

102832

Patente Española

# MEMORIA

descriptiva sobre: "Un procedimiento de preparación de  
reproducciones fotográficas."

POR

Chemische Fabriek L. van der Grinten

DE

Yenlo

Hollandia



El presente invento se refiere a la preparación de reproducciones fotográficas, en las cuales una capa que contiene los compuestos diazoicos que se descoloran a la luz, es impresionada por un original transparente quedando de esta forma revelada. La superficie o capa sensible a la luz se extiende sobre un soporte conveniente tal como por ejemplo papel u otro análogo. Los papeles o cuerpos semejantes así obtenidos se prestan muy bien para la reproducción por exposición de imágenes transparentes, tales como dibujos, calcos y otros semejantes.

Ya es sabido que este procedimiento de reproducción está basado en el fenómeno según el cual la exposición por medio del original transparente, dispuesto sobre la capa sensible a la luz, produce la destrucción del compuesto diazoico en los sitios en que la luz tiene acceso (probablemente con formación de un fenol), no pudiendo por consiguiente, este compuesto dar origen a una materia colorante azoica con los componentes de materias colorantes azoicas, mientras que en los sitios que no son impresionadas por la luz, el compuesto diazoico no se modifica, y puede, en condiciones favorables dar origen a una materia colorante azoica en un componente azoico.

Con referencia a las capas sensibles, en las que el componente azoico se halla presente al mismo tiempo que el compuesto diazoico, basta con desarrollar por medio de alcali, por ejemplo, amoniaco gaseoso u otra base volátil análoga. Si, por el contrario, no hay componentes azoicos presentes en la capa sensible a la luz, se deberá emplear una mezcla de álcali y un derivado azoico para la formación de la materia colorante.

La imagen obtenida será un positivo cuando se parta de un dispositivo transparente. El revelado mencionado anteriormente sirve al mismo tiempo para fijar la reproducción, puesto que una acción más prolongada de la luz no puede surtir efecto alguno.

Los compuestos diazoicos ya se han empleado con los fines especificados anteriormente, así como para lograr efectos semejantes, habiéndose hecho referencia de estos



procedimientos en las publicaciones siguientes:

- Patente alemana Feer: Nº 53.455 de 1889.  
 " " Green Grosz y Bevan: Nº 56.606 de 1890.  
 " " A.G.F.A: Nº 82.239 de 1894.  
 " " Schoen: Nº 111.416 de 1899.  
 " " Kalle: Nos: 376.385; 379.998; 381.551;  
 383.510; 386.433; 386.434.

Patentes inglesas Kalle: Nos: 210.862 y 234.818.

" francesa Kalle: Nº 558.463 y su Adición 30.585.

Tambien se encuentran en tratados sobre la materia datos sobre empleos o utilizaciones mas o menos análogos de compuestos diazoicos, por ejemplo, pudiéndose citar las publicaciones siguientes:

- Eders Jahrb.für Photographie, 1896 página 261.  
 Photographische Korrespondenz, Junio 1895.  
 Photochemische Studien, 1894, página 45.  
 Photo. Mitt.part. 37, página 263.  
 Journal of the Chem.Soc. 1907, página 35.  
 The Amateurphotographer, 1907, página 148.  
 Ber 1902, part. 34, página 1668.  
 Patente francesa Nº 457.446 de 1913.  
 Kodak Abstracts, 1924, página 29.

Asimismo se encuentran descripciones detalladas de compuestos diazoicos, sensibles a la luz en:

- Glotnikow, Lehrbuch der allgemeinen Photochemie, 1920, páginas 540 y siguientes.  
 Eder, Ausführliches Handbuch der Photographie 1926, Volumen 4, parte 2ª, páginas 469 y siguientes.

De todos estos procedimientos solamente el descrito por Kalle en los memorias descriptivas de sus patentes ha tenido aplicación de importancia en la práctica, aun cuando el papel sensible a la luz fabricado con arreglo a su procedimiento no dá tonos bastante oscuros, y las partes descoloradas (el fondo) no son o no quedan absolutamente incoloras. Los demas procedimientos no habrán quizas tenido aplicaciones prácticas de importancia porque los compuestos diazoicos utilizados, aunque dotados de bastante sensibilidad carecen



de estabilidad suficiente. Estos procedimientos adolecían, además, de las imperfecciones antedichas, tales como la imposibilidad de obtener un fondo suficientemente claro y una coloración bastante subida de las partes no impresionadas.

Segun las descripciones de las patentes de Kalle se emplea con el fin anteriormente indicado, un grupo especial de compuestos diazoicos, que son los anhídridos diazoicos, que también se conocen con el nombre de diazinas quinónicas. En consideración a que pueden ser empleados en combinación con los compuestos azoicos, los anhídridos diazoicos fueron incluidos en el sentido mas lato. Hase hecho hincapie acerca de lo conveniente que es el servirse de dichos compuestos para el objeto que nos ocupa, en razón a su gran estabilidad y de su pronunciada sensibilidad a la acción de la luz puesto que, como queda dicho, solamente se obtendrá un fondo descolorado de claridad suficiente cuando no se empleén tonos demasiado oscuros, sino mas bien pardos.

