



Solicitantes: Don MANO von ZIFFER y  
Don FRITZ KROMPHOLZ

Nacionalidad: Austriaco y suizo respectivamente.

Residencia: BERNA (Suiza), Monbijoustr. 51

Objeto de la patente de introducción: "PROCEDIMIENTO PARA  
LA OBTENCION DE REPRODUCCIONES UNI-O MULTICOLORES"

#### MEMORIA DESCRIPTIVA

La mayoría de los procedimientos para la obtención de reproducciones en colores naturales se basa en el hecho de que la gelatina blanda absorbe fácilmente los colorantes, mientras que la gelatina endurecida no puede colorearse o solo con dificultad, aprovechándose además esta  
5 circunstancia para obtener de una manera sencilla reproducciones en colores naturales sobre papel de impresión, mediante traslado de las imágenes coloreadas absorbidas al papel de impresión gelatinoso. El inconveniente inherente  
10 a estos procedimientos de impresión de no permitir la reproducción del blanco con la pureza deseada, solo ha podido eliminarse, cuando se ha procedido al empleo de la gelatina endurecida como cliché de impresión, lográndose la formación de relieves en la gelatina curtida por diso-  
15 lución de la gelatina no endurecida mediante lavado en



agua caliente. En este procedimiento no obstante, se ha presentado la nueva dificultad de que la gelatina endurecida, que por sí no admite los colorantes, ha tenido que prepararse de manera adecuada para la absorción de los mismos, lo que no se ha logrado satisfactoriamente con arreglo a los métodos conocidos hasta la fecha. Todos estos procedimientos que se basan en el principio de la absorción, tienen siempre dos grandes inconvenientes que limitan considerablemente su empleo en la práctica. Consisten estos inconvenientes en primer lugar en que los contornos de las imágenes impresas obtenidas de acuerdo con dichos procedimientos resultan muy poco claros y desvanecidos, ya que el colorante que pasa desde la gelatina del cliché a la gelatina del papel de impresión, no solo penetra en sentido vertical, sino además se extiende también lateralmente en dicha capa, dando origen a los citados contornos deficientes; y en segundo lugar las impresiones de absorción muestran una graduación alterada del colorido en relación con el original, según se expondrá más adelante, lo que constituye un inconveniente capital para la obtención de los colores naturales en las impresiones tricolores. Con el fin de eliminar los contornos desvanecidos en la impresión se ha propuesto emplear para el papel de impresión una gelatina especialmente dura, y por lo tanto, menos absorbente. De este modo se obtiene una mejora parcial en las reproducciones, pero no ha sido posible eliminar el repetido inconveniente, reduciéndose en cambio la velocidad de impresión y siendo necesario servirse de prensas adecuadas para la obtención de impresiones uniformes. También



ha sido propuesto añadir a la gelatina de impresión un mordiente de composición metálica u otros similares, tal como se utilizan para fijar los colorantes en las tintorerías de materias textiles. La añadidura de tales mordientes origina en primer lugar el endurecimiento de la gelatina, lo que disminuye la extensión lateral de los colorantes de impresión; pero su fijación real y completa mediante la formación de este barniz no ha podido obtenerse en la fotografía, es decir, en unión con gelatina, mientras que en la tintorería se logra el efecto deseado con dicho barniz por ser secundado por la acción química de la misma fibra textil. Se ha demostrado, al contrario, que una fijación posterior de las reproducciones mediante unos tratamientos químicos en baños adecuados y la aplicación de una capa protectora de coloidon ha sido necesario contra la acción de la humedad.

Hasta la fecha no ha podido eliminarse el inconveniente de la alteración en la graduación del colorido de las imágenes impresas, cuyas alteraciones quedan originadas por una parte porque los colorantes absorbidos desaparecen en su mayoría en los sitios muy finos y delgadísimos del relieve de gelatina durante el lavado necesario del cliché de impresión coloreado antes de su aplicación sobre el papel, y, por otra parte, porque el traspaso del colorante desde el cliché al papel de impresión no se efectúa de manera completa, sinó solamente hasta llegar a un cierto estado de equilibrio.

