

Edgar G. Johnson y Byron
W. Neher

272477

272477



28 FEB 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

formulada el 27 de Noviembre de 1961, con el Núm. 272.477

e n

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY, -
entidad norteamericana, establecida en 900 Bush Avenue, -
Saint Paul 6, Minnesota, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE OBTENER REPRODUCCIONES"

La presente invención se refiere a la formación de
reproducciones permanentemente visibles de imágenes lumi-
nosas sobre superficies sensibles a la luz, por métodos -
que implican la electrólisis en la superficie, sensible a
5 la luz, expuesta. El procedimiento es directo y extremada-
mente rápido. Resulta útil en la reproducción de toda cla-
se de imágenes luminosas, pero es particularmente aplica-
ble a la impresión de ampliaciones de microfilm. La elec-
trólisis puede realizarse bien simultáneamente con, o a -
10 continuación de la exposición de la superficie fotosensi

272477



ble a la imagen luminosa deseada.

Los materiales en lámina fotosensibles dotados de -
capas superficiales que se hacen eléctricamente conducto-
ras al ser irradiadas con luz de una longitud de onda a--
5 apropiada son ya bien conocidos. El selenio es un material
típico de capa superficial de tal género. También se vie-
ne utilizando el óxido cuproso. Estos materiales son fuer-
temente coloreados y, por tanto, no se prestan a la obten-
ción directa de copias. Ahora bien, como la conductividad
10 de la superficie varía con la luz incidente, tales láminas
han resultado útiles en la copia o reproducción de imá-
genes luminosas por traspaso o transferencia. Por ejemplo,-
a la superficie expuesta y diferencialmente cargado se ad-
hieren electrostáticamente unas resinas en polvo coloreas-
15 das, según un diseño correspondiente al diseño luminoso -
inicialmente aplicado, y se traspasan luego a un papel u
otra superficie, quedando fijadas por fusión en una repro-
ducción permanente. El diseño de conductividad diferen-
cial producido por iluminación con la imagen luminosa, y
20 al que se debe el diseño de carga diferencial en el proce-
dimiento indicado, puede emplearse alternativamente para
hacer reproducciones en papel absorbente que contenga ---
electrólitos adecuados. Estos distintos procedimientos --
permiten volver a utilizar el material en lámina fotosen-
25 sible; pero tal reutilización es limitada, a causa de la
naturaleza frágil o inestable de la superficie en cues-
tión, que tiende a dar lugar a la producción de "imágenes
fantasma" o corridas. El procedimiento en general da re--
producciones inversas de las imágenes luminosas.

30 La presente invención, en cambio, lleva consigo la



21 FEB

formación de una imagen visible permanente directamente -
en la superficie fotosensible de un material en lámina --
sensible, estable y resistente, normalmente blanco o dé--
bilmente coloreado. La imagen puede ser positiva o negati
5 va, esto es, bien la misma o bien recíproca de la imagen
luminosa aplicada en cuanto a la situación de áreas cla--
ras y oscuras, y puede ser una imagen bien directa o in--
versa. La imagen se forma rápidamente, con fino detalle y
efectivo contraste, y no necesita operación ulterior algu
10 na de caldeo, revelado, fijación o análogas. Se evita por
completo la formación de imágenes corridas.

Estas y otras ventajas se obtienen, conforme a los
principios de este invento, activando con una imagen lumi
nosa una lámina receptora que tiene una capa de óxido de
15 cinc, resistente al agua y fuertemente fotoconductora, so
bre un cuerpo o soporte eléctricamente conductor; y some
tiendo luego a electrólisis una solución reveladora elec
trolítica en las áreas superficiales expuestas a la luz -
y eléctricamente conductoras hasta formar una imagen visi
20 ble en dicha lámina; todo ello tal como se describe acto
seguido en relación con los ejemplos concretos, ilustrati
vos pero no limitativos, que siguen:

EJEMPLO 1.

25 Se preparó primeramente un material en lámina ade--
cuado, sensible a la luz. Se tomó una película flexible de
acetato de celulosa transparente, de un espesor aproximado
de 0,25 mm, y se le aplicó primero sobre una superficie -
un revestimiento de aluminio extremadamente delgado, por
30 depósito de vapores al vacío. El revestimiento de metali-

272477

27F



5 zación así formado se vió que tenía una resistividad su-
perficial de unos 200 ohmios por unidad de superficie, y
transmitía aproximadamente el 55% de la luz incidente en
la gama visible. Sobre esta capa metálica se aplicó luego
una suspensión de 48 partes en peso de microcristales de
10 óxido de cinc, calidad de reactivo de Merck and Company, -
en una solución, en 48 partes de tolueno, de 4 partes de
una resina de la marca registrada de "Pliolite", copolíme-
ro resinoso de butadieno y estireno que servía de agluti-
nante, habiéndose molido la mezcla en un molino de bolas
hasta dejarla suave. Después de secado, el revestimiento
blanco y liso firmemente adherido se vió que tenía un es-
pesor comprendido entre 0,0076 y 0,0152 mm. El material -
en lámina era altamente resistente al agua.