En la descripción de la patente inglesa Nº 234.818 Kalle reivindica de una manera general el empleo de aquellos compuestos diazoicos estables sensibles a la luz, que no se combinan de por si, en un medio ácido o neutro y que no son anhídridos diazoicos, sin que estos compuestos queden reducidos a un grupo bien definido. Los compuestos diazoicos mencionados en esta memoria han sido descritos en los demas paises por la Sociedad recurrente como anhídridos diazoicos en el sentido mas amplio, no consignándose en la memoria descriptiva base alguna para una protección mas extensa que la dada por las patentes correspondientes de los demas paises.

Ahora se ha caído en la cuenta de que estos compuestos aromáticos diazoicos que contienen en la categoria para el grupo diazoico un átomo de azoe terciario como derivado, y que no se prestan de por si para la formación de anhídridos diazoicos (o diazinas quinónicas) en el sentido mas lato, y que además, no contienen derivados que podrían permitir la formación de anhídrido con el grupo diazoico. Los grupos hidroxil-carboxil, sulfo-ácidos y amido-primarios y secundarios, son igualmente muy sensibles a la luz, y además estables, mientras que si bien



permiten obtener tonos muy subidos, se descoloran hasta que llegan a hacerse substancias práctica y completamente incoloras.

Esta descoloración completa implica desde luego que los compuestos diazoicos en cuestión no se combinan rápidamente en el medio en el cual se encuentran, pues de otra suerte, durante la descoloración formarían una materia colorante azoica (antes de que la cantidad total del compuesto diazoico quede destruida) con el fenol que se forma, y que por regla general es un compuesto azoico que se presta muy bien a la copulación puesto que entonces evidentemente no se podría obtener un fondo blanco.

Es por consiguiente en todo eso posible con los cuerpos diazoicos que se descoloran completamente utilizar un compuesto azoico con el cuerpo diazoico en la capa sensible a la luz. En cambio cuando se introduzca un compuesto azoico en la capa sensible, con los compuestos diazoicos mencionados anteriormente, que contenga en la categoría para del grupo diazoico un átomo de azoe terciario, resultará que aun en los medios ácidos usuales, la combinación no se puede evitar de manera duradera, colorándose la capa, y llegando a inutilizarse cuando se conserva aun durante un tiempo relativamente corto, (algunos días o hasta horas).

Estas combinaciones diazoicas pertenecen, por consiguiente a los cuerpos diazoicos de que se trata en la patente inglesa Nº 234.818, los cuales no convienen para ser empleados con componentes azoicos sobre papel puesto que se les debería añadir una cantidad tan grande de ácido para impedir la copulación de formarse que restaría mucha resistencia a las fibras del papel.

Así, pues, aunque los compuestos diazoicos que contienen un átomo de azoe terciario en la combinación para en el grupo diazoico muestren propiedades sorprendentes, cuando el componente azoico se añada solamente al revelarse, son menos convenientes para ser utilizados directamente con los compuestos diazoicos en la capa sensible a la luz.



Se ha ensayado reducir la capacidad de copulación o combinación de estos compuestos diazoicos introduciendo en el núcleo benzólico que encierra el agrupamiento diazoico otros derivados, tales como los halógenos, alquilos, oxialkilos, aralkilos, etc..... Cuando estos derivados se introduzcan, se puede influir en determinadas propiedades tales como el tono de color, la rapidez del revelado de la imagen, etc.... pudiéndose igualmente reducir la capacidad de combinación, sin llegar sin embargo a una resistencia contra la copulación suficiente para la práctica.

Los compuestos diazoicos que contienen en la categoría para del grupo diazoico un átomo de nitrógeno terciario tienen, además, la desventaja de que el fondo blanco de las imágenes que con ellos se hacen, llega a amarillearse muy pronto.

Los inconvenientes citados anteriormente son mas o menos inherentes a todo procedimiento en el cual se utilicen en una película sensibilizada cuerpos diazoicos con componentes azoicos para obtener reproducciones positivas. Como ya queda indicado, solo se ha conseguido evitar estos defectos, sino completamente, por lo menos en una medida suficiente en la práctica, eligiendo una categoría particular de combinaciones diazoicas, pero teniendo que renunciar entonces a los tonos de colores muy subidos para las imágenes, así como a un fondo completamente blanco. Además, por este procedimiento, al conservarse las imágenes el fondo está expuesto a llegar a hacerse mas o menos amarillo.

Ahora bien, se ha podido comprobar que unicamente se puede impedir que amarillee el fondo blanco de todas las hojas sensibilizadas a base de combinaciones diazoicas aun a la larga, añadiendo antes del revelado o durante esta operación un agente de reducción a las películas sensibilizadas. Como agentes de reducción se emplean ventajosamente combinaciones orgánicas tales como los aldehidos, las combinaciones alipáticas, amideas, combinaciones polioxidadas y con preferencia al mismo tiempo cantidades excesivamente escasas de "anti-oxigenos" de Moureu conocidos por publicaciones y las cuales obran catalítica-



mente (Chemische Zentralblatt 1922, I, 1317, C.R. 174, páginas 258-264 y siguientes). Si se añaden de antemano estos agentes a la película sensibilizada se tiene también la ventaja de impedir un amarilleamiento ligero que, de lo contrario se produce desde luego, durante la conservación de la película no expuesta aún a la luz. Operando de este modo se ha logrado obtener los hermosos tonos de colores subidos deseados sobre un fondo blanco durable, y poder utilizar prácticamente en la diazotipia las combinaciones de diazonio mencionadas anteriormente, que contienen en el lugar "para" con relación al grupo diazoico un átomo de nitrógeno terciario, no siendo posible todavía, sin embargo, formar las imágenes por medio de un procedimiento que no requiere un revelado más que con un alcali, puesto que las películas necesarias a este efecto y que contienen todos los elementos constitutivos del colorante azoico a producir eran demasiado inestables en lo referente a copulación.

