

18 OCT



18 OCT 1961

271324

271324

# MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por veinte años en España, por "PROCEDIMIENTO PARA

LA PRODUCCION DE COPIAS SEGUN EL PROCEDIMIENTO DE TRANS

FERENCIA DE LOS COMPLEJOS DE PLATA POR DIFUSION".

a favor de

GEVAERT PHOTO-PRODUCTEN N. V.

domiciliado en MORTSEL (Antwerpen), BELGICA

Inventor: D. Louis Maria de Haes, de nacionalidad belga.

Prioridad: De la solicitud de Patente Holandesa nº 257.057 del 20 de Octubre de 1960.



271324

La presente invencion se relaciona con una material fotografico mejorado para ser empleado en el procedimiento de transferencia de los complejos de plata por difusion y con un procedimiento para el empleo de este material.

5           Según los procedimientos conocidos de transferencia de los complejos de plata por difusion, cuyo desarrollo se describe en la patente estadounidense nº 2.352.014, solicitada el 21 de Julio de 1941, en las patentes británicas nº 614.155, solicitada el 2 de noviembre de 1939, y nº 654.630 solicitada el 4 de Septiembre de 1946, y en la  
10           patente alemana nº 887.733 solicitada el 24 de Enero de 1941, una capa de emulsion sensible a la luz de halogenuro de plata está expuesta a una imagen y entonces puesta en contacto con una capa receptora de imagen especialmente preparada, en la presencia de un revelador y de un disolvente del halogenuro de plata. Las partes expuestas de la  
15           imagen está reveladas y no sufren ningún cambio. Las partes no expuestas son disueltas por el disolvente del halogenuro de plata que se halla ya sea en el revelador ya sea en la capa receptora, transferidas por difusion hasta la capa receptora en contacto con la capa de emulsion y convertidas ahí por revelado en plata metálica. La conversión es  
20           efectuada por la acción catalítica de los gérmenes de revelado presentes en la capa receptora o precipitadora de plata. Estos gérmenes consisten en metal o sulfuro de metal finamente dividido. De este modo se forma una imagen en la capa receptora después de la separación entre sí de la última y de la capa de emulsion.

25           Para obtener una difusion uniforme de las sales de plata, se necesita un contacto temporal íntimo de la capa de emulsion y de la capa receptora. Sin embargo, si ambas capas contienen gelatina endurecida o no endurecida, el poder adhesivo es demasiado fuerte en el momento de la separación. Se ha tratado de evitar esta dificultad substituyendo la gelatina por otros ligamentos.  
30

271524-3-



5

Así es conocido, como se describe en la patente alemana nº 869.008, solicitada el 13 de Enero de 1950 que la separación entre sí de la capa de emulsión y de la capa receptora es facilitada, si se reemplaza la gelatina total o parcialmente en por lo menos una o dos capas, por otras sustancias formadoras de capa como derivados celulósicos, poliamidas, poliésteres, alcoholes polivinílicos, acetatos de polivinilo, acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados, acetales de polivinilo u otras resinas sintéticas o naturales.

10

Es también conocido por la Patente británica nº 748.892, solicitada el 25 de Marzo de 1953 incorporar almidón a la capa de emulsión y a la capa receptora de imagen.

15

Además es conocido como se describe en la patente británica nº 814.154, solicitada el 7 de junio de 1957, que se puede efectuar la separación entre sí de la capa de emulsión y de la capa receptora de imagen, aún después del secado prácticamente acabado, si se incorpora a una de estas dos capas por lo menos, éter de almidón o galactomanano.

20

Otro método para facilitar la separación entre sí de la capa de emulsión y de la capa receptora de imagen consiste en aplicar sobre la capa de emulsión y/o sobre la capa receptora de imagen, una capa auxiliar o de superficie. Es conocido, como se describe en la patente alemana nº 1.055.953, solicitada el 20 de Enero de 1958, que se puede emplear a este propósito almidón o derivados del almidón.