El objeto del invento consiste en que el colorante queda fijado transitoriamente en la capa de gelatina, curtida de manera adecuada, en forma insoluble o difícil-



mente soluble en el agua, de modo que durante el lavado de la disolución de colorante adherente no se pierden detalles algunos de la imagen coloreada, quedando dicho colorante nuevamente libre por efecto de la preparación química correspondiente del papel de impresión y permitiendo así el traspaso del mismo desde la capa de gelatina curtida a la respectiva capa del papel de impresión, en la cual queda precipitado en forma insoluble en el agua debido a la preparación química correspondiente de dicho papel. La precipitación inmediata y completa del colorante al penetrar en la gelatina, evita toda extensión lateral del mismo e incluso en el caso de emplearse una gelatina blanda, se logra una claridad absoluta de la reproducción. De esta manera se efectúa el traspaso del colorante desde el cliché al papel de impresión en su totalidad y no solamente hasta llegar a cierto equilibrio y con rapidez extraordinaria, debido a la fuerte afinidad química en relación con el desprendimiento del mismo. El traspaso completo de la imagen coloreada logrado por este procedimiento permite obtener una impresión sin la menor alteración en la graduación del colorido, mientras que con los procedimientos de absorción utilizados hasta la fecha, solo ha podido obtenerse un traspaso parcial del colorante hasta llegar a cierto estado de equilibrio, resultando por este motivo una reproducción diferente de los tonos intermedios, en relación con los fondos, y, por lo tanto, una impresión vaga por el equilibrio de los contrastes. En vista de que el cliché de gelatina absorbe una cantidad determinada del colorante hasta su saturación, y cuyo colorante pasa integramente al papel de impresión, por formar una



combinación química con la gelatina del mismo, se obtienen de acuerdo con el presente procedimiento por primera vez copias impresas en colores siempre iguales, lo que no puede lograrse con los procedimientos de absorción conocidos, incluso si se mantienen tiempos de impresión iguales.

La fotografía y especialmente la fotografía multicolor, carece de agentes fijadores adecuados que permiten precipitar los colorantes en la gelatina en forma insoluble y de una manera tan perfecta como lo exige el presente procedimiento, con excepción de los conocidos mordientes atrayentes de colorantes, a los cuales se hará referencia más adelante. Para la precipitación de colorantes ácidos y especialmente sulfácidos de acuerdo con el presente procedimiento, se ha encontrado como producto adecuado la sal de bario. Para su aplicación se incorpora convenientemente dicha sal en la capa del papel de impresión en forma insoluble, por ejemplo, como carbonato de bario finamente distribuido, coloreándose el relieve de impresión por ejemplo mediante azul puro "Diamin FF". El colorante que pasa al papel de impresión se precipita seguidamente en el mismo como sal de barita insoluble, debido a la reacción química que se efectúa. Oprimiéndose sobre esta reproducción azul y en completa concordancia con la misma el cliché de gelatina correspondiente al extracto de la parte encarnada de la imagen, coloreado con "Carmoisin D", se obtiene la impresión encarnada. Mediante aplicación de la impresión amarilla de manera análoga, se obtiene la reproducción multicolor con toda claridad. Si se emplean para la impresión colorantes básicos,



se pueden añadir a la gelatina del papel de impresión las combinaciones de mordientes atrayentes de colorantes antes mencionados, y que son por ejemplo, yoduro de cobre, yoduro de plata, sulfocianuro de cobre. Estas combinaciones fijan los colorantes básicos e impiden su extensión lateral mediante formación de una combinación adicional insoluble en el agua. El efecto de dichos mordientes es distinto en este caso de lo conocido hasta la fecha, toda vez que se aplica una imagen coloreada al mordiente emulsionado en la gelatina del papel de impresión y no el colorante a la imagen formada por el mordiente. Es conveniente utilizar mordientes blanqueados y solubles en el fijador, pues en muchos casos de aplicación, por ejemplo, para diapositivos o películas cinematográficas, es imprescindible que las reproducciones en colores sean completamente transparentes. De acuerdo con el invento, esto se logra mediante tratamiento de las imágenes coloreadas aplicadas sobre mordientes en baños susceptibles de provocar la disolución del mordiente y la fijación simultánea del colorante. Para este tratamiento pueden emplearse los fenoles sulfurados, así como los ácidos complejos de la clase de los tungstíco-fosfóricos y molíbdico-fosfóricos.