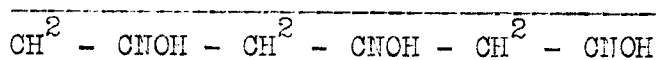
Sin embargo, hemos conseguido evitar este defecto por un medio completamente nuevo. Así es posible emplear en las películas reveladas únicamente por medio de un alcali, por ejemplo, de alcali gaseoso, cuerpos diazoicos que no presentan por sí mismos una gran resistencia contra la copulación en las mezclas prácticamente utilizables de compuestos azoicos y de ácidos inofensivos para el papel. En esta forma resulta menos limitada la elección de combinaciones diazoicas y las mismas combinaciones diazoicas pueden así emplearse muy ventajosamente, tales como las sales de diazonio antes mencionadas que contienen en la categoría "para" con relación al grupo diazoico un átomo de nitrógeno terciario como substitutivo y que con los componentes azoicos apropiados dan la tonalidad del color profundo deseado con un fondo perfectamente blanco.

Con arreglo a la invención se añaden a este efecto, a la película sensible, en lugar de un componente azoico, una combinación que no sea capaz de producir copulación, pero que al producirse o hacerse el revelado de la imagen por medio de un alcali, se transforma en un componente azoico. Tales



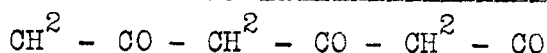
combinaciones pueden ser obtenidas por ejemplo, haciendo actuar una substancia con supresión de la función fenol sobre un componente azoico. Como ejemplo de semejante substancia podemos citar la hidroxilamina. Tambien se puede añadir este reactivo a la mezcla de combinación diazoica, y de componente azoico con el cual se contituye la pelicula sensibilizada, con prévia acción recíproca, sobre el componente azoico con formación de una combinación no susceptible de copulación, la cual, no obstante, regenera los componentes bajo ciertas circunstancias apropiadas como las que se presentan al revelarse la imagen con un alcali.

En esta forma, por la acción de la hidroxilamina sobre la floroglucina, puede producirse la tricetohexametileno-trioxina conocida.



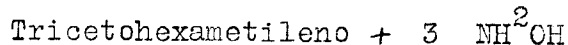
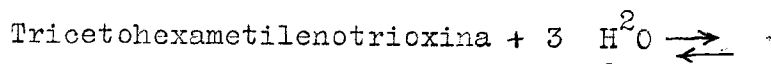
(Adolfo Bayer, Berliner Berichte 19, página 159).

En el momento de la descomposición, esta combinación engendra la tricetona.



la cual es isomera con la floroglucina.

En la pelicula sensibilizada donde <sup>se</sup> halla presente la tricetohexametileno-trioxina tienen lugar las reacciones siguientes al revelarse el colorante azoico:



Para las condiciones en las cuales el papel está conservado, el equilibrio de la primera reacción se desplaza práctica y completamente hacia el lado izquierdo. Pero si se efectua el tratamiento con un álcali, la copulación de la floroglucina con la combinación diazónica que entonces se produce opera un desplazamiento del equilibrio de la segunda reacción, y por consecuencia tambien de la primera reacción, hacia la derecha, lo que provoca al instante la consunción completa de la trioxina con formación de colorante azóico.



2

Para juzgar de este equilibrio es oportuno consignar que las mezclas de combinaciones diazonas de copulación activa con la floroglucina no pueden ser conservadas mas que algunos días, mientras que otras mezclas enteramente semejantes en las cuales la floroglucina ha sido reemplazada por una cantidad equivalente de tricetohexametilenotrioxina, se conservan durante meses enteros en las mismas condiciones, copulando, no obstante, las dos mezclas durante el tratamiento, por ejemplo, por medio de amoniaco, gaseoso, ocurriendo unicamente en este último caso que la copulación prosigue un poco mas lentamente. Ademas de la tricetohexametilenotrioxina, pueden producirse probablemente en la solución diluida de floroglucina e hidroxilamina, otras combinaciones no susceptibles de copulación (por ejemplo, una combinación de la composición  $C^6 H^3 (NHOH)^3$ ) o que se presenten como subproductos en la transformación de la combinación de la oxima en floroglucina capaz de copular. Conviene añadir que, cuando se emplean todas estas combinaciones, es preciso que en el momento del revelado haya presente algo de agua para provocar la descomposición. En la práctica, el papel y los vapores de amoniaco contienen cantidad de agua suficiente.

Si es necesario, los vapores de amoniaco pueden mantenerse húmedos intencionadamente.