15 El material en lámina preparado como se acaba de --
describir fué suspendido en una célula de vidrio transpa-
rente que contenía una solución de 28 gramos del sulfato
de cobre en 200 mililitros (ml) de agua. En la solución
se suspendió un electrodo plano de área ligeramente mayor,
20 en este caso una placa de cobre, mirando a la superficie
recubierta del material en lámina y algo retirado de ésta.
En la superficie sin recubrir de la lámina se enfocó, a -
través de la pared de vidrio de la célula, una imagen lu-
minosa, siendo el manantial de luz una bombilla de 100 W
25 que daba una intensidad de aproximadamente 71 mililamberts
(mL). La exposición se mantuvo durante unos 5 segundos.
A continuación se conectó una fuente de alimentación de -
potencial entre la placa de cobre y la capa conductiva de
aluminio de la lámina sensible, siendo conectada esta úl-
tima al polo negativo, y se hizo pasar por el sistema una
30

272477

27F



5 corriente de unos 15 mA (miliamperios) durante aproximadamente 3 segundos. La lámina fué retirada y aclarada, y se vió que tenía en el revestimiento sensible, una reproducción negativa de la imagen luminosa. Las áreas no iluminadas del revestimiento sensible permanecían blancas, en -- tanto que las áreas expuestas se habían oscurecido por el depósito de cobre metálico sobre ellas.

10 Una copia igualmente efectiva se obtuvo exponiendo la lámina revestida a la imagen luminosa en condiciones -- de sequedad, y sumergiendo luego rápidamente la lámina en la célula electrolítica y revelando electrolíticamente la imagen de la manera indicada.

15 En lugar del sulfato de cobre se puso una solución de nitrato de plata, que dió un revelado de imagen igualmente efectivo. También sirve el cloruro de níquel, que -- se mejora con la adición de tiosulfato sódico. Una solución de revelado particularmente eficaz contiene 10% de -- cloruro de níquel y 5% de tiosulfato sódico.

20 La relación de pigmento a aglutinante en el revestimiento fotosensible se hizo variar de modo efectivo entre amplios límites. Con 12 partes de óxido de cinc por una -- de resina, como en la fórmula concreta dada más arriba, -- las áreas blancas de la impresión, según se ha visto, contienen a veces puntos oscuros, que indican resistividad -- desigual o insuficiente. Se obtienen excelentes impresio-
25 nes con relaciones menores, como por ejemplo, de 8:1 y 4:1. Impresiones algo menos efectivas se obtienen con relaciones 3:1 de óxido de cinc a resina de "Pliolite", y a una relación de 2:1 la sensibilidad a la luz es inadecuada y
30 los resultados decididamente inferiores. Estas relaciones

272477

27F



pueden ser específicamente diferentes con otros óxidos y resinas concretos, pero servirán para ilustrar un margen de variación generalmente deseable.

5 Como soporte o base para el revestimiento fotosensibile se ha sustituido la película de acetato de celulosa - parcialmente transparente y metalizada por placas de vidrio eléctricamente conductivas. Ha demostrado ser utilizable un vidrio que tenía una capa superficial rica en -- óxido estannico, de una resistividad superficial de unos 10 600 ohmios por unidad de superficie y una transmisión de luz de al menos un 90% aproximadamente, aun cuando se prefiere una resistividad algo menor.

15 La superficie sensible de tales placas revestidas - transparentes fotosensibles es efectivamente expuesta a - la imagen luminosa a través de la placa transparente y, a la vez, electrolíticamente revelada, como se describe en el ejemplo 1. Estas placas pueden, como alternativa, expo- 20 nerse primero a la imagen luminosa y luego, sin más irradiación, ser traspasadas al puesto de revelado y allí reveladas por separado, siendo la "memoria luminosa" del revestimiento de óxido de cinc suficiente para mantener la necesaria conductividad en las áreas irradiadas. Este último procedimiento es igualmente eficaz con placas comple- 25 tamente opacas, tales como placas metálicas, recubiertas con el revestimiento sensible de óxido de cinc.

Las placas opacas han sido simultáneamente expues- 30 tas y reveladas poniendo un bastidor de alambre de cobre en lugar de la placa de cobre del ejemplo 1, y exponiendo luego a la imagen luminosa la superficie sensible de una placa metálica recubierta, de modo que la exposición se -

272477



realiza a través del bastidor mientras se lleva a cabo la
electrólisis como antes. Cuando el área de la placa sea -
demasiado grande para tener una electrólisis uniforme de
esta manera, se coloca una pantalla de tela metálica en -
5 lugar del bastidor, y la pantalla se mueve constantemente
durante la electrólisis para evitar que se produzca un --
efecto de sombra visible en la lámina sensible.

Se prefiere utilizar corriente continua, con la lá-
mina sensible expuesta a la luz normalmente conectada al
10 polo negativo del manantial de suministro, esto es, cons-
tituyendo el cátodo de la célula electrolítica de revelado.
Debido a la naturaleza del revestimiento sensible de óxi-
do de cinc, sin embargo, se ha visto que es factible apli-
car corriente alterna y seguir obteniendo reproducciones
15 todavía útiles en exactitud y densidad. El revestimiento,
según parece, tiene sobre esta corriente un efecto recti-
ficador.