25

Si se emplea un material sensible a la luz y un material receptor de imagen, uno de los cuales comprende como una capa para facilitar la separación, una capa auxiliar como se describe en la técnica anterior citada previamente, se ha observado que durante el tiempo que estos materiales son sometidos a presión entre los rodillos de la máquina de revelado, las capas auxiliares insuficientemente duras e hinchadas demasiado fácilmente, producen imágenes poco definidas. Se ha ex-

30



271324

perimentado muy frecuentemente esta dificultad cuando se separa rápidamente entre si la capa de emulsión y la capa receptora de imagen.

5

la solicitante ha descubierto ahora que se pueden obtener imágenes muy claras, aun si se deja la capa de emulsión y la capa receptora de imagen en contacto por sólo poco tiempo después de la transferencia de los complejos de plata por difusión, si, en la fabricación del material receptor de imagen o del material sensible a la luz, se aplica sobre este material una capa de superficie de una sal de alginato soluble en agua en la presencia de sales metálicas solubles en el agua. Durante su aplicacion, esta capa de sal de alginato es endurecida in situ por las sales metálicas hasta una delgada capa de alginato de metal insoluble en el agua.

10

15

Como sales apropiadas, se pueden emplear sales solubles en el agua de casi todos los metales que forman un compuesto insoluble en el agua con la sal de alginato soluble en el agua. Ejemplos de tales metales apropiados son el calcio, el estroncio, el bario, el cerio, el uranio, el titanio, el cromo, el manganeso, el hierro, el cobalto, el niquel, el cobre, el cinc, la plata, el cadmio, el mercurio, el aluminio, el talio y el plomo.

20

25

Se pueden incorporar estas sales solubles en el agua a cualquier capa del material receptor de imagen, aunque preferentemente se las añade a la capa que se halla inmediatamente bajo la capa de la sal de alginato. Se pueden variar mucho las cantidades de sales de metal añadidas aunque preferentemente se escoge entre 5 y 20 g por litro de solución formadora de capa. Se pueden tambien incorporar estas sales metálicas a la capa misma de sal de alginato. En todo caso la concentración de sales metálicas en la solución formadora de capa ha de ser escogida de tal manera, que el aumento de la viscosidad de esta solución no perturbe la aplicación de la capa. Por último se pueden tambien incorporar las sales metálicas al soporte mismo.

30

- 5 -  
271324



5 Aunque preferentemente se aplica la capa de sal de alginato sobre el material receptor de imagen, se puede tambien aplicar sobre el material sensible a la luz o aún sobre ambos. Se puede incluso incorporar la sal de alginato al ligamento del material sensible a la luz y/o del material receptor de imagen.

10 La sal de alginato o sal del ácido algínico utilizada según el método de esta invención, debe de ser soluble en el agua. Su peso molecular puede variar entre 18.000 y 200.000. Sales de alginato apropiadas para este propósito son por ejemplo: Alginato de sodio, alginato de potasio, alginato de amonio, alginato de magnesio y alginato de trietanolamina. Se las emplea en soluciones acuosas en concentraciones que varían entre 5 y 60 g. por litro de composición para aplicar la capa. Sin embargo, de ningún modo estas cantidades son críticas, y si es necesario, se pueden variar fuera de estos límites.

15 La adherencia requerida de la capa de alginato de metal insoluble en el agua a la capa subyacente es mejorada fuertemente, si se incorpora a la capa de sal de alginato un endurecedor conocido para gelatina, por ejemplo formaldehído o glioxal. Tal sustancia endurece superficialmente la capa de gelatina subyacente por difusión. Esta adherencia tambien es mejorada considerablemente, si se aplica la capa de sal de alginato a una temperatura relativamente elevada, es decir en 60° y 90°C.