Con un exceso suficiente de hidroxilamina, que, por ejemplo, puede adicionarse bajo la forma de clorhidrato de hidroxilamina, no se forman ya solamente con la floroglucina, sino, además, con los compuestos azóicos de copulación en general, (fenoles), combinaciones (probablemente del tipo oxima derivado de la forma acetónica del fenol correspondiente), que por si mismos no son capaces de copular, pero que se transforman en combinaciones capaces de copular bajo la acción de un álcali en presencia de una combinación diazónica.

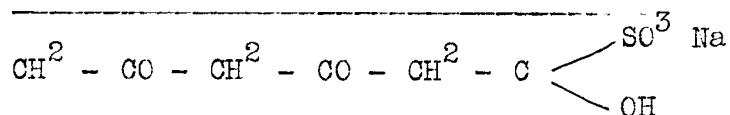
Para facilitar la formación de la combinación de hidroxilamina no susceptible de copulación y con objeto de contrarrestar la descomposición de esta combinación de hidroxilamina y en un componente con poder de copulación



durante la conservación, es muy ventajoso emplear un exceso de hidroxilamina así como el proteger el papel contra la humedad. Puesto que la formación de la combinación de hidroxilamina no se realiza sino lentamente, la presencia del exceso de hidroxilamina no tiene influencia alguna perjudicial en la rapidez del revelado por medio de álcali.

Se pueden citar como otros ejemplos de combinaciones que no forman componentes azóicos, pero que pueden transformarse en componentes semejantes bajo la acción combinada de la combinación diazónica y de una base.

Las combinaciones <sup>de</sup> bisulfitos que sean totalmente análogas a las tricetohexametilenoximas, tales como:



(véase Fuchs, Berliner Berichte, 54, páginas 245 y siguientes).

Otras análogas como por ejemplo:

El triacetotricetohexametileno y el tribenzoilotriacetotricetohexametileno (véase Heller, Berichte 42, página 2726) así como las combinaciones de bisulfitos las cianhidrinas, las hidrazonas, las fenilhidrazonas, semicarbozonas y otros análogos de los isómeros acetónicos de los fenoles, monofenoles o polifenoles.

Entre otras combinaciones apropiadas al fin que se persigue, procede considerar las combinaciones tales como las oximas, bisulfitos, etc.... de naturaleza alicíclica (y a la vez alifática y cíclica) que pueden transformarse en:

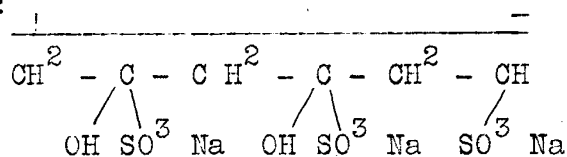
- 1 Amidoresoreina - 3,5.
- 1 Acetilamido-resoreina - 3,5.
- 1 Mercapto-resoreina - 3,5.
- la Oreina y sus análogos.

Todas estas combinaciones producen floroglucina u otras combinaciones con núcleo benzóico tres veces substituido.

Ademas, se produce, por ejemplo, resoreina por medio de la doble combinación con bisulfito de 3,5 de diceto-



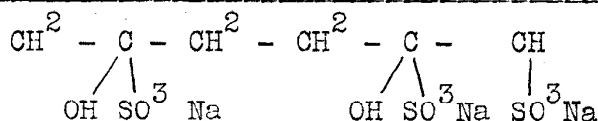
hexametileno ácido sulfónico, la combinación de composición siguiente:



Esta combinación es muy estable en un medio ácido transformándose en un medio alcalino, en una combinación de copulación enérgica.

Una combinación que provoque la formación de hidroquinona es, por ejemplo, la siguiente, descrita por Fuchs, Berichte 52, página 2281.

1.4 dioxihexametilenotrisulfónico 1.2.4.



Fuchs, Berichte 52, página 2286 admite la posibilidad de encontrarse con análogos isómeros de la pirocatequina.

La 1.4.6.8. tetraoxinaftalina puede dar también con los bisulfitos, la hidroxilamina, etc... productos de condensación los cuales se fijan bajo la forma acetónica; lo propio ocurre con las combinaciones derivadas del carvacrol como la carvoxima y otros productos de condensación. Todas estas combinaciones pueden utilizarse con arreglo al presente invento. Estas varias combinaciones con de carácter alicíclico no transformándose más que por copulación en verdaderos derivados benzólicos. Sin embargo, es posible también partir de combinaciones no copulativas y de estructuras benzólicas que pueden transformarse en componentes susceptibles de copulación, particularmente por la acción del amoníaco, tal como los etersulfitos de los fenoles, naftoles, etc..... los cuales producen, con el amoníaco, las aminas correspondientes (Bucherer en el Journal praktische Chemie 96. 65, dá la fórmula general-  $\text{RO SO}^2\text{H} + 3\text{NH}^3 = \text{RNH}^2 + (\text{NH}^4)^2 \text{SO}^3$ ).

Una constitución puramente aromática no está tampoco excluida de las combinaciones de la hidroxilamina con muchos fenoles. La función fenol se halla más bien suspendida en estas combinaciones.