EJEMPLO 2

20 En este ejemplo, la superficie sensibilizada se ex-
pone primero a una imagen luminosa, y se revela después -
una reproducción visible aplicando una delgada capa de un
agente revelador electrolítico adecuado, directamente con-
tra la superficie expuesta y aplicando a través de la zo-
25 na interfacial una tensión eléctrica apropiada.

En una modificación, el electrolito (por ejemplo, -
una solución de sulfato de cobre como en el ejemplo 1) se
aplica a brocha sobre la lámina expuesta, por ejemplo, --
con una brocha ordinaria de pintar, conectada al manan-
30 tial de tensión eléctrica. En el corto tiempo necesario -

272477



para pasar lentamente la brocha mojada en electrólito sobre la superficie de la lámina se produce una imagen visible.

5 Una delgada capa uniforme de solución de sulfato de cobre aplicada a una barra o tambor de cobre que se pasa o hace rodar después sobre la superficie expuesta permite igualmente una electrólisis adecuada para producir una -- imagen visible. Sustituyendo el sulfato de cobre con ácido tartárico se obtiene el mismo resultado, disolviéndose la superficie de cobre de la barra, y quedando el cobre --
10 depositado sobre la superficie sensibilizada.

En otra modificación se emplea una lámina reveladora consistente en una lámina conductiva, de hoja de aluminio o de cobre, recubierta de una capa húmeda que consta
15 de una parte de gelatina y tres partes de glicerina y que contiene una pequeña cantidad de sulfato de cobre o nitrato de plata. Esta lámina se pone mediante un rodillo en -- íntimo contacto con toda la superficie de la lámina fotosensible expuesta, y entonces se aplica un potencial entre
20 la hoja metálica y la lámina conductiva. En las áreas expuestas a la luz se produce la electrólisis, que da lugar a que se forme una imagen visible en la lámina sensible a la luz.

La gelatina húmeda puede ser también sustituida por
25 una esponja, papel poroso u otro material absorbente, capaz de conservar el electrólito en cantidad suficiente para obtener la acción reveladora necesaria. El contacto entre la superficie sensibilizada y la superficie reveladora puede realizarse en la totalidad del área simultáneamente,
30 o bien en un área menor que va avanzando progresi-

272477 2TH



vamente, tal como la que se obtiene con un cilindro revestido de gelatina.

EJEMPLO 3

5 En este ejemplo se emplea un material revelador normalmente sólido en lugar del revelador electrolítico normalmente líquido o gelatinoso de los ejemplos precedentes.

10 Sobre la superficie recubierta de óxido de la lámina sensible del ejemplo 1 se aplica en estado de fusión, y en una delgada capa un polietilenglicol que funde a alrededor de 100°C ("Carbowax 6000", siendo Carbowax una --
15 marca comercial registrada) combinado con pequeñas cantidades de etilenglicol y cloruro de níquel; endureciéndose todo ello en forma de sólido transparente céreo. La lámina se expone a una imagen luminosa, y se revela luego pasando lentamente sobre la superficie revestida una varilla --
20 metálica caldeada, y estando la varilla y la lámina conectadas a los polos opuestos de un manantial de tensión eléctrica. El revestimiento se funde y permite que tenga lugar la electrólisis, formándose así una reproducción negativa de la imagen luminosa. La imagen es completamente visible a través de la delgada capa cerea superficial, en--
25 friada y endurecida.

30 Se obtienen resultados semejantes con revestimientos de materiales adecuadamente electrolizables, en otros medios disolventes normalmente sólidos y licuables al calor, tales como ácido poliacrílico, carboximetilcelulosa plastificada con glicerina, y gelatina plastificada con glicerina. Los disolventes que se licúan a temperaturas moderadas producen un revelado sumamente efectivo, ya que,

272477



según se ha visto, el caldeo reduce la "memoria luminosa" del revestimiento de óxido de cinc; pero han llegado a obtenerse copias efectivas con aglutinantes que funden hasta a 100°C o incluso algo más.

5

EJEMPLO 4

En los anteriores ejemplos, se ha conseguido el revelado por depósito electrolítico de un metal, partiendo de una solución salina, sobre la superficie expuesta sensible a la luz. También son útiles otras reacciones.

10

A. La superficie expuesta se pone como cátodo en un sistema en el cual el electrólito contiene sales diazónicas más materiales copuladores en un medio ácido. En el revestimiento de óxido de cinc se forman imágenes coloreadas.

15

Un electrólito específico consiste en una solución acuosa 1/10 molar de una mezcla de proporciones equimolares de ácido tartárico, floroglucinol, y la sal de p-diazo-N-etil-N-bencilanilina con cloruro de cinc. La solución se aplica con brocha a la superficie revestida de una lámina sensible hecha como se indica en el ejemplo 1, que ha sido previamente expuesta a una imagen luminosa. La lámina se conecta al polo negativo, y la brocha al positivo, de un manantial adecuado de tensión eléctrica, durante la aplicación de la solución. En las áreas de incidencia de la luz se produce una coloración azul-negra. Se obtiene una reproducción negativa de la imagen luminosa original.

20

25

B. La superficie de óxido de cinc es recubierta primero con una delgada capa de una mezcla de aminas diazotables y materiales copuladores, y se emplea un electró

30

272477



lito que contiene nitrito sódico. La lámina sensibilizada constituye el ánodo. Un recubrimiento específico consiste en una solución acuosa 1/10 molar de una mezcla de proporciones equimolares de o-dianisidina y beta-naftol. La --
5 electrólisis del nitrato sódico en la superficie revestida expuesta da un color azul oscuro en las áreas de incidencia de la luz; la lámina tiene un fondo de color azul claro.