Si se imprime con colorantes ácidos y básicos sobre la misma capa, se añaden a esta última sustancias de efectos químicos diferentes, permitiendo una vez la precipitación de colorantes ácidos y otra vez la de colorantes básicos. Por ejemplo se pueden añadir a dicha capa del papel de impresión carbonato de bario y sulfocianuro de cobre.



Desde luego, los mencionados fijadores de los colorantes, u otros que tengan cualidades similares, asimismo pueden incorporarse directamente a la gelatina, toda vez que tambien con ella forman una combinación parcial, provocándose por los efectos de los mismos la precipitación instantánea de dichos colorantes básicos en forma de combinaciones insolubles y transparentes en el momento de su penetración en la gelatina.

Con el fin de lograr la penetración del colorante necesario para la impresión en la gelatina del cliché de impresión curtido, lo que generalmente presenta serias dificultades por el endurecimiento de dicha gelatina, se ha propuesto agregar a esta última substancias adecuadas, como por ejemplo dextrina, azúcar y otros cuerpos indiferentes que despues de su disolución aumentan la porosidad de la gelatina, y, por lo tanto, su poder absorbente. Por la disolución de estos productos adicionales, por otra parte, se aumenta tambien la tendencia de los finos tonos intermedios de desprenderse con facilidad durante el lavado con agua caliente. Los relieves lavados obtenidos de la manera conocida con reveladores exentos de sulfitos, es decir, con reveladores que solo contienen la substancia reveladora y alcalis o muy pequeñas cantidades de sulfito, presentan las mismas dificultades arriba indicadas para la coloración, mientras que con arreglo al procedimiento objeto de esta patente se logra una coloración muy fácil a base de un método de revelación especial. Se ha comprobado que las cualidades de los relieves gelatinosos con respecto a la absorción de disoluciones de colorantes pueden ser muy diferentes, si se somete los mismos a un tratamiento sepa-



5-1-1

rado de revelación o bien a una revelación uniforme alcali-  
na. De acuerdo con el procedimiento se obtiene una capa de  
gelatina curtida, adecuada para la impresión y teniendo la  
forma de una capa gelatinosa con relieve, de la manera si-  
200 guiente: Una emulsión de halógenos de plata, preparada con  
gelatina lo mas blanda posible y aplicada sobre un portador  
transparente, formado preferentemente de celuloide, se ex-  
pone a la luz a través de dicho portador y debajo de un ne-  
gativo. Acto seguido se baña la capa expuesta a la luz pri-  
205 meramente en una solución alcalina, por ejemplo en una so-  
lución de carbonato de potasa, y luego se introduce la misma  
en una solución de substancia reveladora, que tiene la pro-  
piedad de curtir la gelatina en los sitios de la imagen en  
los cuales se efectua simultaneamente la reducción del ha-  
210 lógeno de plata expuesto a la luz. Para esta revelación  
puede emplearse por ejemplo la pirocatequina. A continua-  
ción, se disuelve la gelatina mediante tratamiento en agua  
caliente de manera conocida en los sitios de la imagen que  
no han sido expuestos a la luz ni revelados, y en los cuales,  
215 por lo tanto, la gelatina no ha sido curtida, obteniéndose  
de este modo un relieve de gelatina curtida correspondiente  
a la imagen. Un relieve de gelatina obtenido mediante tra-  
tamiento separado en una solución alcalina y otra de la  
substancia reveladora, según queda descrito, puede colorear-  
220 se totalmente ya dentro de unos 15 segundos, permitiendo  
tambien el empleo de disoluciones de colorantes que al  
aplicarse sobre relieves obtenidos por revelación ordinaria  
en soluciones reveladoras alcalinas y pobres en sulfito, no  
han dado resultado.