2 MAY 19



Otros derivados aromáticos que no son componentes azóicos, pero que pueden transformarse en estos componentes, son los cuerpos diazóicos que son suficientemente estables en medio ácido, pero que, en un medio alcalino y sin acción de la luz, pierden el azoe y se transforman en fenoles,

Semejantes combinaciones diazóicas para que se puedan utilizar con el fin deseado, deberán palidecer a la luz hasta llegar a ser incoloras. Pueden constituir por si mismas la película sensibilizada o ser mezcladas con combinaciones diazóicas, que en medio alcalino, no sufren descomposición con pérdida de azoe, pero palidecen, sin embargo, hasta llegar a ser incoloras.

Se ha podido comprobar por ensayos que empleando en la película sensibilizada la hidroxilamina y otros agentes análogos, que contrarrestan al poder de copulación, no tan solo se traba dicho poder de copulación, sino que por otra parte se obtiene un fondo mas bello y mas blanco que el que se obtendría sin el empleo de esta adición.

En todo caso, la transformación de las combinaciones sin poder de copulación en componentes azóicos tiene lugar en una misma fase de trabajo que el revelado de la imagen. Para esto se emplea con ventaja el álcali gaseoso. Pero como es natural, tambien puede revelarse en un baño alcalino.

Se ha comprobado igualmente que es factible realizar el revelado por medio de una combinación alcalina en polvo que se esparce sobre la imagen a revelar. Habrá que tener cuidado en este caso de que haya presente una cantidad suficiente de humedad, puesto que en estado seco el revelado se verifica con demasiada lentitud.

Como combinación alcalina, se emplea ventajosamente el estanato de sodio.

No obstante, bajo determinadas condiciones podemos constituir tambien de otro modo el medio necesario para el revelado.

Se ha comprobado, sobre todo, que el emplear una mezcla de una combinación diazóica con una combinación procedente de

2 MAY 1954



un componente azóico por la acción de una sustancia que suspenda la función fenol, tal como la hidroxilamina, también se puede revelar la imagen sin necesidad de añadir un álcali. A este efecto, la película sensibilizada deberá contener una sal de una base enérgica con un ácido de escasa volatilidad o con un ácido que se descomponga por el calor. En este caso es posible un revelado rápido, por simple calentamiento. Por medio de calentamiento, las combinaciones de hidroxilamina se descomponen de manera notoria y de esta forma se regeneran o recuperan los componentes azóicos con poder de copulación. Al mismo tiempo, el ácido flojo o descomponible combinado con la base enérgica queda evacuado por el calor, así como por la influencia del radical ácido de la combinación del diazonio. El medio, se convierte, pues, en neutro o escasamente alcalino, lo cual, a la temperatura elevada, provocará una copulación rápida.

En este procedimiento, en el que por razón de la sal a descomponer se requiere que haya en el acto una gran resistencia contra la copulación durante la conservación, es ventajoso, emplear sales de diazono que contienen en el lugar "para" con relación al grupo diazónico, un átomo de ázoe terciario, y en las que se hacen una o varias substituciones en el núcleo que contiene el grupo diazono.

Para impedir el paso de los colorantes azóicos formados, por lo general se suelen añadir sales, tales como por ejemplo, el cloruro de bario.

Si se efectúa el revelado en un baño que contenga los componentes azóicos, se pueden añadir la sal a este baño. En la mayoría de los casos es, sin embargo, ventajoso introducirla en unión de la combinación diazónica en la película sensibilizada.

#### EJEMPLOS.

---

1º.- Se prepara una solución de 2 partes en peso de 1 dimetilaminobenzol-4-cloruro de diazono por la dinitrogenación de la p-amidodimetilanilina con el ácido nitroso en 100



partes de agua. Se añade en esta solución 0.2 partes en peso de ácido oxálico y 10 partes en peso de cloruro de bario.

Se extiende la solución sobre papel y se seca.

Después de iluminar bajo un original transparente se hace el revelado en una solución debilmente alcalina de anilhidro del ácido *B* oxináftico a la cual se añade 0.4% de formaldehido.

Se obtiene una imagen positiva prácticamente negra sobre fondo blanco, la cual no llega a amarillearse durante su conservación. Se enjuaga o aclara seguidamente en una solución de formaldehido al 0.4%.

2ª.- Se prepara una solución de 30 partes en peso de cloroestano del compuesto diazónico derivado de

1 diisoamilamino y 3.5. xilenodiazono;

5 partes en peso de floroglucina,

5 partes en peso de clorhidrato de hidroxilamina y

100 partes en peso de agua.

La solución se derrama sobre un soporte como en el primer ejemplo.

El revelado de la imagen tiene lugar en una solución al 0.2% de sosa cáustica y de 0.4% de formaldehido. Se obtiene una imagen positiva negra la que no se pone amarilla por conservación.

3ª.- Se prepara una solución de

0.2 partes de floroglucina en 100 partes de agua, y se añade toda la cantidad de clorhidrato de hidroxilamina que sea precisa para que la reacción sobre la floroglucina, tal como se describe en Berichte 8, página 967 y 9, página 216, haya cesado. (Esta reacción se lleva a cabo, de preferencia como sigue, Reactivo: 0.200 gramos de clorhidrato de anilina y 0.100 gramos de  $\text{NaNO}_2$  se disuelven juntos en 100 centímetros cúbicos de agua. Después de bastante tiempo se forma un precipitado obscuro. Se separa este precipitado por filtración, y el líquido claro filtrado forma el reactivo. Se añaden dos gotas a un centímetro cúbico de floroglucina que se habrá diluido previamente hasta 10 centímetros cúbicos. En caso de que se

21 MAY



halla presente la floroglucina se produce a los 10 segundos una coloración amarilla completamente).