10 C. Para obtener una reproducción visible de una imagen luminosa puede formarse un depósito de partículas coloidales cargadas, procedentes de una suspensión líquida, bajo la influencia del potencial eléctrico. Así, una suspensión al 1% de azul de prusia en agua da un depósito --
15 azul en las áreas de incidencia de la luz en la lámina revestida de óxido de cinc, cuando esta última hace de ánodo. La exposición y revelado simultáneos dan lugar a una rápida impresión de reproducciones de fuerte contraste, y se prefiere cuando no hace falta que la imagen luminosa --
20 intensa exposición en ausencia de la suspensión coloidal posibilita el sucesivo revelado de imágenes débiles pero visibles, en presencia de la suspensión.

25 D. Los revestimientos de óxido de cinc que inicialmente están fuertemente coloreados, por ejemplo, por la presencia de pigmentos adecuados oxidables o reducibles, --
se alteran visiblemente en las áreas expuestas a la luz -- por electrólisis en una solución acuosa de blanqueo. Es --
30 éste un ejemplo de la formación de una imagen positiva en la cual las áreas de incidencia de la luz se aclaran, y -- las áreas no expuestas siguen oscuras. En uno de tales --

272477



sistemas se emplea un recubrimiento superficial de azul -
de metileno sobre el revestimiento de óxido de cinc, po-
niéndose el pigmento incoloro en las áreas de incidencia
de la luz, por electrólisis en agua que contiene una pe-
5 pequeña cantidad de ácido cítrico o un electrólito equiva-
lente.

La lámina sensible coloreada se prepara sumergiendo
la lámina recubierta de óxido, del ejemplo 1, en una solu-
ción acuosa de pigmento de azul de metileno. El pigmento
10 es adsorbido en la superficie de las partículas de óxido
de cinc. La lámina seca es normalmente de color azul, que
pasa al blanco en la electrólisis. Si bien el pigmento --
tiene tendencia a palidecer al cabo de mucho tiempo o por
exposición a la luz del sol, en condiciones normales la -
15 imagen producida sigue siendo legible durante al menos --
seis meses o más.

Se ha observado asimismo que una copia positiva he-
cha tal como se indica, esto es, por reducción al estado
de incoloras de las áreas de incidencia de la luz de un -
20 recubrimiento superficial de azul de metileno sobre papel
fotoconductor de óxido de cinc, puede convertirse en im-
presión negativa por reoxidación deliberada del leuco-pig-
mento, por ejemplo, por exposición al oxígeno gaseoso.
Las áreas de pigmento reoxidadas, según se ha visto, son
25 de un azul netamente más oscuro que el de la lámina reve-
stida original. Probablemente la distribución de tamaños -
de partículas del pigmento adsorbido se altera durante la
conversión química. La copia final resulta completamente
estable, salvo por la tendencia a palidecer lentamente al
30 ser expuesta a la luz solar.



5 E. Se formen también imágenes positivas con lámi--
nas portadoras de pigmentos más difícilmente reducibles --
que el azul de metileno. Un ejemplo de éstos es el azul
"Celliton BGF Extra" (siendo Celliton una marca comercial
10 registrada), pigmento diazónico obtenible de la General --
Aniline & Film Corporation. En tales casos, se agrega clo
ruro de cinc, de preferencia en unión de bisulfito sódico,
a fin de obtener un mecanismo adecuado para la reducción
controlada del pigmento y el revelado de una imagen visi-
ble. El mecanismo parece implicar la liberación inicial --
de cinc metálico, el cual, particularmente en presencia --
del bisulfito sódico, reduce el pigmento al estado incolo
ro. Así, se obtienen resultados análogos revelando prime-
ro una imagen visible en una lámina u hoja de copia foto-
15 conductiva de óxido de cinc expuesta a la luz, por elec-
trólisis en un electrólito de cloruro de cinc conforme al
método descrito en el ejemplo 1, y tratando luego la su-
perficie con una solución del pigmento diazónico que se --
reduce y decolora en las áreas cincadas pero conserva su
20 forma coloreada en las áreas, del revestimiento de óxido
de cinc, en las que no hay depósito. La solución, de pre-
ferencia, contiene bisulfito además del pigmento.

25 Las imágenes formadas como se acaba de describir --
son, como puede verse, imágenes positivas. Son mucho más
estables contra la decoloración o desvanecimiento que en
el caso de láminas que lleven pigmentos de trifenilmeta-
no, ya que el pigmento diazónico no se vuelve a oxidar en
las condiciones atmosféricas, una vez reducido a la forma
incolora.

30 En todos los casos, el material del pigmento debe --

272477



ser reducible, en las condiciones previstas, a un estado visiblemente distinto. Ha de ser asimismo sustantivo para con el revestimiento de óxido de cinc, de modo que permanezca fuertemente fijado al mismo.

5 Otra variante lleva consigo la combinación de un pigmento visiblemente reducible y una sal de cinc conductiva, con el recubrimiento de revelador superficial sólido, fusible y transparente, del ejemplo 3. Se tomó un papel metalizado conductivo y se le recubrió con una solución de azul de metileno en una mezcla de óxido de cinc, resina -
10 "Fliolite" como aglutinante y tolueno-acetona como disolvente, secando el conjunto y aplicando sobre él a manera de apresto superficial una delgada capa de gelatina y cloruro de cinc, a base de solución acuosa. La lámina fué expuesta a una imagen luminosa y revelada por breve contacto
15 con una varilla metálica caliente, estando la varilla y el soporte conectados a los lados positivo y negativo, -- respectivamente, de un manantial de energía eléctrica regulada. El pigmento azul fué reducido a la forma leuco incolora, en las áreas de incidencia de la luz. Parte de la
20 capa superficial fundida fué eliminada por la varilla caliente; el resto se endureció al enfriarse y quedó protegiendo la superficie de la lámina. Al seguir expuesto al aire, el pigmento leuco se volvió a oxidar, adquiriendo --
25 entonces las áreas así afectadas un tono azul visiblemente más oscuro que las áreas circundantes de la lámina.

EJEMPLO 5

30 En este ejemplo, se aplica agua sola a la lámina -- sensibilizada y expuesta, para el revelado electrolítico

272477



de la imagen visible. El agua puede aplicarse en masa o, de preferencia, en forma físicamente combinada, aplicándose se el potencial necesario en la zona interfacial. El revelado se consigue por liberación de componentes solubles -
5 respecto de la propia superficie sensible. Así, se ha incorporado acetato de níquel a la suspensión de óxido de cinc, por ejemplo, por molturación con el óxido en la solución de aglutinante; o bien, como alternativa, ha sido aplicado en forma de delgada capa superficial sobre el re-
10 vestimiento de óxido de cinc seco. Por ejemplo, la superficie aún glutinosa del revestimiento de óxido de cinc se espolvorea con acetato de níquel finamente pulverizado, - muy poco antes de terminar el secado; o bien se aplica el acetato de níquel en solución acuosa, de preferencia en -
15 unión de pequeñas proporciones de un aglutinante hidrófilo o soluble en agua, tal como metilcelulosa o gelatina, en forma de finísima película sobre el revestimiento de óxido, dejándolo secar en posición. La lámina se expone a la ima-
20 gen luminosa, y se pone luego en contacto con un rodillo portador de corriente, humedecido, que se lleva lentamente de un lado a otro de la superficie tratada mientras en-
tre la lámina y el rodillo se hace pasar una corriente -- eléctrica. En la superficie tratada se obtiene una repro-
25 ducción visible de la imagen luminosa. La sensibilidad -- del proceso viene indicada por la observación de haberse revelado imágenes útiles por este procedimiento, así como por los descritos en relación con los ejemplos 1 y 2, utilizando como electrólito una mezcla de sólo 10% de agua -
en alcohol.

30 El revelado electrolítico de la imagen visible por

272477



5 cualquiera de los procedimientos precedentes puede llevar
se a cabo, naturalmente, en condiciones que difieran am-
pliamente por lo que concierne al tiempo, tensión eléctri-
ca y otras variables. Ahora bien, a los fines prácticos -
es conveniente que el revelado se termine en un mínimo de
tiempo, por ejemplo, en no más de unos 10 segundos. Es --
también conveniente limitar las tensiones de trabajo a --
aquellas que pueden ser fácilmente obtenidas y reguladas
sin necesidad de un equipo costoso y complicado, y sin --
riesgo ni molestia para el operador. Estos requisitos los
10 cumplen las tensiones no mayores de unos 50 voltios. La
capa fotoconductiva del papel copiator debe ser lo bastan-
te gruesa para presentar una opacidad adecuada contra el
soporte conductivo; como se ha hecho notar en otra parte,
15 resulta altamente eficaz un grosor de 0,0076 a 0,0152 mm
de la mezcla empleada en el ejemplo 1, aun cuando ha re--
sultado útil hasta de 0,05 mm. Se ha visto, por inspec--
ción y análisis, que para producir una imagen adecuadamen-
te visible es preciso un recubrimiento de al menos alrede-
20 dor de 25×10^{-6} g/cm² de níquel, o proporciones análogas
de otros materiales. La intensidad de la imagen luminosa
es asimismo un factor que es preciso tener en cuenta. Den-
tro de estas limitaciones prácticas, puede demostrarse --
que la conductividad del área de incidencia de luz en la
25 capa fotoconductiva, justamente antes del revélado elec-
trolítico, debe ser del orden de 10^{-4} a 10^{-7} mhos por cen-
tímetro. Al propio tiempo, a fin de obtener buen contras-
te, la conductividad de las áreas no activadas por la luz
no debe ser mayor de aproximadamente 0,1 a 0,01 la de las
30 áreas en las que ha incidido la luz. Los óxidos de cinc -

272477



del proceso French en general, y concretamente la calidad Merck A.R de óxido de cinc empleada en los ejemplos, son fuertemente fotoconductivos y, combinados con aglutinantes adecuados, y aplicados como revestimiento según se indica, se ha visto que satisfacen estos requisitos. Por otra parte, se prevé también el empleo de otros muchos materiales equivalentes, fuertemente fotoconductivos. En cambio, muchos materiales fotoconductores ya conocidos tienen una fotoconductividad demasiado baja, con mucho, o una relación demasiado pequeña de fotoconductividad a conductividad en oscuro, o son inadecuados por otras razones. Por ejemplo, un revestimiento hecho con una mezcla fotoconductiva de sulfuros de cinc y cadmio por los procedimientos del ejemplo 1, presentaba una fotoconductividad de tan sólo aproximadamente 10^{-10} mhos por centímetro, y no dió copia útil en las condiciones aquí enumeradas.

