)acetato en 20 ml de benceno se añadieron 100 mg de ácido p-toluen-
10 sulfónico monohidratado. La solución se agitó y llevó a reflujo durante 30 minutos. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se enfria y se recoge el precipitado. Rendimiento 2,4 g.; P. de f. 151-152°C.

15 C. Cloruro de (3,5-dicarbometoxi-4-nitrofenoxi)acetilo.

Una solución de ácido (3,5-dicarbometoxi-4-nitrofenoxi)acético en cloruro de tionilo caliente que contenía una cantidad muy pequeña de dimetil-
20 formamida se llevó a ebullición a reflujo durante 30 minutos. El cloruro de tionilo en exceso se separó bajo presión reducida, dejando el cloruro de ácido en forma de un aceite que se empleó directamente.

25 D. (3,5-dicarbometoxi-4-nitrofenoxi)-N,N-



dihexilacetamida.

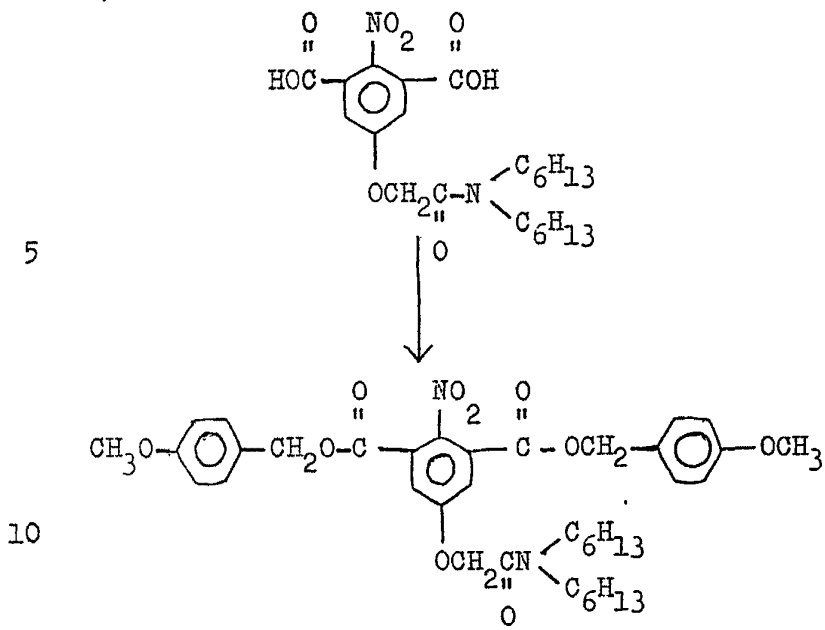
Una solución agitada de cloruro de (3,5-dicarbometoxi-4-nitrofenoxi)acetilo en tetrahidrofurano, enfriada en un baño de hielo, se trató gota a gota con una solución de tetrahidrofurano que contenía 1 equivalente de dihexilamina y trietilamina. Después de la adición, el clorhidrato de amina precipitado se separó por filtración y el filtrado de tetrahidrofurano se concentró a presión reducida hasta obtener un aceite que se empleó directamente en la etapa siguiente.

E. (3,5-dicarboxi-4-nitrofenoxi)-N,N-dihexilacetamida.

Una solución de (3,5-dicarboximetoxi-4-nitrofenoxi)-N,N-dihexilacetamida bruta en etanol se trató con hidróxido sódico acuoso (3 equivalentes) a temperatura ambiente durante 15 minutos. Después de este tiempo, la mezcla de reacción se vertió en ácido clorhídrico diluido y frío. El producto diácido que precipita se recoge y lava bien con agua; p. de f.: 180-184°C.