A esta solución se añaden luego:

1.5 partes del cloroestano del compuesto diazónico derivado del dimetilaminobenzol-4-diazono.

2.0 partes de ácido oxálico.

2.0 id de lactato de amonio.

1.0 id id urotropina.

2.0 id id aldehído glicérico.

0.02 id id pingallol.

0.01 id id clorhidrato de m-fenilenodiamina.

La solución se extiende sobre papel y se seca.

Después de alumbrado bajo un dibujo sobre un papel transparente se revela durante un periodo de 15 a 30 minutos, aproximadamente, en una cámara que contenga vapor de amoníaco. De esta manera se obtiene una imagen tan perfecta como negra sobre un fondo completamente blanco y que no se pone amarillo.

4<sup>a</sup>.- Se prepara una solución de

30 partes en peso de cloroestano del compuesto diazónico derivado de 1-diisoamilamino-3,5-xiloldiazono.

5 partes en peso de floroglucina.

30 partes en peso de ácido oxálico.

20 id id id id lactato de amonio.

20 id de urotropina.

20 id de aldehído glicérico.

0.2 parte de pirogallol.

0.1 id de clorhidrato de m-fenilenodia y

1000 partes en peso de agua.

La solución se extiende sobre el papel y se seca.

El papel no tiene estabilidad mas que durante un periodo relativamente corto.

Después del alumbrado bajo un dibujo sobre papel transparente, se revela durante 15 a 20 minutos en una cámara que contenga vapor de amoníaco. De esta forma se obtiene una imagen casi negra sobre un fondo blanco que no se amarillea jamás.



5<sup>o</sup>.- Se prepara una solución de  
1.5 partes en peso de cloroestano del compuesto diazónico derivado de 1-dimetilaminobenzol-4 diazono.  
0.8 partes de tricetohexametilenotrioxina.  
0.3. id de clorhidrato de hidroxilamina.  
2.0 id de ácido oxálico.  
2.0 id de lactato de amonio.  
1.0 id de urotropina.  
2.0 id de aldehido glicérico.  
0.01 id de m-fenilenodiamina.  
100 partes de agua.

La solución se extiende sobre el papel y se seca.

Después del iluminado bajo un dibujo sobre papel transparente, se revela durante 15 a 30 minutos en una cámara que contenga vapor de amoniaco. Se obtiene una imagen de matiz negro-pardusco sobre un fondo blanco. El fondo permanece blanco durante su conservación.

6<sup>o</sup>.- Se opera tal como queda indicado en el ejemplo 3<sup>o</sup>. La imagen obtenida no se revela, sin embargo, con el vapor de amoniaco, sino que se la tiene que friccionar con estanoato de sodio en polvo. En este caso tambien se obtiene una imagen negra sobre un fondo blanco que no se vuelve amarillo.

7<sup>o</sup>.- Se efectua la operación en primer término de la misma manera que queda indicada en el ejemplo 3<sup>o</sup>; no obstante se añade un poco mas de clorhidrato de hidroxilamina, reemplazándose las dos partes de ácido oxálico por 3 partes de acetato de sodio. El secado se efectúa a baja temperatura, teniendo mucha precaución. Después del iluminado, la imagen se revela por calentamiento, como por ejemplo por medio de una plancha como las que se usan para la ropa.

N O T A.

=====

Habiendo ya descrito y detallado con toda amplitud la naturaleza de mi invento así como la manera de llevarlo a cabo en la práctica, debo hacer constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de ligeras modifica-



ciones de detalle, sin que por ello se altere el principio fundamental del invento, y lo que constituye la esencia de dicho invento y por lo que solicitamos patente de invención por veinte años en España, es por: "Un procedimiento de preparación de reproducciones fotográficas", caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Por un procedimiento para la fabricación de diazotipos, en el cual una película que contiene combinaciones diazónicas que palidecen a la luz hasta quedar incoloras, es iluminada a través de un cliché u original transparente y luego revelada, y con la particularidad de contener la imagen preparada agentes de reducción, tales como por ejemplo los aldehídos, las combinaciones, amido alifáticas o las combinaciones polioxidadas.

2º.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el empleo de los agentes de reducción al mismo tiempo que cantidades excesivamente débiles de "antioxígenos" de Moureu que obran catalíticamente.

3º.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª y 2ª caracterizado por existir en la película sensibilizada los agentes de reducción.

4º.- Un procedimiento para la fabricación de diazotipos en el cual una película que contiene combinaciones diazónicas que palidecen a la luz hasta quedar incoloras, es iluminada a través de un cliché u original transparente y revelada luego, caracterizada por el hecho de contener la película sensibilizada una combinación que carece de poder de copulación que se transforma en un componente azóico al revelarse la imagen con un álcali.

5º.- Un procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado por el hecho de que la combinación sin fuerza copulativa se forma partiendo de un componente azóico por la acción de una sustancia que suspende la función fenol, tal como la hidroxilamina.