20 Una ventaja importante en el uso del material receptor de imagen fabricado según el método de esta invención es el más amplio margen de manipulación conferido al procedimiento de transferencia de los complejos de plata por difusión. Efectivamente, gracias a los tiempos de contacto breves del material sensible a la luz y del material receptor de imagen, estos materiales pueden ser empleados con éxito en la fabricacion de dos o más copias a partir de una sola hoja expuesta de material sensible a la luz. Tambien para la aplicacion en

25

30



la máquina de revelado a través de la cual se hace pasar el material que hay que revelar a una velocidad de 7,5 cm por segundo, el tratamiento rápido en el baño puede ser acoplado al presente a una rápida separación entre sí de la capa de emulsión y de la capa receptora de imagen, de manera que el procedimiento de transferencia por difusión es acelerado considerablemente. El tiempo de tratamiento del material sensible a la luz con el líquido revelador antes del contacto con el material receptor de imagen, puede ser disminuido hasta 2 segundos por cada punto del material. Después de presionar ambos materiales, ya se puede separarlos entre sí después de un periodo de 10 segundos, que es necesario para la transferencia por difusión.

Se obtiene una imagen bien legible. Preferentemente se escoge la temperatura del revelado entre 18° y 24°C. Una máquina de revelado para tratamiento rápido se describe e ilustra en la patente británica n° 858.323, solicitada el 6 de febrero de 1.959.

Gracias a las propiedades de adherencia mutua fuertemente mejoradas, el material receptor de imagen puede también ser separado entre sí del material sensible a la luz después de un tiempo de contacto prolongado, y aún en estado caliente o frío, después de haber sido secado completamente, sin riesgo de romper estos materiales.

En cuanto al uso del nuevo procedimiento, éste puede ser empleado por lo general con los procedimientos conocidos de la técnica de la transferencia de los complejos de plata por difusión y los respectivos materiales conocidos, como se describe en "Progress in Photography" Vol. I, 1940-1950, páginas 76-77 y 140; Vol. II, 1951-1954, páginas 156-157; Vol. III, 1955-1958, páginas 24-36 y en la literatura de patentes allí citada.

Se puede utilizar en el procedimiento de la presente invención cualquier emulsión de halogenuro de plata, a condición de que su sal de plata expuesta sea revelada bastante rápidamente durante el proce-



dimiento de transferencia por difusión, y de que su sal de plata no expuesta sea complejada bastante rápidamente. A este fin se usan preferentemente emulsiones de cloruro de plata, que pueden contener bromuro de plata o yoduro de plata, a las cuales han sido añadidos otros ingredientes para conferir las características deseadas. Ejemplos de emulsiones de halogenuro de plata apropiadas se describen en la patente francesa nº 1.140.526 solicitada el 27 de Diciembre de 1925.

La capa receptora de imagen puede ser compuesta de un soporte sólo, o de un soporte provisto de una capa de un coloide orgánico permeable al agua conteniendo gérmenes de revelado.

Gérmenes de revelado de halogenuros de plata apropiados para obtener en la capa receptora de imagen, la imagen conteniendo plata, son los sulfuros de metales pesados, por ejemplo de antimonio, de bismuto, de cadmio, de cobalto, de plomo, de níquel, de plata y de zinc. A este fin selenuros, polisulfuros, poliselenuros, mercaptanos, halogenuro estanoso, metales pesados o sus sales, y halogenuros de plata velados, son también apropiados. Las sales complejas de sulfuro de cinc y de sulfuro de plata son eficaces solas o mezcladas con tioacetamida, ditiobiureto o ditio-oxamida. Entre los metales pesados, la plata, el oro, el platino, el paladio y el mercurio, son particularmente dignos de mención, y especialmente en su forma coloidal. Entre ellos los metales preciosos son los más activos.

Se pueden incorporar estos gérmenes de revelado al material de soporte mismo, o se pueden aplicar sobre un soporte apropiado como el papel, a partir de sus soluciones o dispersiones en medios coloidales como la gelatina. Para evitar el enrollamiento del material receptor de imagen que contiene gelatina, se puede añadir, como es conocido generalmente un paliol como glicerol o sorbitol a la composición a partir de la cual se verterá la capa receptora de imagen.

La composición de la solución reveladora del halogenuro de plata



271324

5

es la de una solución reveladora convencional para la transferencia de complejos de plata por difusión: contiene los ingredientes necesarios para el revelado del halogenuro de plata expuesto como hidroquinona y 1-fenil-3-pirazolidona y a veces un solvente del halogenuro de plata no revelado por ejemplo tiosulfato sódico, tiocianato sódico o amonia. Naturalmente, el solvente del halogenuro de plata puede hallarse tanto en el material receptor de imagen como en el revelador.

10

Más detalles sobre la composición de la capa de halogenuro de plata, del material receptor de imagen y de los baños y sobre las máquinas de exposición y de revelado se dan en el libro "Progress in Photography", citado anteriormente en las patentes de invención mencionadas en dicho libro y en la patente británica nº 858.323.

15

Los siguientes ejemplos ilustran la invencion, sin limitar el alcance de la misma.

Ejemplo 1.-

Se produce un material receptor de imagen vertiendo sobre papel de 90 g/m<sup>2</sup> una capa receptora de imagen a partir de una suspensión de 40°C de la siguiente composición:

20

agua	675 cm <sup>3</sup>
gelatina	68 g.
suspension acuosa al 0,1 % de plata coloidal	25 cm <sup>3</sup>
tiosulfato de sodio	122 g
sorbitol	100 g
cloruro de estroncio	10 g

25

Esta suspensión se vierte de tal modo que cada litro cubra 40 m<sup>2</sup> de papel. Después de secar esta capa, se aplica una segunda capa a partir de la siguiente solución de 60°C :

30

Alginato de amonio	25 g
agua	965 cm <sup>3</sup>
formaldehido acuoso al 40 %	10 cm <sup>3</sup>

271324

- 9 -



de tal modo que cada litro cubra 50 m<sup>2</sup> de papel. Después se seca esta capa. Se pone el material receptor de imagen obtenido sobre la capa de emulsión de halogenuro de plata de un material sensible a la luz preparado como se describe en el ejemplo 3 de la patente francesa nº 1.140.526 y expuesto a una imagen. Luego se hacen pasar ambos materiales a través de una solución de revelado de la siguiente composición y con tal velocidad que cada parte de material sea mojada durante 2 segundos:

sosa cáustica	11 g
sulfito sódico anhidro	100 g
bromuro potásico	1,5 g
hidroquinona	9 g
1-fenil-3-pirazolidona	1,5 g
agua para hacer	1000 cm <sup>3</sup>

Inmediatamente después se presiona la capa receptora de imagen y la capa sensible a la luz en contacto íntimo en una máquina de revelado como se describe en la patente británica nº 858.323. Al cabo de 10 segundos de contacto se separan entre sí los dos materiales. Se obtiene en la capa receptora una imagen bien legible del original.

#### Ejemplo 2.-

Se pueden obtener los mismos resultados favorables que en el ejemplo 1, si se reemplaza en la suspensión del ejemplo 1 el cloruro de estroncio por el cloruro de calcio.

#### Ejemplo 3.

Se produce un material receptor de imagen vertiendo sobre papel transparente de 60 g/m<sup>2</sup> una capa receptora de imagen a partir de una suspensión de 40°C de la siguiente composición:

Agua	685 cm <sup>3</sup>
gelatina	68 g
suspensión acuosa al 0,1 % de plata coloidal	25 cm <sup>3</sup>
tiosulfato de sodio	122 g.
sorbitol	100 g.

271324



Esta suspensión se vierte de tal modo que cada litro cubra 40 m<sup>2</sup> de papel. Después de secar esta capa, se embadurna esta capa con una solución de 60°C de la siguiente composición:

Alginato de amonio	2	g
Agua	290	cm <sup>3</sup>
Formaldehido acuoso al 40 %	10	cm <sup>3</sup>
Cloruro de estroncio	0,2	g

de tal modo que cada litro cubra 17 m<sup>2</sup> de papel. Seguidamente se seca esta capa. Después del mismo tratamiento del material receptor de imagen descrito en el ejemplo 1, se obtiene una imagen positiva del original.

Ejemplo 4.

Se vierte sobre un soporte de papel de 90 g/m<sup>2</sup> una capa receptora como la descrita en el ejemplo 1. Después de secar, se embadurna esta capa con una solución de 60°C de la siguiente composición:

alginato de amonio	60	g
Agua	930	cm <sup>3</sup>
formaldehido acuoso al 40 %	10	cm <sup>3</sup>

de tal modo que cada litro cubra 50 m<sup>2</sup> de papel. Seguidamente se seca esta capa.

Se hace pasar el material receptor de imagen a través de una solución de revelado simultáneamente con un material sensible a la luz y expuesto a una imagen, como el descrito en el ejemplo 1. Después de salir de la máquina de revelado, se secan los materiales receptor de imagen y sensible a la luz, eventualmente con calor, y finalmente se separan entre sí. Se obtiene una imagen positiva del original.

Ejemplo 5.-

Se vierte sobre un soporte de papel de 90 g/m<sup>2</sup> baritado una emulsión de gelatina-halogenuro de plata que contiene 10 g de cloruro de estroncio por litro de emulsión dispuesta para el revestimiento. Se



271324

vierte esta emulsión de tal modo que después de secar, cada metro cuadrado de papel lleve 1,3 g de cloruro de plata.

Se embadurna esta capa de emulsión con una solución de la composición siguiente:

5

alginato de amonio	6 g
agua	984 cm <sup>3</sup>
formaldehido acuoso al 40 %	10 cm <sup>3</sup>

de tal modo que cada litro de esta solución cubra 17 m<sup>2</sup> de papel sensible a la luz:

10

Sobre este material sensible a la luz que se expone a una imagen, se pone al lado de la emulsión un material sensible a la luz como el descrito en el ejemplo 1, que no lleva sin embargo capa auxiliar para facilitar su separación del material sensible a la luz. Después del mismo tratamiento descrito en el ejemplo 1, y de un periodo de contacto de 10 segundos, se obtiene una copia bien legible del original.

15

Ejemplo 6:

Después del revelado y de la transferencia por difusión como se describe en el ejemplo 1, un material sensible a la luz como el descrito en el ejemplo 5 y expuesto a una imagen, y un material receptor de imagen como el descrito en el ejemplo 1, son separados entre sí fácilmente después de un periodo de contacto de 10 segundos. Se obtiene una copia clara y bien legible del original.

20

REIVINDICACIONES

25

En resumen: La Patente de Invencion que se solicita, recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento para la produccion de copias según el procedimiento de transferencia de los complejos de plata por difusión, en el que se usa un material receptor de imagen comprendiendo un soporte y una capa precipitadora de plata conteniendo gérmenes de reve-

30



271324

lado, caracterizado porque este material receptor de imagen lleva una capa de superficie endurecida conteniendo un alginato metálico insoluble en el agua.

5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se produce in situ la capa de superficie endurecida mediante la reacción de una sal metálica soluble en el agua con una sal de alginato soluble en el agua.

10 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque la sal metálica soluble en el agua es cloruro de calcio o cloruro de estroncio y porque la sal de alginato soluble en el agua es alginato de amonio.

15 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el soporte es papel y porque los gérmenes de revelado consisten en un sulfuro metálico.

20 5ª.- Procedimiento para la producción de copias según el procedimiento de transferencia de los complejos de plata por difusión, caracterizado porque se usa un material sensible a la luz comprendiendo un soporte, una capa de halogenuro de plata y una capa de superficie endurecida conteniendo alginato de calcio y/o alginato de estroncio.

25 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª caracterizado porque se produce in situ la capa de superficie mediante la reacción de una sal metálica soluble en el agua con una sal de alginato soluble en el agua.

30 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque la sal metálica soluble en el agua es cloruro de calcio o cloruro de estroncio y porque la sal alginato soluble en el agua es alginato de amonio.

8ª.- Procedimiento para la producción de una imagen en un material no sensible a la luz por la transferencia de complejos de plata por difusión a partir de un material sensible a la luz y expuesto,

271324<sup>13</sup> -



caracterizado porque una o ambas superficies de estos materiales que están en contacto durante la transferencia, consisten en o comprenden uno o mas alginatos metálicos insolubles en el agua.

5 9ª.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invencion que se solicita:

" PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COPIAS SEGUN EL PROCEDIMIENTO DE TRANSFERENCIA DE LOS COMPLEJOS DE PLATA POR DIFUSION ".

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria que consta de trece páginas mecanografiadas.

Madrid, 18 de Octubre de 1961

ALFONSO UNGRIA