



plata, y cuya plata se combina químicamente con uno ó más de los tres mayores halógenos y un ácido cristallizable débil, involátil y soluble en el agua. Las substancias que conviene emplear para el tratamiento del papel son el clorato de plata y el ácido crítico.

El papel que así se prepara se puede exponer á la luz, por un negativo fotográfico, hasta que débilmente aparezca una imagen, después de lo cual se revela en un agente reductor orgánico que disuelve la sal de plata soluble y el ácido del papel, formándose de ese modo plata metálica que se deposita en los núcleos de plata que comprenda la imagen original latente ó débil del papel expuesto. Esos núcleos de plata obran de un modo catalítico aumentando enormemente la velocidad de reducción de la sal de plata del disolvente, en su inmediata proximidad.

Cuando el papel, después de revestido, no contiene suficiente sal de plata soluble para dar la necesaria densidad de imagen, ese papel, después de la exposición, se revela en una solución que contenga una concentración de iones de hidrógeno de 0.0001  0.01 y que contenga suficiente sal de plata soluble para dar la requerida intensidad de imagen, en combinación con cualquier agente reductor orgánico capaz de efectuar una revelación ó desarrollo completo dentro de un periodo que oscile entre uno y veinte minutos.

Para llevar á la práctica el invento, el papel que se haya de sensibilizar se reviste con una solución que contenga un halógeno químicamente combinado con una sal de plata cuya solubilidad sea la de unos 5 gramos por 100 cms<sup>3</sup>. de agua. Esa solución



se aplica directamente á la superficie del papel, y el papel resultante contendrá suficiente sal de plata para dar la requerida densidad á la imagen revelada. Ahora bien, si la sal de plata que se emplee tiene una solubilidad que oscile entre 0.01 y 5 partes, al peso, en 100 partes de agua, también al peso, la sal de plata se forma en la superficie misma por una doble descomposición. Por ejemplo, si el papel se ha de sensibilizar con bromato de plata, una solución al 10 % de nitrato de plata se le aplica á ese papel, que luego se seca, y á la superficie del papel seco se le aplica luego un exceso de una solución de bromato soluble, que puede ser bromato de sodio.



Para preservar el papel, un ácido débil, cristalizado, involátil y soluble en el agua, que no pueda dar, aun en solución acuosa concentrada, una concentración en iones de hidrógeno superior á 0.2, se le agrega á la solución antes de aplicarse al papel. A ese fin son adecuados los ácidos cítrico y tartríco, que además tienen la ventaja de ser relativamente baratos. La cantidad de ácido que se le ha de agregar al papel puede variar dentro de amplios límites. Se ha observado, sin embargo, que cuando se emplea una sal de plata de poca solubilidad, se necesita menos ácido para la conservación del papel que cuando se hace uso de una sal de plata de mayor solubilidad.

La cantidad de ácido que se emplee, depende, con preferencia, de la cantidad de sal de plata existente, dando resultados satisfactorios las proporciones siguientes:

Solubilidad de la sal de plata. Gramos por 100 centímetros cúbicos	Cantidad de ácido en gramos por 1 gramo de sal de plata.
0.01	de 0.1 á 5
0.1	10
1	20
10	40

Se han logrado buenos resultados cuando el papel, ó su análogo, después del tratamiento, contiene 0.0005 gramos de clorato de plata, y 0.02 gramos de ácido cítrico por centímetro cuadrado de superficie sensibilizada.

En algunos casos la sal de plata y el ácido débil se pueden aplicar simultáneamente al papel. Por ejemplo, la superficie se puede sensibilizar mediante aplicación de una solución que contenga 10 partes, al peso, de ácido tártrico disuelto en 100 partes, también al peso, de agua. Sin embargo, se ha observado que se consiguen los mejores resultados cuando el papel se sensibiliza primero por la aplicación de una solución acuosa de la sal de plata soluble, á su superficie, tratándose, después del secado, con una solución del ácido débil cristalizabile, involátil y soluble en el agua. El ácido débil, como por ejemplo, el ácido cítrico, el ácido tártrico, el ácido triclorobenzoico 2.3.6., ó sus análogos, conviene disolverlo en alcohol metílico ó etílico, de suerte que la aplicación de la solución de ácido no produzca perturbación alguna en la superficie ya sensibilizada.