6º.- Un procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 4ª o 5ª caracterizado por el hecho de que las combinaciones que



se transforman, cuando tiene lugar la copulación, en un componente azóico, son derivados de los fenoles polifenolados, en particular la floroglucina.

7º.- Un procedimiento según las reivindicaciones 4ª a la 6ª caracterizado por el hecho de añadirse a las películas sensibilizadas un exceso de la substancia que suspende la función fenol, cuya presencia exige que las combinaciones que para adquirir el poder copulativo habrán de transformarse en componentes azóicos, queden privados de poder copulativo antes de revelar la imagen.

8º.- Un procedimiento para la fabricación de diazotipos en el cual una película que contiene combinaciones diazóicas que palidecen a la luz hasta quedar incoloras, es eliminada a través de un cliché u original transparente y luego revelada, caracterizado además por la introducción en la película sensibilizada de un agente de reducción la floroglucina y una sal de hidroxilamina.

9º.- Un procedimiento para la fabricación de diazotipos, en el cual una película que contiene combinaciones diazóicas que palidecen a la luz hasta quedar incoloras, es iluminada a través de un cliché u original transparente y luego revelada, caracterizado además por el hecho de que un agente de reducción se encuentra en la imagen preparada y la combinación diazóica empleada no es bastante resistente por sí misma contra la copulación para constituir conjuntamente con un componente azóico una película estable, si no se añaden más substancias que una cantidad de ácido inofensiva para la fibra de papel.

10º.- Un procedimiento según la reivindicación 9ª, caracterizado por el hecho de contener la película sensibilizada una combinación que carece de poder de copulación, la cual se transforma en un componente azóico al revelarse la imagen con un álcali.

11º.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizado por el hecho de emplearse como combinaciones diazóicas, las sales de diazonio aromáticas que contienen en la división "para" con relación al grupo diazóico un átomo de nitrógeno terciario como sustituyente.



12<sup>a</sup>.-- Un procedimiento segun la reivindicación 11<sup>a</sup>, caracterizado por el hecho de que se emplean sales de diazonio en las cuales se hacen una o varias substituciones en el núcleo que contiene el grupo diazonio.

13<sup>a</sup>.-- Un procedimiento para la fabricación de diazotipos, en el que una pelicula que contiene combinaciones diazónicas que palidecen a la luz hasta quedar incoloras, es iluminada a través de un cliché u original transparente y luego revelada, caracterizándose por el hecho de disponer en un soporte apropiado una pelicula que contiene agentes reductores, componentes azóicos y sales de diazonio aromáticas clasificadas que tienen en la clasificación "para" con relación al grupo diazónico, un átomo de nitrógeno terciario y además, en el mismo núcleo uno o varios substituyentes, con objeto de fabricar un papel que sea estable durante un tiempo relativamente corto; en exponer la pelicula a la luz en un estado suficientemente fresco y revelarla luego en un álcali.

14<sup>a</sup>.-- Un procedimiento para la fabricación de diazotipos en el cual una pelicula que contiene combinaciones diazónicas que palidecen a la luz hasta convertirse en incoloras, es iluminada a través de un cliché u original transparente y luego revelada, caracterizándose por el hecho de que la pelicula sensibilizada contiene un agente de reducción y una combinación sin facultad de copulación que puede transformarse en componente azóico al ser revelada la imagen con un álcali, y que la transformación de esta combinación en componente azóico y la copulación de este componente con la combinación diazónica tienen lugar en una sola fase de trabajo.

15<sup>a</sup>.-- Un procedimiento con arreglo a lo especificado en las reivindicaciones 4<sup>a</sup> a 14<sup>a</sup> caracterizándose por el hecho de que el revelado de la imagen en una sola fase, tiene lugar por medio de un álcali gaseoso.

16<sup>a</sup>.-- Un procedimiento segun las reivindicaciones 4<sup>a</sup> a la 14<sup>a</sup> caracterizándose por el hecho de que <sup>el</sup> revelado de la imagen tiene lugar por medio de una combinación alcalina en polvo y principalmente por medio de estanato de sodio.



17<sup>a</sup>.-- Un procedimiento con arreglo a las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a la 16<sup>a</sup>, caracterizándose por el hecho de que durante el revelado o después de este se añade un cuerpo reductor en la imagen revelada.

18<sup>a</sup>.-- Un procedimiento para la fabricación de diazotipos en el cual una película que contiene combinaciones diazónicas que palidecen a la luz hasta convertirse en incoloras es iluminada a través de un cliché u original transparente y luego revelada, caracterizándose por el hecho de que la película sensibilizada contiene un agente de reducción, una combinación sin poder de copulación formada por medio de un componente azónico y de una sustancia que suspende la función fenol, como la hidroxilamina, y una sal de una base enérgica con un ácido que se escape de la película por calentamiento.

19<sup>a</sup>.-- Un procedimiento según la reivindicación 18<sup>a</sup>, caracterizándose por el hecho de que en la película sensibilizada se emplean como combinaciones diazónicas sales de diazonio aromáticas, las cuales contienen en el lugar "para" con relación al grupo diazónico, un átomo de nitrógeno terciario como agente de sustitución y en las cuales se hacen una o varias sustituciones en el núcleo que contiene el grupo diazonio.