F. [3,5-dicarbo(p-metoxi)benciloxi-4-nitrofenoxi]-N,N-dihexilacetamida

25

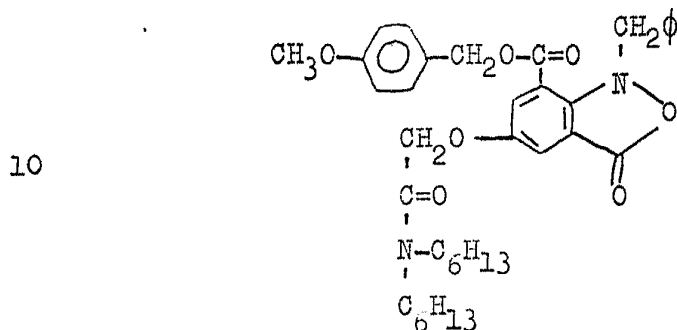


A una solución de (3,5-dicarboxi-4-nitro-
fenoxi)-N,N-dihexilacetamida en dimetilformamida que
15 contiene dos equivalentes de trietilamina se añaden
dos equivalentes de cloruro de p-metoxibencilo. La
mezcla se agita y calienta a aproximadamente 100°C
durante una hora. Después de este tiempo, la mezcla
de reacción se enfría a temperatura ambiente, y se
20 vierte en agua e hielo. La mezcla acuosa se extrae
con dos porciones de cloruro de metileno. Los ex-
tractos combinados se extraen de nuevo con agua pa-
ra separar la dimetilformamida, se secan sobre sul-
fato cálcico anhidro, y se filtran y concentran a
25 presión reducida. El aceite restante que no se in-



tentó cristalizar se analizó por resonancia magnética nuclear y se empleó directamente en la etapa siguiente.

G. Ester p-metoxibencílico de 7-carboxi-
 5 1-bencil-5-(N,N'-dihexilacetamidoxi)-2,1-bencisoxa-
 zolin-3-ona)



15 A una solución de 0,01 mol de 3,5-dicarbo-(p-metoxi)benciloxi-4-nitrofenoxi-7-N,N-dihexila-
 cetamida en 25 ml de cloruro de metileno y 25 ml de éter etílico se añade una solución de 2 g de cloruro de amonio en 40 ml. de agua. La mezcla se agita rápidamente y se añaden de una sola vez 4 g de polvo de zinc. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante tres horas y luego se filtra con succión a través de una almohadilla de celite. El filtrado de color naranja se agitó con ácido clorhídrico diluido hasta que el color naranja
 20 inicial desapareció gradualmente convirtiéndose en
 25



amarillo. La capa orgánica se separó y secó sobre sulfato cálcico anhidro. El disolvente se separó bajo presión reducida dejando un aceite que se empleó directamente.

5 El aceite bruto anterior se disolvió en 40 ml. de dimetilformamida que contenía 2,1 g. de trietilamina. La solución de color rojo intenso se calentó con agitación a aproximadamente 40°C, y se añadieron gota a gota 1,5 g de bromuro de bencilo.

10 El color rojo desapareció rápidamente. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se vertió en 200 ml. de agua. La mezcla acuosa se extrajo con cloruro de metileno. Los extractos secos combinados se concentraron a presión reducida hasta formar un aceite. Dicho aceite se disolvió en cloruro

15 de metileno y se aplicó a una columna de gel de sílice. La elución con cloruro de metileno y la recogida del componente muy fluorescente de la corriente frontal dió 2,6 g. del producto deseado en forma

20 de un aceite que no se cristalizó.

H. 7-carboxi-1-bencil-5-(N,N'-dihexilacetamidoxi)-2,1-bencisoxazolin-3-ona.

Una solución de 2,6 g. de éster p-metoxibencílico de 7-carboxi-1-bencil-5-(N,N'-dihexilacetamidoxi)-2,1-bencisoxazolin-3-ona en 30 ml. de ben-

25



20
ceno que contenían 200 mg. de ácido p-toluensulfónico monohidratado se llevó a reflujo durante 48 horas. Después de este tiempo, la mezcla de reacción, se enfrió a temperatura ambiente y el precipitado blanco que se forma se recoge y lava con benceno para dar 500 mg de producto; 157-159°C.

I. 7-cloroformil-1-bencil-5-(N,N'-dihexilacetamidoxi)-2,1-bencisoxazolin-3-ona.

Una solución de 7-carboxi-1-bencil-5-(N,N'-dihexilacetamidoxi)-2,1-bencisoxazolin-3-ona en cloruro de oxalilo puro se lleva a ebullición durante 15 minutos. El cloruro de oxalilo en exceso se separa bajo presión reducida dando el cloruro de ácido en forma de un aceite que se emplea directamente.

II.