225 El colorante así absorbido por la gelatina del

./.



relieve, de acuerdo con el presente invento, adopta transi-  
toriamente y antes de su aplicación sobre el papel de impre-  
sión un estado insoluble o difícilmente soluble.

En el empleo de materias colorantes de caracter  
230 ácido, cuyos ácidos colorantes libres son insolubles, bas-  
ta introducir el relieve ligeramente coloreado sin lavar  
en un baño acidulado, lo que origina la precipitación del  
colorante en el relieve en forma de un ácido colorante. A  
continuación se pueden limpiar las partes libres de gela-  
235 tina mediante lavado en agua sin que se tenga que temer  
la más mínima pérdida del colorante absorbido por la gela-  
tina. Antes de oprimir el relieve así preparado sobre el  
papel de impresión, se baña el mismo en una solución que  
transforma el estado insoluble del colorante en un estado  
240 soluble. Tratándose de ácidos colorantes, se emplean para  
este fin por ejemplo baños alcalinos.

En lugar de tratar el papel de impresión en un  
baño preliminar formado por una solución química que libera  
el colorante insoluble unido con la gelatina del relieve  
245 de impresión, se puede de una manera todavía más sencilla  
introducir en la misma capa gelatinosa del papel de impre-  
sión ya durante su preparación un cuerpo sólido con efec-  
tos químicos correspondientes. Para librar el ácido colo-  
rante se prepara el papel de impresión por ejemplo con fos-  
250 fato de sosa tribásico que no ataca la gelatina ni pierde  
su eficacia por influencias atmosféricas, sino su acción  
alcalina empieza solo en el momento de la opresión del re-  
lieve húmedo, transformándose entonces por su eficacia al-  
calina el ácido colorante insoluble en la sal soluble co-  
255 rrespondiente.

./.



1934

Empleando colorantes básicos para la impresión, se transforman éstos de manera análoga en las bases colorantes insolubles, sometiendo la gelatina del relieve a un baño alcalino, o bien introduciendo la misma por ejemplo en un baño de ácido pícrico que los transforma en una combinación insoluble y de fácil descomposición. Utilizando materias colorantes de carácter básico se puede también aprovechar la misma gelatina para la transformación transitoria del colorante en estado insoluble en el relieve, en cuyo caso se emplean para el coloreado de la gelatina preferentemente tales colorantes básicos que poseen una afinidad química con respecto a cuerpos albuminoides tan elevada que forman con la gelatina misma una combinación química más estable. Además, se pueden aún agregar a dicha gelatina ciertos cuerpos químicos que aumentan esta afinidad de los colorantes básicos y la estabilidad de la combinación que forman con la gelatina del relieve, cuyos productos, por ejemplo, pueden ser caseinas, glidinas de yodo, óxidos de metales coloides y otros similares, o bien se pueden introducir tales productos posteriormente en la gelatina del relieve o provocarlos en la misma. En este último caso se procede por ejemplo de tal manera que se emplea un revelador de composición especial o al cual se han añadido ciertos productos que le confieren la cualidad de depositar en la gelatina durante el proceso de la revelación ciertos productos de oxidación u otros similares que favorecen la unión de los colorantes. Esta combinación química del colorante con la gelatina del relieve de impresión, de acuerdo con este procedimiento, se deshace durante la operación del cliché contra el papel de impresión, debido a pro-



ductos químicos que se añaden a la gelatina del mismo. Esto puede ya efectuarse por el cuerpo químico que se agregó a la gelatina del papel de impresión para la inmediata fijación del colorante durante su penetración, siempre y cuando su afinidad química con respecto al colorante resulta superior a la del colorante con relación a la gelatina.