En el dibujo adjunto:

- las figuras 1 y 2 son unas representaciones esquemáticas de los aparatos y procedimientos indicados en relación con el ejemplo 1; y

- las figuras 3 a 7 son unas representaciones esquemáticas de otros aparatos y procedimientos alternativos.

En la fig. 1, la luz procedente de una lámpara 10 - pasa a través de una transparencia negativa 11 y de un sistema de lentes 12 dando una imagen luminosa que se transmite a través del depósito transparente 13 que contiene la solución electrolizable 14, y es enfocada sobre la capa fotosensible 16 aplicada como revestimiento en el soporte 17 conductivo y transparente, constituyendo ambos el material de lámina sensible 18. La lámina 18 está elec

272477



tricamente conectada a un electrodo 19 por medio de un ma-
nual regulado de potencial que, como se indica simbóli-
camente, comprende un interruptor, una batería, una resis-
tencia variable y un miliamperímetro. Con la imagen lumi-
5 nosa enfocada sobre la lámina 18, el cierre del interrup-
tor da lugar a que se efectúe una electrólisis selectiva
en las áreas iluminadas del revestimiento 16, que da lu-
gar a la formación de una reproducción visible de la ima-
gen luminosa en la lámina 18. Cuando la solución es de --
10 sulfato de cobre y la lámina 18 comprende un revestimien-
to de óxido de cinc sobre película transparente metalizada,
las áreas iluminadas resultan oscurecidas por la forma--
ción de un depósito de cobre metálico, como se indica en
relación con el ejemplo 1.

15 En la fig. 2 se emplea como receptor sensible una -
lámina opaca 28, que consta de un revestimiento sensible
26 de óxido de cinc sobre una placa metálica opaca 27. La
imagen luminosa procedente de la lámpara 20, la transparen-
cia 21 y la lente 22 es enfocada sobre el revestimiento -
20 de óxido 26, pasando a través de la pared transparente --
del recipiente 23, a través de la solución 24 y del elec-
trodo en forma de bastidor 29.

25 En la fig. 3, el revestimiento de óxido de cinc 36,-
previamente expuesto a la imagen luminosa y sostenido en
un soporte conductivo 37 adecuado, es recubierto con una
delgada capa de electrólito 34 por medio de una brocha 33.
Las conexiones eléctricas a la brocha y al soporte conduc-
tivo, como se indica, permiten el revelado electrolítico
de una imagen visible.

30 La fig. 4 ilustra una modificación según la cual --

272477



una lámina 48, que comprende una banda portadora 47, una
capa metálica conductiva 45 y una capa de óxido de cinc -
46 fuertemente fotoconductiva, y ha sido previamente ex-
puesta a una imagen luminosa, se pone en contacto con una
5 lámina reveladora 49 que tiene un soporte conductivo 50 y
una capa absorbente 51 que contiene una solución concentra-
da de revelador electrolizable. Al cerrar el interruptor
se produce la electrólisis y el cambio visible en las --
áreas de la capa sensible 46 expuestas a la luz, en tanto
10 que las áreas no expuestas permanecen inalteradas.

La lámina reveladora 49 de la fig. 4 se prepara en
forma de rollo o cilindro para obtener el cilindro revela-
dor 52 de la fig. 5. Al cerrar el interruptor y pasar len-
tamente el cilindro 52 sobre la superficie fotoconductiva
15 sensibilizada 53 que queda al descubierto, de la hoja o -
lámina de copia conductiva 54, se produce en las áreas ex-
puestas a la luz una electrólisis y un cambio visible.

En el dispositivo ilustrado en la fig. 6, hay un ci-
lindro conductivo 65 que tiene una superficie no absorben-
20 te, o sólo moderadamente absorbente, continuamente mojado
con un líquido adecuado que procede de un canalón 66, y -
se aplica en una cantidad prefijada por medio de unos ro-
dillos medidores 67 y 68. Con el interruptor cerrado, la
lámina conductiva expuesta 69, sensible a la luz, se hace
25 avanzar lentamente hasta el otro lado del cilindro 65, co-
mo se indica por medio de la flecha, revelándose así una
reproducción correspondientemente visible, en la superfi-
cie sensible.

El dispositivo de la fig. 7 hace uso del procedimien-
30 to y el material en lámina del ejemplo 3. La lámina sensi-



272111

ble 70 comprende un soporte conductivo 71, una capa de óxi-
do de cinc 72 fuertemente fotoconductiva, y una capa su-
perficial 73 sólida y fusible que contiene un revelador -
electrolizable. La lámina está conectada a un manantial -
5 de potencial regulado, estando el otro terminal conectado
a un rodillo o una barra de metal 74 que se caldea eléc-
tricamente por el interior desde un manantial 75. Con el
rodillo 74 a la temperatura adecuada, se cierra el inte-
rruptor y se hace avanzar el rodillo lentamente de un la-
do a otro de la lámina 70, previamente expuesta a la ima-
10 gen luminosa deseada. Así se obtiene una reproducción vi-
sible.