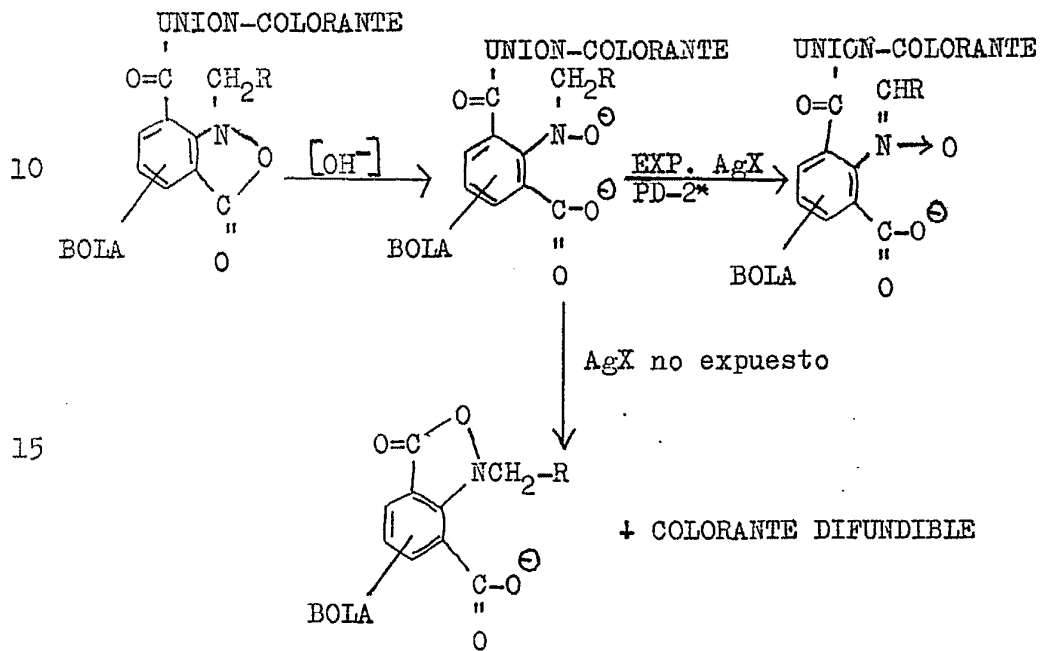
El cloruro de ácido de la parte I-I se emplea luego en el Ejemplo 1-B para preparar compuestos de liberación que contienen colorantes liberables.

Los compuestos de bencisoxazol que contienen los colorantes pueden ser empleados en elementos fotográficos, los cuales se exponen y tratan como se describe en el Ejemplo 12, para proporcionar registros de imagen en la forma de un colorante



liberado.

Los compuestos empleados en el procedimiento de este invento se caracterizan por una ruptura de anillo y una reformación como se ilustra en la siguiente secuencia de reacciones para los compuestos de la fórmula II



20 Aunque el invento ha sido descrito con un detalle considerable con referencia particular a ciertas realizaciones preferidas del mismo pueden efectuarse dentro del espíritu y alcance del invento diversas variaciones y modificaciones.

25 La presente solicitud, que corresponde a



la presentada en Estados Unidos de América, el 26 de Enero de 1973, bajo el Nº 326.628, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Un procedimiento para formar un registro de imagen en un elemento fotográfico, que incluye los pasos de aplicar una composición procesadora alcalina a un elemento fotográfico expuesto en forma de imagen, cuyo elemento incluye un soporte que tiene por lo menos una capa con una emulsión de haluro de plata que tiene asociado un compuesto inmóvil, cuyo compuesto tiene una porción fotográficamente útil, siendo capaz dicho compuesto inmóvil de liberar una sustancia difusible fotográficamente útil bajo condiciones alcalinas y ca-

20

25

13.2.76

- 103 -

m/e

16 FEB



paz de reaccionar con un patrón en forma de imagen de agente revelador oxidado del haluro de plata antes de que ocurra una substancial liberación de dicha substancia fotográficamente útil para disminuir substancialmente la velocidad de liberación de dicha porción fotográficamente útil bajo condiciones alcalinas, y proveer un agente revelador de haluro de plata en dicho elemento fotográfico durante la aplicación de dicha composición procesadora bajo condiciones para efectuar una liberación en forma de imagen de dicha porción fotográficamente útil como una función inversa del revelado de dicha emulsión de haluro de plata, con lo cual se obtiene un registro de la imagen.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en donde dicha porción fotográficamente útil es un colorante de la imagen o un precursor de colorante de la imagen.

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2ª, en donde un colorante es liberado de dicho compuesto inmóvil en las áreas no expuestas como una función del revelado, y por lo menos una parte de dicho colorante es transferido a una capa receptora de imágenes no expuesta para formar allí un registro de imagen positivo.

4ª.- Un procedimiento para formar un registro de imagen en un elemento fotográfico.

m/c

16 FEB 1976

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

5 Esta Memoria consta de ciento cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid.

16 FEB. 1976

P.A.

10

Alberto de Elizasoain
Por Poder



13.2.76 CFG

- 105 -

m/c