Un método particular de sensibilizar el papel con arreglo al invento, consiste en revestir ese papel con una solución de 10 partes de clorato de pla-



2

ta, al peso, disuelto en 100 partes, también al peso, de agua á 20° C. El papel se puede pulverizar ó hacer que reciba la solución, ó bien esa solución se puede aplicar mediante unos rodillos de vidrio ó sus análogos. El papel sensibilizado se trata después con una solución, de ácido cítrico en alcohol. Una concentración conveniente para esa solución es la de 50 partes, al peso, de ácido cítrico puro, disuelto en 100 partes, asimismo al peso, de alcohol. Da resultados satisfactorios un alcohol de la concentración de 95 % en volumen. Esa solución alcohólica de ácido cítrico se le puede aplicar al papel mediante pulverización, ó por el intermedio de brochas, rodillos, ú otros medios por el estílo. El clorato de plata es prácticamente insoluble en el alcohol, de modo que la superficie sensibilizada del papel no sufre perjuicio alguno con la solución del ácido.



2

La solución alcohólica del ácido penetra bien en el papel, de modo que á la evaporación del alcohol queda el papel completamente impregnado con el ácido. El ácido cítrico que así cristaliza dentro de las fibras del papel llena un doble fin, que es el de conservar el papel y proporcionar el ácido necesario para la subsiguiente revelación del mismo, de modo que es posible revelar el papel con una solución que contenga únicamente un agente reductor adecuado. El papel sensibilizado con clorato de plata juntamente con ácido cítrico, ó en combinación con él, de la manera descrita, se conservará durante un periodo indefinido si se guarda en la obscuridad y se resguarda del aire y de la humedad.

Se ha observado que el papel que contien-

ga, cuando menos, 0.0005 gramos de sal de plata soluble por centímetro cuadrado de superficie sensibilizada no requiere la adición de una sal de plata soluble á la solución reveladora para lograr la necesaria densidad de imagen revelada. Ahora bien, si el papel sensibilizado contiene menos de 0.0005 gramos de una sal de plata soluble, hay que agregar ésta al revelador. A ese fin de una y media á dos veces la deficiencia calculada en sal de plata soluble del papel se le agrega al expresado revelador. Por ejemplo, cuando un trozo de papel de 9 x 12 centímetros contiene 0.0001 gramos de clorato de plata por centímetro cuadrado, hay que agregar al revelador de 0.049 á 0.065 gramos de clorato de plata, ó una cantidad equivalente de cualquier otra sal de plata soluble en el agua, como por ejemplo, nitrato de plata.




2

La variación de la cantidad requerida obedece á la variable cantidad de imagen que aparezca en el papel. Al revelador se le puede agregar hasta diez veces esa proporción de sal de plata soluble, sin que el exceso produzca ningún efecto perjudicial en el papel, sino solamente un desperdicio. En caso de que se desconozca la cantidad primitiva de sal de plata soluble que tenga el papel sensibilizado, conviene agregar al referido revelador 0.0009 gramos de nitrato de plata por cada centímetro cuadrado de superficie sensibilizada.

El papel sensibilizado con arreglo al invento se conserva durante un periodo indefinido si se guarda en un sitio seco al par que obscuro, puesto que cualquier pequeña descomposición que sufra el papel en presencia de un ácido con el cual se trate, da

por resultado la formación de un hálito de plata prácticamente insoluble que no ejerce ninguna acción en el relevador que subsiguientemente se haya de utilizar. El papel sensibilizado con sales de plata solubles que no contengan en combinación química ninguno de los tres halógenos mayores no se puede conservar indefinidamente y, por lo tanto, produce resultados insatisfactorios toda vez que unas menudas partículas de plata metálica se forman, de suerte que al revelarse ese papel deteriorado se deposita plata por toda su superficie, con la consiguiente nebulosidad.

1520  
Aun cuando la fluorina es un halógeno, no se puede utilizar como substitutivo de los halógenos mencionados, puesto que el fluoruro de plata no es el producto final de la descomposición de las sales de plata solubles que contengan fluorina combinada, como consecuencia de la gran solubilidad del citado fluoruro de plata.

De los tres halógenos mayores que se pueden utilizar para los fines del invento, la yodina es algo inferior á la bromina y al cloro, mientras que las sales de plata solubles que contengan cloro combinado han dado los mejores resultados. Las principales sales de plata solubles que se pueden utilizar comprenden el clorato de plata, el perclorato de plata, el bromato de plata, y las sales de plata de los ácidos orgánicos que contengan substitutivos de cloro, bromina ó yodina, solubles en agua en mayor proporción que la de 0.01 partes, al peso, en 100 partes, también al peso, de agua con la temperatura atmosférica, como por ejemplo, diclorobenzoato de plata 2,3, diclorobenzoato de plata 2,5, triclorobenzoato de

plata 2.3.4, triclorobenzoato de plata 2.3.6., cloro-salicilato de plata, diclorosalicilato de plata, ortoclorobenzoato argéntifero, ortobromobenzoato de plata, tetraclorobenzoato de plata 2.3.4.5., tetraclorobenzoato de plata 3.4.5.6., diclorobencenesulfonato de plata, ó sus análogos.

Cualquier papel puro se puede utilizar como base para ser sensibilizada, con arreglo al invento, pero el color, el grueso y la superficie del papel deben ser tales que las fotografías terminadas resulten de buen aspecto. Para la mayor parte de los fines sirve un papel blanco y fuerte, de buena textura.

El papel sensibilizado con arreglo al procedimiento de que nos venimos ocupando y que contenga, cuando menos 0.0005 gramos de sal de plata y 0.02 gramos de un ácido débil, cristalizabile, involátil y soluble en el agua, por cada centímetro cuadrado, dará un amplio campo de tonos ó matices, según la exposición que se le dé al papel y el revelador que se emplee.

Con papel preparado con clorato de plata en conjunción ó combinación con ácido cítrico, se pueden obtener los siguientes matices revelando con una solución de un gramo de metol (sulfato de metilpara-amido meta cresol) en 500 centímetros cúbicos de agua:

Negro azulado.... Exposición al sol durante 2 segundos  
Negro..... Exposición al sol durante 4 segundos  
Negro vivo..... Exposición al sol durante 10 segundos  
Sepia..... Exposición al sol durante 40 segundos  
Castaño vivo..... Exposición al sol durante 2 minutos.

Utilizando un revelador consistente en 0.3 gramos de metol y 2.0 gramos de hidroquinona, en disolu-



ción en 500 centímetros cúbicos de agua, pueden obtenerse los siguientes matices:

Sepia..... exposición al sol durante 4 segundos  
Castaño vivo..... exposición al sol durante 10 segundos

Un revelador consistente en 2 gramos de pirogalol en 500 centímetros cúbicos de agua da unos tonos ó matices castaño vivo con exposiciones que varían entre 2 segundos y 5 minutos.

Las exposiciones citadas son para un negativo de densidad normal. El papel se puede exponer por medio de luz diurna difusa, luz de un arco, la luz que se produce quemando una cinta de magnesio, ó cualquier otra luz actínica. Si ese papel se somete a una exposición muy corta, como por ejemplo, la de 2 segundos á la luz del sol, solo resultan visibles en el papel las sombras muy oscuras ó intensas, quedando latente el resto de la imagen, pero la expresada exposición se puede aumentar hasta tal punto que la vista tenga casi la intensidad necesaria, tras lo cual se le da á la mencionada vista breve tratamiento en el revelador. Por lo expuesto se comprenderá que el papel tiene un enorme campo de latitud en cuanto á su exposición, lo que es una gran ventaja práctica.

La revelación del papel con arreglo al procedimiento que nos ocupa, se puede llevar á cabo con luz diurna difusa ó con luz artificial clara ó brillante, siendo absolutamente innecesario una cámara obscura. Después de completada la revelación del papel expuesto, ese papel tiene que lavarse en agua, como por ejemplo, durante un minuto en agua corriente, á fin de que desaparezca cualquier sal de plata y el ácido y el revelador que puedan quedar. Las impre-



siones se fijan luego gracias á la solución siguiente:

Tiosulfato de sodio,..... 10 gramos

Bicarbonato sódico ..... 5 gramos

Suficiente agua para obtener.100 centímetros cúbicos

Si se quiere se puede emplear un baño fijador ácido, pero la solución citada ofrece la ventaja de ser barata y evitar el subsiguiente apagamiento de las impresiones terminadas. La fijación se completa al cabo de un minuto ó dos, y entonces el papel se puede lavar y secar de la manera ordinaria.

Ahora bien, cuando el papel sensibilizado con arreglo al invento contiene menos de 0.0005 gramos de sal de plata soluble por cada centímetro cuadrado de superficie sensibilizada, es necesario agregar al revelador sal de plata soluble y modificar la exposición del papel á fin de que se obtenga una imagen suficientemente densa y clara. La diferencia más importante en el modo de proceder es la de que el papel solo tiene que exponerse poco tiempo á la luz, consiguiéndose el requerido tono ó matiz utilizando diferentes agentes reductores. Por ejemplo, para obtener tonos negros, el papel se imprime hasta que las sombras más densas sean visibles solo tenuamente, y luego se revela en una solución consistente en:

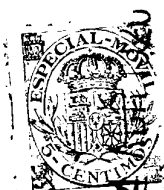
Metol..... 0.1 gramos

Acido cítrico..... 1.0 gramos

Nitrato de plata..... de 0.05 gramos á 0.1 gramos

Agua..... 30 centímetros cúbicos.

Esa cantidad de solución basta para un trozo de papel de 9 x 12 centímetros. y solo debe utilizarse una vez. El nitrato de plata se puede



2

substituir por cualquier otra sal de plata soluble, exceptuando el permanganato y el nitrito de plata, que destruyen al revelador.

Los tonos sepia bajo se obtienen haciendo la revelación en una solución en la que el ácido cítrico se substituya por ácido tártrico, ó recurriéndose á la solución siguiente:

Hidroquinona.....	0.15
Metol.....	0.05
Nitrato de plata.....	de 0.05 á 0.1 gramos
Acido cítrico.....	2.0 gramos
Agua.....	30 centímetros cúbicos.

Los tonos castaño vivo se obtienen haciendo la revelación en una solución como la que sigue:

Pirogalol.....	0.4 gramos
Acido cítrico.....	1.0 gramos
Nitrato de plata.....	de 0.05 á 0.1 gramos
Agua.....	30 centímetros cúbicos

Para lograr buenos resultados cuando se revela papel sensibilizado con arreglo al invento, es esencial mantener la concentración en iones de hidrógeno del revelador dentro de los límites de 0.0001 á 0.01. Los ácidos muy ionizados, como el ácido sulfúrico, resultan así de poco uso para el fin que se persigue, siendo los ácidos moderadamente ionizables mucho más fáciles de regular. Como consecuencia de ello, la cantidad de ácido cítrico del revelador puede variar entre 1 y 25 por ciento sin afectar esencialmente á la naturaleza de la imagen revelada.

Para la revelación completa del papel puede hacer falta de 1 á 20 minutos, agregándose el



agente reductor orgánico en tal cantidad que el tiempo de revelación oscile entre esos límites aproximados. En la práctica es conveniente regular la revelación de modo que resulte completa al cabo de tres minutos. Después de la exposición de un papel que contenga aproximadamente 0.0005 gramos de sal de plata soluble por centímetro cuadrado, juntamente ó en combinación con una cantidad adecuada de un ácido cristallizable, involátil y soluble en el agua, el papel expuesto se puede colocar en una bandeja ó cubeta, con suficiente agua para cubrirlo y con una altura ó profundidad de 0.2 á 0.5 centímetros, agregándose después gradualmente una solución concentrada del agente reductor, con aplicación constante, hasta que la revelación adquiriera la necesaria velocidad.



2

El único revelador fotográfico reconocido que no dará buenos resultados cuando se manipula de ese modo, es el diamidocenol (amidol), puesto que tiene la propiedad ó tendencia de producir nebulosidades en el papel. Eso se debe probablemente al hecho de que con las soluciones reveladoras que tengan una concentración en iones de hidrógeno de 0.0001 á 0.01, el amidol hace que la revelación se lleve á cabo en menos de un minuto. El ácido que se emplea para dar al revelador la requerida concentración en iones de hidrógeno, no debe ser capaz de formar un compuesto insoluble de la sal de plata soluble, ó canella, puesto que las sales de plata insolubles tiene que evitarse al llevarse á cabo el presente invento. La presencia de ácido clorhídrico en el revelador evita la formación de plata metálica en la imagen débil original.

Puesto que la sal de plata se disuelve del papel y pasa al revelador, del que vuelve á depositarse, como plata metálica, en la imagen original débil ó latente, que se forma por exposición á la luz, la cubeta para revelación tiene que hallarse escrupulosamente limpia y enteramente exenta de partículas de plata metálica que obren como núcleos, y hacer que la plata de ese revelador se deposite en la cubeta en lugar de hacerlo en el papel. Las cubetas de vidrio son las que dan resultados más satisfactorios, y esas cubetas se pueden limpiar con ácido nítrico concentrado. Cubetas de vulcanita, esmalte, porcelana, ó papel estucado, se pueden también emplear para la revelación, pero hay que revestirlas primero con una capa de parafina dura. Cuando esa capa de parafina se mancha hay que quitarla con agua caliente y proceder á un nuevo revestimiento de la cubeta con parafina.

Utilizando unas sales de plata solubles, químicamente combinadas con uno ó más de los tres halógenos mayores, en combinación con un ácido cristalizabile, involátil y soluble en el agua, para la preparación de un papel fotográfico, con arreglo al invento, se alcanzan ó logran las siguientes ventajas:

(1<sup>a</sup>). - El empleo de una emulsión de una substancia coloidal, como la gelatina ó el colodión, como vehículo propio para contener la sal de plata, resulta de ese modo innecesario.

(2<sup>a</sup>). - La sensibilización del papel por medio de soluciones de sales de plata, y la conservación de ese papel aplicándoles un ácido disuelto en un disolvente adecuado,, se pueden llevar á cabo mecáni-

camente con gran rapidez, y el dispositivo revestidor puede ser muy sencillo.

(3a). - El papel sensibilizado propio para utilizarse de acuerdo con el invento, se puede preparar muy económicamente.

(4a). - El papel se puede exponer, revelar, y fijar, con luz diurna difusa ó con luz artificial viva, resultando así innecesario el empleo de una cámara obscura.

(5a). - El susodicho papel se puede someter á un enorme campo ó latitud por lo que respecta á la exposición.

(6a) - Un grandísimo campo de tonos ó matices se puede obtener con un papel preparado con arreglo al invento, variando la exposición ó la revelación de ese papel, siendo así innecesario el empleo de soluciones matizadoras especiales.

Esta solicitud, que corresponde á la presentada en Inglaterra, en 24 de julio de 1925, bajo el número 18.891, se acoge á los beneficios del artículo 16 de la Ley de Propiedad Industrial.

-o- N O T A -o-

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de VENTENA años, son los siguientes:

1º.- Un procedimiento mejorado para la producción de fotografías en papel, pergamino y sus análogos, que consiste en aplicar á ese papel, ú otra materia que haga sus veces, una solución que contenga una sal de plata soluble, químicamente combinada con uno ó más de los tres halógenos mayores, y un ácido débil, cristalizabile, involátil y soluble en el agua;

en exponer á la luz el papel sensibilizado, por detrás de un negativo; y en revelar la imagen en una solución de un agente reductor orgánico que disuelva la sal de plata y el ácido del papel y que deposite plata metálica en la imagen revelada.

2º - Un papel sensibilizado mejorado, exento de emulsión coloidal y que conserve indefinidamente sus propiedades cuando se guarda en un sitio obscuro, consistente en una base de papel puro directamente revestida con una solución que contenga una sal de plata soluble, soluble en agua en mayor proporción que la de 0.01 parte, al peso, en 100 partes, también al peso de agua, químicamente combinada con uno ó más de los tres halógenos mayores ó más ricos, y tratada con un ácido débil cristalizabile, involátil y soluble en el agua.



3º - Un papel sensibilizado mejorado, exento de emulsión coloidal y que conserve sus propiedades indefinidamente cuando se guarda en un sitio obscuro, como el reivindicado en el punto 2º, tratándose ese papel con clorato de plata y ácido cítrico.

4º - Un procedimiento mejorado, como el reivindicado en el punto 1º, en el que la solución contiene clorato de plata y ácido cítrico.

5º - Un procedimiento como el reivindicado en los puntos 1º ó 4º, aplicado al papel que después del revestimiento no contenga suficiente sal de plata soluble para dar la necesaria densidad de imagen, que consiste en efectuar el revelado en una solución que tenga una concentración de iones de hidrógeno de 0.0001 á 0.01, y que contenga suficiente sal de

plata soluble para dar la requerida intensidad de imagen, en conjunción ó combinación con un agente reductor orgánico capaz de efectuar la revelación completa dentro de un periodo que oscile entre uno y veinte minutos.

6º - Un procedimiento mejorado para la producción de fotografías, pergamino y sus análogos, esencialmente como el descrito.

7º - Un papel sensibilizado, un pergamino, ó sus análogos, que se obtiene esencialmente de la manera descrita.

8º - Un procedimiento para la producción de fotografías en papel, pergamino y sus análogos.

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

Esta Memoria consta de diez y seis hojas escritas por una sola cara.

Madrid 24 de abril de 1926

P. A.  
**Alberto de Elzaburu**  
Po. Poder

