

228016

P.- 14.464.-

15/19/27/334/ Printing.-



1956

228016

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de PHOTO-CHEMICAL COMPANY LIMITED, entidad británica, establecida en Film House, Wardour Street, Londres, Inglaterra, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE MATERIAL POSITIVO FORMADO POR VARIAS CAPAS PARA FOTOGRAFIA EN COLORES".

Este invento se refiere a un material positivo, perfeccionado para la fotografía en colores.

En el material sensibilizado, formado por varias capas, para la fotografía en colores hasta ahora propuesto y usado, ha habido la tendencia a correlacionar las propiedades ópticas y fotográficas del material positivo y negativo, con la consecuencia de que, la reproducción de un original,

228016



en una copia en color aceptable, sólo puede lograrse imprimiendo un tipo dado de negativo sobre un papel o película positiva que tengan las mismas características.

Una finalidad del presente invento es la de proporcionar un material sensibilizado positivo, formado por varias capas, para la fotografía en colores, de aplicación general para la impresión de material negativo, formado por varias capas, para la fotografía en colores, de características diversas.

El procedimiento existente para la fabricación de material sensibilizado formado por varias capas, está basado en dos principios clara y persistentemente definidos. En primer lugar, que si bien los campos de sensibilización para la luz azul, verde y roja deben tocarse o solaparse ligeramente en el material negativo, los campos de sensibilización de las emulsiones del material positivo no deben tocarse ni solaparse sino que han de dejar espacios vacíos entre ellos, en cuyos espacios las emulsiones positivas son insensibles a la luz y además, y en segundo lugar, que la variación de la sensibilidad de las emulsiones con la longitud de onda, en cada una de las tres secciones del espectro, debe presentar máximos en los mismos lugares, tanto en el negativo como en el positivo, para asegurar que la gradación de la densidad de color en el negativo, sea fielmente reproducida en el positivo al hacer la impresión.

Hemos encontrado ahora, que a partir de material negativo de características variadas, podemos obtener

228016



Y. 1955

reproducciones aceptables en color empleando un nuevo material positivo en el cual los campos de sensibilización de cada una de las tres capas se tocan o solapan en sus extremos, imprimiendo el material positivo mediante tres exposiciones sucesivas a través de filtros rojo, verde y azul que tienen limitados campos de transmisión.

5
De acuerdo con el presente invento, por lo tanto, proporcionamos un material positivo, formado por varias capas, para la fotografía en colores, en el cual, los campos de sensibilización de cada una de las tres capas, se tocan o solapan en sus bordes.

10
Preferimos que semejante material positivo tenga campos de sensibilización que no presenten máximos agudos en la relación entre la sensibilidad y la longitud de onda sino que, hasta donde sea posible, tenga regiones amplias y hasta máximas.

15
Preferimos, además, que los campos de sensibilización de semejante material positivo sean como sigue: entre 600 $m\mu$ y 740 $m\mu$ con un máximo en 670 $m\mu$ o aproximadamente, para la capa sensible al rojo; entre 500 $m\mu$ y 600 $m\mu$, con un máximo en 550 $m\mu$ o aproximadamente, para la capa sensible, al verde y entre 400 $m\mu$ y 500 $m\mu$ con un máximo en 450 $m\mu$ o aproximadamente, para la capa sensible al azul. Como antes se ha dicho, es preferible que dichos máximos sean amplios y poco definidos.

20
25
En la fabricación de material fotográfico positivo de acuerdo con el invento, podemos proceder, por ejemplo,

228016



AY. 1956

preparando de cualquier manera conveniente, una emulsión bromurada a la cual se hayan añadido uno o más sensibilizadores que presten a la emulsión una sensibilidad para la luz verde y, preferiblemente, de manera que la emulsión sea sensible a la luz entre 500 $m\mu$ y 600 $m\mu$. Después de recubrir una base fotográfica adecuada, por ejemplo, papel u otro material como película ininflamable, hasta el espesor deseado, con esta emulsión y dejada secar, se aplica una segunda capa formada por una emulsión bromurada a la cual se han añadido uno o más sensibilizadores que dan a la emulsión sensibilidad para la luz roja y preferiblemente, de manera que la emulsión sea sensible a la luz entre 600 $m\mu$ y 740 $m\mu$. Después de seca, se aplica preferiblemente, una capa de filtro amarillo y se seca, seguida de una tercera capa formada por una emulsión bromurada a la que no se añade sensibilizador alguno. Finalmente, son separados el papel o la película, con o sin capa de recubrimiento. En las capas citadas se adopta el procedimiento normal de incorporar un componente de copulación cian a la capa sensible al rojo, un componente de copulación magenta a la capa sensible al verde y un componente de copulación amarillo a la capa sensible al azul. En el material positivo fotográfico, de acuerdo con este invento, las capas que contienen los componentes de copulación cian y magenta, es decir, las capas sensibles roja y verde, respectivamente, pueden también estar formadas por emulsiones de cloruro o de cloro-bromuro y puede omitirse la capa filtro amarillo.