En vista de que el traspaso de la imagen, es decir, la formación de la misma por los colorantes sobre la superficie preparada para este fin, solo requiere pocos segundos, de acuerdo con el procedimiento, objeto del presente invento, la concordancia de los clichés o relieves de impresión coloreados no puede obtenerse tal como suele procederse en los conocidos procedimientos de absorción mediante desplazamiento sucesivo de los mismos, sinó esta operación ha de efectuarse por medio de un dispositivo automático que tiene el objeto de garantizar la perfecta superposición de las imágenes en el momento de efectuarse la opresión de los clichés contra el papel de impresión. Este dispositivo puede construirse de diferente manera, siendo su principio el siguiente: Los relieves se colocan uno encima de otro, antes o después de la coloración, en estado seco o húmedo, por ejemplo en un marco de tal manera que todos concuerdan exactamente unos con otros. Acto seguido, se fijan los mismos en dicho marco por ejemplo mediante grapas y se perforan en diferentes sitios mediante un perforador dispuesto en el citado marco. Sobre una placa adecuada se disponen unos clavos del mismo tamaño y distribuidos de la misma manera que los agujeros perforados en los respectivos relieves, fijándose a continuación el papel receptor de la imagen sobre esta placa y procediéndose a la aplicación de



uno de los distintos clichés coloreados, quedando el mismo perfectamente guiado por dichos clavos. La misma operación se repite con los restantes clichés, obteniéndose de esta manera una superposición perfecta de los distintos colores. Además se logra la gran ventaja de que los clichés de impresión solo tienen que ajustarse una sola vez, manipulación que ya no tiene que repetirse durante la obtención de las reproducciones como hasta la fecha, pudiéndose, por lo tanto, obtener las mismas con mucha rapidez y precisión.

325 El procedimiento descrito no es conocido ni ha sido patentado en España, pero se practica ya en Suiza, por cuyo motivo se solicita patente de introducción al amparo de la vigente legislación. Como fuente de origen se cita la patente suiza nº 154.844.

N O T A

330 Ampliamente descrito el invento así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que puede estar sometido a variaciones de detalles, sin que por ello se modifique su principio fundamental, siendo lo esencial y por lo que se solicita patente de introducción por diez años en España y sus Colonias:

335 1) Procedimiento para la obtención de reproducciones uní- o multicolores mediante capas de gelatina curtidas formando relieve, caracterizado porque el colorante se fija transitoriamente en la capa de gelatina curtida en forma insoluble o difícilmente soluble en el agua, de manera que durante el lavado de la solución de colorante adherente no se pierden en modo alguno detalles de la imagen,



quedando dicho colorante nuevamente libre por efecto de la preparación química correspondiente del papel de impresión y permitiendo así el traspaso del mismo desde la capa de gelatina curtida a la respectiva capa del papel de impresión en la cual queda precipitado en forma insoluble en el agua debido a la preparación química correspondiente de dicho papel de impresión.

350                   2) Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque una materia colorante de carácter ácido, absorbida en la capa de gelatina curtida, queda fijada en forma de ácido colorante insoluble por medio de un baño en agua acidulada.

355                   3) Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque una materia colorante de carácter básico, absorbida en la capa de gelatina curtida, queda fijada en forma de base colorante insoluble por medio de un baño en agua alcalina.

360                   4) Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque un colorante de carácter básico, absorbido en la capa de gelatina curtida, se transforma por medio de agentes de sedimentación en combinaciones insolubles y de fácil descomposición.

365                   5) Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplean para la coloración de la capa de gelatina curtida tales colorantes básicos que tienen una afinidad química tan elevada con relación a cuerpos albuminoides que forman una combinación química con la misma gelatina.

370                   6) Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque la unión del colorante de absorción con la capa de gelatina curtida se logra mediante añadidura



de tales cuerpos químicos que permiten combinación de una  
 375 combinación insoluble o difícilmente soluble y de fácil  
 descomposición con el colorante.

7) Procedimiento según reivindicación 6ª, caracterizado por la añadidura de caseinas.

380 8) Procedimiento según reivindicación 6ª, caracterizado por la añadidura de óxidos de metales coloides.

9) Procedimiento según reivindicaciones 1ª, 4ª y 6ª, caracterizado porque los cuerpos químicos que originan la unión del colorante de absorción se añaden posteriormente a la capa de gelatina ya curtida.

385 10) Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque las capas de gelatina curtidas se obtienen mediante revelación curtiende de emulsiones de gelatina a base de halógenos de plata, produciéndose por medio de agregaciones correspondientes al revelador productos de  
 390 reacción susceptibles de formar una combinación química con el colorante.