Como se comprenderá por lo que antecede, la lámina
sensible puede ser expuesta a una imagen luminosa bien du-
rante o antes del revelado electrolítico. Para muchos fi-
15 nes, se prefiere esto último. Se ha visto que las láminas
sensibles preparadas como se describe en el ejemplo 1 tie-
nen una memoria luminosa suficiente para que pueden ser re-
veladas en la oscuridad, siempre que la exposición se ha-
ya efectuado no más de algunos segundos, o a lo sumo unos
20 pocos minutos, antes del revelado. Los procedimientos des-
critos, como se verá, ofrecen medios para un revelado ca-
si instantáneo después de la exposición, así como para --
una exposición y revelado simultáneos.

Como antes se ha indicado, los revestimientos sensi-
bles pueden ser aplicados a cualquier base conductiva. Se
han destacado concretamente el vidrio conductivo, las ban-
das o láminas celulósicas metalizadas y la hoja metálica;
pero igualmente se ha visto que resultan lo bastante con-
ductivos para ser útiles otros materiales como papel con
30



272477

27FF

contenido de sales conductivas, papel o película con negro de acetileno, película celulósica regenerada y plastificada con glicerina u otro humectante, y otros muchos materiales análogos.

5 El copolímero de estireno y butadieno empleado en el ejemplo 1 como aglutinante para el óxido de cinc fotosensible es un polímero formante de película, adherente, flexible y resistente al agua, de propiedades muy satisfactorias. Es de color claro, y no perjudica a la sensibilidad del pigmento para con la luz. Es fácilmente soluble en disolventes de bajo coste y, sin embargo, el disolvente puede eliminarse sin dificultad mediante secado forzado. El polímero es relativamente barato y se puede encontrar con facilidad. Entre otros aglutinantes que satisfacen la mayoría o la totalidad de estos requisitos se incluyen el polistireno, el caucho clorado, el hidrocloruro de caucho, el cloruro de polivinilideno, la nitrocelulosa y el polivinil-butiral. En cambio, se ha visto que resultan ineficaces los polímeros que son disueltos o ablandados por el agua, o que son de color oscuro, o insolubles en disolventes comerciales, o que reaccionan con el pigmento. Como ejemplos típicos, el alcohol de polivinilo, el ácido poliacrílico y la carboximetilcelulosa sódica no son aceptables como aglutinantes para los materiales fotosensibles en lámina, de esta invención.

10

15

20

25

Como antes se ha hecho notar, la relación de pigmento a aglutinante puede variar ampliamente en estos revestimientos fotosensibles. Pueden emplearse, si así conviene, mezclas de pigmentos y mezclas de aglutinantes, y otros varios componentes, a los revestimientos de pigmento

30



272477

5 y aglutinante; en relación con el ejemplo 5 se han mencio-
nado ya los reveladores electrolíticos. Pueden agregarse
materias colorantes para alterar la sensibilidad espec---
tral del revestimiento. Si bien se prefieren revestimien-
tos muy delgados, éstos deben ser lo bastante gruesos pa-
ra evitar cortocircuitos o descarga eléctrica disruptiva,
y proporcionar un adecuado fondo visual. Los espesores ex-
cesivos reducen la conductividad del revestimiento expues-
to y conducen a un desperdicio de material. En general, -
10 el margen de variación de espesor más útil para el reve-
stimiento se encuentra entre los límites de muy poco menos
de 0,013 a alrededor de 0,05 mm.

15 N O T A

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no -
establecida, practicada ni divulgada en España, que se --
presentan para que sean objeto de esta Patente de Intro-
20 ducción, por DIEZ años, son los siguientes:

25 IP.- Un método de producir una reproducción visible
de una imagen luminosa, que comprende exponer a la imagen
luminosa un recubrimiento fotoconductor que comprende un
fotoconductor de tipo N que tiene una fotoconductividad -
de por lo menos 10^{-7} mho por centímetro al ser expuesto a
la luz, unido a un portador eléctricamente conductor que
comprende un soporte no metálico que tiene sobre él una -
capa metálica y desarrollar electrolíticamente una repro-
ducción de la imagen luminosa sobre el recubrimiento foto-
conductor por aplicación de un potencial eléctrico entre
30

272477

el portador-conductor y un electrolito sobre la superficie expuesta del recubrimiento fotoconductor en presencia de un material de revelado que efectúa un cambio de color visible y permanente sobre el recubrimiento fotoconductor durante la electrólisis.

5 2º.- Un método según el punto 1º, en el cual el electrolito y el material revelador son los mismos y comprenden una sal inorgánica u orgánica de metal pesado.

10 3º.- Un método según el punto 1º, en el cual el material revelador comprende una sal de diazonio y un material copulador.

4º.- Un método según el punto 1º, en el cual el material revelador es un colorante reducible.

15 5º.- Un método según el punto 1º, en el cual el material revelador comprende una amina diazotable y un material copulador.