228016



1956

Los sensibilizadores capaces de conferir los campos de sensibilización requeridos al material fotográfico positivo, de acuerdo con el invento, son conocidos de los versados en el asunto. Sensibilizadores adecuados son, por ejemplo, los que siguen:

Emulsión sensible al rojo. Dá resultados satisfactorios una mezcla de benzotiazolpentacarbocianina y del colorante obtenido por condensación de la merocianina obtenida del 2-benzoilmetileno-4:5-difeniltiazol y de la etilrodanina con una molécula de 2-metil-4:5-difeniltiazol. Se logra buena sensibilización, entre 600 m μ y 740 m μ por ejemplo, añadiendo 0,0235 gramos del primer colorante y 0,047 gramos del segundo colorante por cada 30 kgs. de emulsión.

Emulsión sensible al verde. Dá resultados satisfactorios el 5-fenil-benzooxazol-9-etiltricarbocianina o la 5-fenil-benzooxazol-4:5-dimetilbenzotiazoltricarbocianina o mezclas de estas o un sensibilizador adecuado del tipo descrito en nuestra solicitud Número 222.640. Se obtiene una sensibilización adecuada dentro del campo de 500-600 m μ por ejemplo, añadiendo a cada 30 kgs. de emulsión, 0,15 gramos de 5-fenilbenzooxazol-4:5-dimetilbenzotiazoltricarbocianina.

Emulsión sensible al azul. Encontramos satisfactoria la sensibilidad inherente de una emulsión bromurada normal.

Si el material positivo obtenido de acuerdo con el invento, se emplease para sacar copias utilizando uno o más filtros de corrección según se hace corrientemente, se obtendrían reproducciones degradadas debidos a la incompleta

228016



separación de los tres colores primarios del espectro. Según se ha dicho antes y de acuerdo con el invento, puede sin embargo lograrse en el material positivo el grado de separación que se desee, de los tres colores primarios del espectro, sacando las copias por tres exposiciones sucesivas a través de filtros rojo, verde y azul, estando elegidos los filtros empleados de manera que la luz que transmitan afecte tan sólo a una parte del campo de sensibilidad de cada uno de las respectivas capas sensibilizadas del material positivo. De esta manera, y aunque no quedan espacios vacíos entre los campos de sensibilidad del material positivo, exponiendo el material positivo a la luz de una estrecha banda de onda por medio de dichos filtros, sólo son afectadas pequeñas porciones, de antemano elegidas, del campo de sensibilización del material positivo. Debido a este método de triple exposición, cada capa del material positivo es expuesta por separado y puede darse a cada capa la exposición que individualmente requiera. Por lo tanto, si bien es importante que la banda de onda transmitida por el filtro, se corresponda aproximadamente con los máximos de absorción del material negativo y que los filtros sean elegidos para que actúen así, no nos preocupamos de las posiciones de los máximos de sensibilidad del material positivo sino que podemos utilizar regiones en los campos de sensibilización inferiores al máximo y situadas a cada lado de los máximos.

La luz que en particular ha de ser empleada en cada una de las tres exposiciones para sacar las copias, depende de las características del material negativo y para cada

228016



exposición empleamos un filtro que deje pasar una banda estrecha que corresponda sustancialmente al máximo de absorción del color en cuestión del material negativo.

Si, por ejemplo, el campo completo de sensibilización para el verde del material positivo se extiende desde 480 $m\mu$ hasta 600 $m\mu$, usamos un filtro que solo transmita entre digamos, 540 $m\mu$ y 570 $m\mu$ para un tipo de material negativo que tenga un máximo de absorción para el verde en este campo y un filtro que transmite digamos, entre 520 $m\mu$ y 550 $m\mu$ para otro material negativo que tenga su máximo de absorción para el verde en el último campo. Por lo tanto, empleando el método de las tres exposiciones para obtener las copias y usando filtros de campo limitado, podemos sacar copias con reproducción correcta de los colores con cualquier tipo o marca de negativo sobre el mismo material positivo.