11) Procedimiento según reivindicación 1ª con empleo de colorantes de carácter ácido, caracterizado por la incorporación de materias alcalinas a la capa gelatinosa  
 395 del papel contra la cual se oprime la capa de gelatina curtida, cuyas materias alcalinas tienen por efecto de librar nuevamente el colorante fijado.

12) Procedimiento según reivindicación 1ª, con empleo de colorantes de carácter básico, caracterizado por  
 400 la incorporación de materias ácidas a la capa gelatinosa del papel contra la cual se oprime la capa de gelatina curtida, cuyas materias ácidas tienen por efecto de librar nuevamente el colorante fijado.

13) Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque la preparación del papel de impresión para  
 405



el desprendimiento del colorante fijado en la capa de gelatina curtida, se efectua con tales materias que motivan la precipitación del colorante trasnasoado sobre el papel en forma insoluble en el agua.

410 14) Procedimiento según reivindicación 13ª, caracterizado por el empleo de sulfocianuro de cobre para la preparación del papel de impresión.

415 15) Procedimiento según reivindicación 13ª, caracterizado por el empleo de tiofenoles para la preparación del papel de impresión.

420 16) Procedimiento según reivindicación 13ª, caracterizado por el empleo de ácidos complejos de la clase de los tungstico-fosfóricos y molibdico-fosfóricos para la preparación del papel de impresión.

425 17) Procedimiento según reivindicación 1ª con empleo de colorantes ácidos, caracterizado porque se añaden a la capa del papel de impresión substancias que provocan la precipitación de los colorantes en forma de sales colorantes insolubles en el agua.

430 18) Procedimiento según reivindicación 1ª, con empleo de colorantes sulfácidos, caracterizado porque se añaden a la capa del papel de impresión substancias que provocan la precipitación de los colorantes en forma de sales colorantes insolubles en el agua.

435 19) Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque se añaden a la capa del papel de impresión substancias con efectos químicos diferentes, pudiendo provocar las mismas una vez la precipitación de colorantes de caracter ácido y otra vez la precipitación



de colorantes básicos.

20) Procedimiento según reivindicaciones 17<sup>a</sup> a 19<sup>a</sup>, caracterizado porque se añaden a la capa del papel de impresión carbonato de bario y sulfocianuro de cobre.

440

21) Procedimiento según reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque las capas de gelatina endurecida que sirven para la impresión y que deben colorearse, se obtienen como capas de gelatina con relieves de tal manera que se introducen unas capas de emulsión de halógenos de plata expuestas a la luz mediante el portador de capas correspondiente en un baño de materias alcalinas exento de revelador, procediéndose acto seguido a la revelación de las mismas en un revelador exento de materias alcalinas con efectos curtientes, lavándose a continuación las partes no reveladas de las imágenes y, por lo tanto, tampoco curtidas, por medio de agua caliente.

445

450

455

460

465

22) Procedimiento según reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque los relieves parciales, curtidos y convenientemente obtenidos sobre folios transparentes, correspondientes a las distintas impresiones parciales de la reproducción multicolor, se colocan uno encima de otro en un marco de forma adecuada y provista de guías, cuidándose de la perfecta superposición de todos ellos, fijándose los mismos mediante grapas y procediéndose a continuación a la perforación de los folios por medio de un dispositivo fijado en el citado marco, cuyas perforaciones corresponden exactamente a unos clavos dispuestos en una base adecuada y en la cual se fija mediante los mismos el portador que habrá de llevar la impresión, pudiéndose seguidamente proceder a la opresión de los folios con las imágenes



parciales despues de aplicado el colorante respectivo y asegurando los citados clavos la exacta superposición de cada imagen parcial.

23) "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE REPRODUCCIONES UNI-O MULTICOLORES"

tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de diez y siete hojas mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, 5 de Mayo de 1934.-

MELNO VON ZIFFER y  
FRITZ KROMPHOLZ.-  
p.p.

PODER  
SANTOS L. CE

*Santos L. Cepeda*