20<sup>a</sup>.-- Un procedimiento según las reivindicaciones 18<sup>a</sup> a 19<sup>a</sup>, caracterizándose por que el revelado de la imagen se efectúa sencillamente por calentamiento.

21<sup>a</sup>.-- Un procedimiento en que se emplean películas sensibilizadas que contienen combinaciones diazónicas que palidecen a la luz hasta quedar incoloras, así como agentes de reducción tales como por ejemplo, los aldehidos, combinaciones amideas, alifáticas y las combinaciones polioxidadas.

22<sup>a</sup>.-- El procedimiento de reproducción fotográfica según la reivindicación 21<sup>a</sup>, caracterizándose por el hecho de que las películas sensibilizadas contienen al mismo tiempo cantidades excesivamente débiles de "antioxígenos" de Moureau que obran catalíticamente.

23<sup>a</sup>.-- El procedimiento según las reivindicaciones precedentes en el que las películas sensibilizadas, contienen combinaciones diazónicas que palidecen a la luz hasta quedar



incoloras y contienen además, agentes de reducción y una combinación sin facultad de copulación la cual se transforma en un componente azóico después del revelado de la imagen con un álcali.

24º.- El procedimiento según las reivindicaciones precedentes en el que las películas sensibilizadas <sup>combinaciones</sup> contienen/diazóicas que palidecen a la luz hasta convertirse en incoloras, comprendiendo agentes de reducción y una combinación que carece de poder de copulación que se forma partiendo de un componente azóico, por la acción de una sustancia que suspende la función fenol, tal como la hidroxilamina.

25º.- En el procedimiento de reproducciones fotográficas según las reivindicaciones precedentes, el empleo de películas sensibilizadas que contienen combinaciones diazóicas que palidecen a la luz hasta quedar incoloras, agentes de reducción y una combinación sin facultad de copulación, la cual está formada por la acción de una sustancia tal como la hidroxilamina sobre los fenoles polifenolados y particularmente la floroglucina.

26º.- En el procedimiento de reproducciones fotográficas según las reivindicaciones 23ª a la 25ª, las películas sensibilizadas que contienen un exceso de hidroxilamina.

27º.- En el procedimiento de reproducciones fotográficas según las reivindicaciones 23ª a la 26ª, las películas sensibilizadas que contienen agentes de reducción, floroglucina y una sal de hidroxilamina.

28º.- En el procedimiento de reproducciones fotográficas, el empleo de películas sensibilizadas que contienen agentes de reducción y una combinación diazóica que no es bastante resistente por sí misma contra la copulación, para formar juntamente con un componente azóico, una película estable, si no se añade otra sustancia más que una cantidad de ácido, inofensiva para la fibra del papel.

29º.- En el procedimiento de reproducciones fotográficas, con arreglo a la reivindicación 28ª, el empleo de películas sensibilizadas, que contienen además, un componente azóico y una sustancia que no sea el ácido resistente contra



la copulación.

30ª.- En el procedimiento de reproducciones fotográficas segun la reivindicación 28ª, el empleo de las películas sensibilizadas que contienen por otra parte, una combinación sin poder de copulación, la cual se transforma en un componente azóico despues del revelado de la imagen con un álcali.

31ª.- En el procedimiento que se especifica en las reivindicaciones precedentes, el empleo de las películas sensibilizadas que contienen sales de diazonio aromático que tienen en la categoría "para" con relación al grupo diazóico, un átomo de nitrógeno terciario como agente de substitución, así como agentes de reducción y una combinación sin facultad copulativa que se transforma en un componente azóico al ser revelada la imagen con un álcali.

32ª.- En el procedimiento que se especifica en la reivindicación 31, el empleo de películas sensibilizadas, caracterizándose por el hecho de que en las sales de diazonio se han hecho una o varias substituciones en el núcleo que comprende el grupo diazonio.

33ª.- En el procedimiento que se especifica en las reivindicaciones precedentes, el empleo de las películas sensibilizadas que contienen una sal de diazonio aromática que contiene en la categoría "para" con relación al grupo diazóico, un átomo de nitrógeno terciario, y además en el núcleo que contiene el grupo diazóico, uno o varios substituyentes, así como agentes de reducción y un componente azóico.

34ª.- En el procedimiento que se especifica en las reivindicaciones precedentes, el empleo de las películas sensibilizadas que contienen combinaciones diazóicas que palidecen a la luz hasta convertirse en incoloras, agentes de reducción, una combinación sin poder copulativo formada por un componente azóico y una substancia que suspende la acción fenol, tal como la hidroxilamina, y una sal de una base enérgica con un ácido que se elimina de la película por calentamiento.

35ª.- En el procedimiento con arreglo a la reivindicación 34ª, las películas sensibilizadas caracterizándose por el hecho de contener sales de diazonio aromáticas clasificadas en la categoría "para" y que tienen con relación al grupo

21 MAR



- 22 -

diazóico, un átomo de nitrógeno terciario, y en el núcleo que contiene el grupo diazonio uno o varios substitutivos.

"Un procedimiento de preparación de reproducciones fotográficas", tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de veintidos hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 21 de Mayo de 1927.

Chemische Fabriek L. van der Grinten.

P.P.

Don Dador  
D. SANJUAN GONZALEZ