Por lo tanto, de acuerdo con una particularidad del presente invento, proporcionamos un procedimiento para impresionar material positivo formado por varias capas, para la fotografía en colores, según el invento, empleando una imagen sobre un material negativo de fotografía en colores, en el cual, la impresión sobre dicho material se efectúa sometándolo a tres exposiciones sucesivas a través de filtros rojo, verde y azul, dejando pasar cada uno de dichos filtros, respectivamente, luz de estrechas bandas de onda que no se tocan ni se solapan y que se corresponden sustancialmente con los máximos de absorción de cada uno de los dichos colores en el material negativo.

228016



En la práctica del procedimiento, según el invento, procedemos, por ejemplo, como sigue. Las curvas de absorción de cada una de las tres capas del material negativo elegido, son determinadas por procedimientos normales espectrofotométricos, con lo que se hallan las posiciones de los máximos de absorción de los colorantes que forman las tres imágenes coloreadas en el material negativo. Después se seleccionan los filtros rojo, verde y azul que tengan transmisiones máximas en una banda de ondas de 30-50 μ tan coincidentes como sea posible con los respectivos máximos de absorción del material negativo. Bien por contacto o por proyección, se hacen las tres exposiciones sucesivas, una a través de cada filtro, sobre el material positivo de acuerdo con el invento, ajustando la duración de cada exposición mediante un ensayo o por determinación con la célula foto-eléctrica, para llegar al equilibrio de colores. Después se somete a tratamiento el material positivo y se termina como de costumbre.

Los métodos adecuados para la producción de filtros que tengan las características de transmisión requeridas para ser utilizados en el procedimiento de acuerdo con el invento, son bien conocidos por los versados en la materia. Así, para obtener un filtro rojo que tenga un campo limitado de transmisión, puede, por ejemplo, seguirse el siguiente método. 300 gramos de gelatina son dispersados en 1.200 c.c. de agua destilada y se añaden a la dispersión 500 cc. de una disolución filtrada de 12 gramos de tartrazina,



1956

4
5
10
15
12 gramos de Violeta Acido y 1 gramo de Verde Naftol B. en agua destilada. La dispersión mixta de gelatina y colorante, se cuela por plumón de cisne y después de la adición de agentes humidificantes y endurecedores adecuados, se extiende sobre ambas caras de una base de celuloide. De esta manera se obtiene un filtro que transmite la luz roja por encima de los 640 μ con un máximo a los 660 μ . Procediendo de modo enteramente análogo, pero tomando 14 gramos de tartrazina, 10 gramos de Violeta Acido y 1 gramo de Verde Naftol B. se obtiene un filtro para el rojo con transmisión por encima de 610 μ y un máximo a 625 μ . Ambos filtros, combinados con un filtro preparado de la misma manera empleando azul de toluidina de una densidad apropiada para absorber la luz de menos de 680 μ en el primer caso y la luz de menos de 650 μ en el segundo caso, suministran filtros que transmiten luz entre 640 μ y 680 μ y entre 610 μ y 650 μ respectivamente.

20
25
De modo análogo, eligiendo otras proporciones de los colorantes, Verde Naftol B y tartrazina, se pueden obtener filtros verdes que tengan las características de transmisión que se deseen. Los colorantes adecuados para preparar filtros azules son, por ejemplo, Toluidina B (PINA), Verde Azul para filtros (PINA) y Azul para filtros Michrome) cuyas proporciones pueden ser ajustadas para dar filtros azules que tengan el campo de transmisión que se desee.

Es evidente que la densidad de un filtro cualquiera, es función de la concentración de los colorantes em-



gido, es decir, la banda de transmisión máxima de los tres filtros incluye 670 m μ , 530 m μ y 450 m μ , respectivamente.

Los filtros preparados de esta manera fueron colocados en posición, en un soporte de filtros unido al montaje de lentes de un aparato de ampliación y colocado el negativo detrás de la lente, se hicieron tres exposiciones sucesivas a través de los filtros rojo, verde y azul, una tras otra, sobre una hoja de papel sensibilizado, determinando la duración de cada exposición por ensayo o por medida, de manera de dar una imagen combinada de densidad normal y de correcto equilibrio de colores.

El papel sensibilizado empleado fué preparado aplicando las siguientes capas a un papel fuerte recubierto de barita:

- 15 1. Emulsión bromurada del contraste y velocidad requeridos, sensibilizada al verde entre 500 m μ y 600 m μ por adición de 0,25% de perclorato de 5-fenilbenzoxazol-4:5-dimetilbenzotiazol-tricarbocianina-etilo y conteniendo un formador de color magenta con un amplio máximo de absorción de unos 550 m μ .
- 20 2. Emulsión bromurada del contraste y velocidad requeridos, sensibilizada para el rojo entre 600 m μ y 740 m μ por adición de 0,036% de ioduro de etil benzotiazolpentacarbocianina y 0,07 % de un colorante preparado condensando primero sulfato de etil 2-benzoil-metileno-4:5-difeniltiazol con etilrodanina
- 25 y condensando después la merocianina resultante (después de preparar con sulfato de dietilo su sal cuaternaria) con una molécula de sulfato de etil-difenil-tiazol. Esta capa contie-



ne también un formador de color cian con un ancho máximo de absorción de unos 660 μ .