6º.- Un método según cualquiera de los puntos precedentes, en el cual el fotoconductor de tipo N es óxido de cinc.

20 7º.- Un método según cualquiera de los puntos precedentes, en el cual el recubrimiento fotoconductor es resistente al agua.

25 8º.- Un método según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual el potencial eléctrico aplicado no es mayor de 50 voltios.

9º.- Un método según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual el portador metálico conductor es el ánodo y el electrolito es el cátodo.

30 10º.- Un método según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual el portador eléctricamente conductor -



275

272477

es opaco.

5 11^o.-- Un método según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual el recubrimiento fotoconductor expuesto es puesto en contacto con un portador absorbente conductor que contiene, absorbida en él, una solución acuosa de un electrolito y un material revelador.

12^o.-- Un método según el punto 4^o, en el cual el recubrimiento fotoconductor contiene el material revelador.

10 13^o.-- Un método según el punto 12^o, en el cual el recubrimiento fotoconductor contiene en forma seca un electrolito y un material revelador acuosoluble, y en el cual el recubrimiento fotoconductor se humedece con agua para solubilizar por lo menos una parte del electrolito y del revelador acuosoluble inmediatamente después de exposición.

15

20 14^o.-- Un método según cualquiera de los puntos 1^o, 2^o, 3^o, 4^o, 5^o, 7^o, 8^o, 9^o, 10^o y 11^o, en el cual el recubrimiento fotoconductor lleva unida a él una capa superficial exterior que comprende un electrolito fusible sólido que contiene un material revelador.

15^o.-- Un método según el punto 14^o, en el cual la capa visible exterior es calentada para fundir el electrolito inmediatamente después de la exposición.

16^o.-- Un método de obtener reproducciones.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.



272477

27 FEB 1962

Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 FEB. 1962

Alberto de Elzaburu
Por Poder

SPAIN



272477

FIG. 1

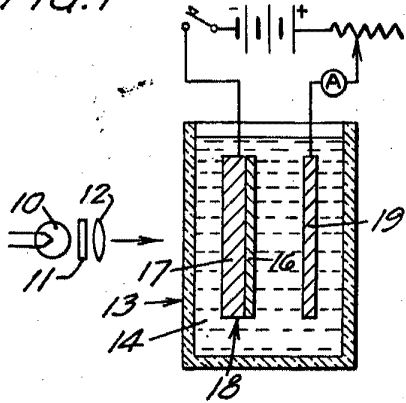


FIG. 2

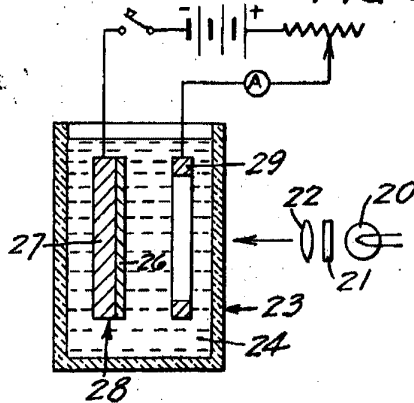


FIG. 3

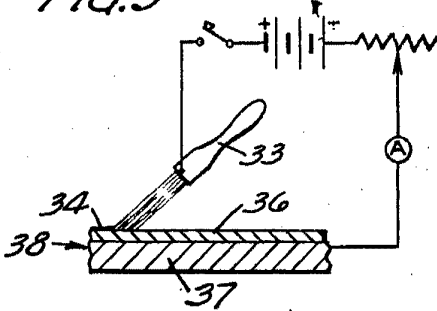


FIG. 4

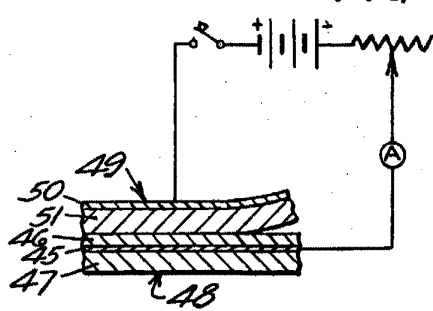


FIG. 5

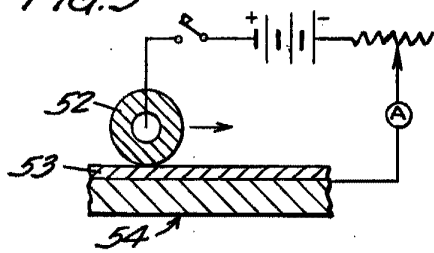


FIG. 6

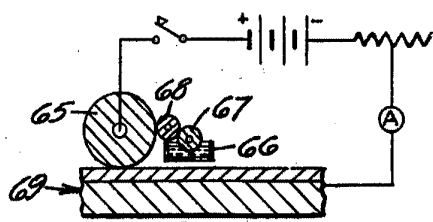
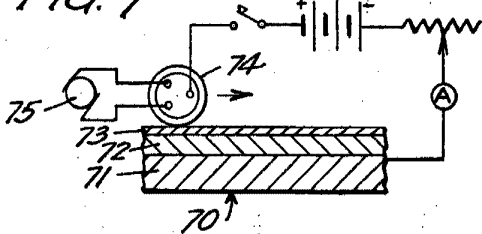


FIG. 7



Alberto de Elzaburu
For Patent