3. Sol de plata en gelatina que absorba selectivamente la luz de longitudes de onda menores de 500 μ , preparado de acuerdo con los procedimientos conocidos.

4. Emulsión bromurada del contraste y velocidad requeridos, con una sensibilidad para la luz de 400 μ a 500 μ y que contenga un formador de color amarillo con un máximo de absorción ampliada de unos 430 μ .

Entre la primera y segunda capas y entre la segunda y tercera capas, se pusieron entrecapas de gelatina simple.

Después de hacer las tres exposiciones sobre el papel sensibilizado, este fué revelado, detenido, blanqueado, fijado y lavado de la manera usual para dar una copia de densidad satisfactoria y de correcto equilibrio de colores.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en la Gran Bretaña, el 18 de Abril de 1955, bajo el Número 11.152/55, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

228016



356

---- N O T A ----

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

5 1º. Mejoras introducidas en la preparación de material positivo, formado por varias capas, para fotografía en colores, según las cuales los campos de sensibilización de cada una de las tres capas se tocan o solapan en sus extremos.

10 2º. Mejoras, tal como se reivindican en la reivindicación 1, según las cuales, los respectivos campos de sensibilización son anchos y, preferiblemente las regiones de máximos no presentan máximos acusados.

15 3º. Mejoras, tal como se reivindican en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, según las cuales el campo de sensibilización para la capa sensible al rojo está entre 600 m μ y 740 m μ .

4º. Mejoras, tal como se reivindican en cual-



quiera de las reivindicaciones precedentes, según las cuales el campo de sensibilización para la capa sensible al verde, está entre 500 μ y 600 μ .

5 5º. Mejoras, tal como se reivindican en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, según las cuales el campo de sensibilización para la capa sensible al azul está entre 400 μ y 500 μ .

10 6º. Mejoras, tal como se reivindican en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, según las cuales el sensibilizador para la capa sensible al rojo es una mezcla de benzotiazolpenta-carbocianina y el colorante producido por condensación de la merocianina obtenida del 2-benzoilmetileno-4:5-difeniltiazol y la etilrodanina con una cantidad molar de 2-metil-4:5-difeniltiazol.

15 7º. Mejoras, tal como se reivindican en la reivindicación 6, según las cuales se añaden a cada 30 kgs. de la emulsión que forma la capa, 0,0235 gramos, aproximadamente, de benzotiazolpentacarbocianina y 0,047 gramos, aproximadamente, de dicho colorante.

20 8º. Mejoras, tal como se reivindican en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, según las cuales, el sensibilizador para la emulsión sensible al verde es una o una mezcla de más de una de las sustancias siguientes:
5-fenilbenzoxazol-9-etiltricarbocianina; 5-fenilbenzoxazol-
25 4:5-dimetilbenzotiazoltricarbocianina y aquellas descritas y reivindicadas en la Patente Número 222.640.

9º. Mejoras, tal como se reivindican en la rei-



vindicación 8, según las cuales se añaden a cada 30 kgs. de la emulsión que forma la capa, 0,15 gramos, aproximadamente, de 5-fenilbenzoxazol-4:5-dimetilbenzotiazol-tricarbocianina.

5 10º. Un método de imprimir material positivo formado de varias capas, para la fotografía en colores, según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, a partir de una imagen sobre material fotográfico negativo en colores, en el cual la impresión sobre dicho material se efectúa sometiéndolo a tres exposiciones separadas a través
10 de filtros rojo, verde y azul, dejando pasar cada uno de estos filtros, respectivamente, luz de limitadas bandas de ondas que no se tocan o se solapan y que se corresponden sustancialmente con los máximos de absorción de cada uno de dichos colores en el material negativo.

15 11º. Un procedimiento, tal como se reivindica en la reivindicación 10, en el cual cada uno de dichos filtros está elegido de modo que tenga una transmisión máxima en una banda de onda no mayor de 50 μ , aproximadamente, y coincidente con los respectivos máximos de absorción del
20 material negativo que ha de ser reproducido.

12º. Un procedimiento, tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 10º. u 11º., en el cual dichos filtros son filtros de interferencia.

25 13º. Mejoras introducidas en la fabricación de material positivo formado por varias capas, para fotografía en colores.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-

228016



tecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez y seis hojas y la presente, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 16 MAY. 1956

P. A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder.