

# MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

..... PATENTE DE INVENCION .....

por VEINTE años en España, por "PROCESO PARA OBTENER IMAGENES FOTOGRAFICAS DE ACHERDO CON EL PROCESO DE TRANSFERENCIA POR DIFUSION DE HALUROS DE PLATA".

.....  
a favor de

..... GEVAERT PHOTO-PRODUCTEN N.V. ....

domiciliado en Mortsel (Antwerpen), Bélgica .....

.....  
PRIORIDAD: de la patente holandesa Nº 279.797 del 15 de Junio de 1.962

INVENTOR: Louis Maria DE HAES, de nacionalidad belga.



289034

La presente invención se relaciona con el proceso de transferencia por difusión de complejos de plata para producir imágenes, y más especialmente con un proceso acelerado.

5 De acuerdo con los conocidos procesos de transferencia por difusión de sales de plata, cuyo principio se describe en las memorias de patentes británicas núms. 614.155 y 654.130 y en la memoria de patente alemana nº 887.733, se expone una capa de emulsión de haluro de plata sensible a la luz, a una imagen, presionándose luego mientras se encuentra húmeda en contacto con un material receptor especialmente preparado, en presencia de revelador y de una sustancia o sustancias que disuelven al haluro de plata en forma de complejo. Las zonas expuestas de la imagen son reveladas y no experimentan ningún ulterior cambio. El haluro de plata sin revelar de las zonas no expuestas forma un complejo o es solubilizado por un compuesto o compuestos presentes en el líquido o en el material receptor, es transferido por difusión a la capa receptora del citado material receptor de la imagen y convertido en ella en plata metálica. La conversión es favorecida por la acción catalítica de núcleos reveladores. De esta manera, se forma una imagen en el material receptor, que aparece tras separarse éste último del material sensible a la luz. Los núcleos reveladores consisten normalmente en metal o sulfuro metálico finamente dividido. Pueden incorporarse en el material receptor de la imagen durante su fabricación o formarse in situ en el mismo durante el proceso de transferencia por difusión.

25 Se han formulado y adoptado muchas propuestas con vistas a mejorar el trabajo en el proceso de transferencia por difusión.

30 Una interesante mejora es el uso de un líquido de elaboración que no contenga ningún componente revelador, conocida por la memoria de patente británica nº 767.978. De acuerdo con esta memoria, se usan un material receptor de la imagen conteniendo tiosulfato sódico e ---



1953

289034

hidroquinona y un material sensible a la luz conteniendo una sustancia reveladora resistente a la difusión, siendo el líquido de elaboración una solución acuosa de hidróxido sódico y sulfito sódico.

5 Tal proceso presenta varias ventajas, por ejemplo una más prolongada conservación del baño de elaboración y una mejor conservación del color blanco de las copias obtenidas. Sin embargo, presenta también desventajas, tales como demora del proceso de transferencia por difusión y formación de velo en el material sensible a la luz que se debe probablemente a las sustancias reveladoras resistentes a la difusión.

10 Se ha descubierto ahora que, de acuerdo con el proceso de transferencia por difusión de complejos de plata, pueden obtenerse imágenes muy buenas rápidamente con un material receptor de imágenes que contenga núcleos reveladores para el complejo de haluro de plata o sustancias capaces de formar tales núcleos in situ y con un líquido  
15 acuoso de elaboración que contenga álcali, usando una combinación reveladora superaditiva consistente en hidroquinona como sustancia reveladora principal y un compuesto revelador de 3-pirazolidona como sustancia reveladora secundaria, incorporándose la sustancia reveladora principal en el material receptor de imágenes y la sustancia reveladora secundaria en el material sensible a la luz.

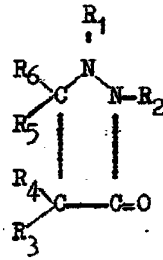
20 La sustancia reveladora secundaria es de por sí débil de manera que no puede producir velo en el material sensible a la luz, en tanto que la combinación superaditiva tiene un efecto tan sorprendentemente rápido que el proceso de transferencia por difusión de acuerdo  
25 con esta invención se produce con igual rapidez que en un proceso en el que las sustancias reveladoras son incorporadas en el baño. Además, un proceso de acuerdo con esta invención posee las ventajas ya citadas antes de un proceso de transferencia por difusión sin sustancias reveladoras en el baño de elaboración.

30 Los derivados de la 3-pirazolidona que son adecuados para su empleo en esta invención corresponden en su mayor parte a la siguiente



289034

fórmula general:



5  
 10  
 en la que  $R_1$  representa un radical arilo o un radical arilo sustituido;  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno o un radical acilo tal como un radical acetilo; y  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  y  $R_6$  representan, cada uno de ellos e igual o diferentemente, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo, un radical alquilo sustituido, un radical arilo o un radical arilo sustituido.

Pueden obtenerse buenos resultados con los siguientes compuestos correspondientes a la anterior fórmula:

- 1-fenil-3-pirazolidona
- 1-(m-tolil)-3-pirazolidona
- 1-fenil-2-acetil-3-pirazolidona
- 1-fenil-4-metil-3-pirazolidona
- 1-fenil-5-metil-3-pirazolidona
- 1-fenil-4,4-dimetil-3-pirazolidona
- 1-fenil-5,5-dimetil-3-pirazolidona
- 1,5-difenil-3-pirazolidona
- 1-(m-tolil)-5-fenil-3-pirazolidona
- 1-(p-tolil)-5-fenil-3-pirazolidona

25  
 Para alcalinizar el líquido de elaboración usado en un proceso según la presente invención, se añaden compuestos básicos tales como hidróxido potásico, hidróxido sódico, hidróxido lítico, hidróxido amónico, carbonato sódico, fosfato sódico, etc.

30  
 Para un compuesto que sea débil a este respecto, por ejemplo fosfato sódico, es adecuado usar una cantidad de la sal anhidra de 50 a 200 g por litro. En el caso de un compuesto que comunique un alto -



289034

grado de alcalinidad, por ejemplo hidróxido sódico, bastará una cantidad de 5 a 20 g.

Puede incorporarse sulfito sódico anhidro en el líquido de elaboración en una cantidad, por ejemplo de 10 a 40 g por litro.

5 El líquido de elaboración puede contener además otros ingredientes ordinarios, tales como bromuro sódico, compuestos secuestradores de calcio y agentes reforzadores del negro, por ejemplo 1-fenil-5-mercaptotetrazol o productos similares tales como los descritos en la memoria de patente británica Nº 561.875 y en la memoria de patente belga Nº 502.525, pero no necesita contener ninguna sustancia reveladora.

10 Un material receptor de imágenes de acuerdo con la invención puede constar, por ejemplo, de un soporte impregnado de núcleos reveladores o de una sustancia o sustancias para formar tales núcleos in situ. Sin embargo, preferiblemente un material receptor de imágenes para su uso en un proceso según esta invención comprende una capa coloidal no sensible a la luz, por ejemplo una capa coloidal orgánica permeable al agua tal como una capa de gelatina, sobre un papel u otro soporte, incorporando la capa coloidal los núcleos reveladores o sustancias que puedan formarlos in situ durante el proceso de transferencia por -  
15 difusión. Por núcleos reveladores para complejos de haluro de plata, se entienden núcleos para revelado físico, así como ingredientes para la formación química de imágenes.

20 Los núcleos reveladores para complejos de haluro de plata adecuados para favorecer la formación de la imagen con contenido de plata en la capa receptora de imágenes, son los sulfuros de metales pesados, por ejemplo, de antimonio, bismuto, cadmio, cobalto, plomo, níquel, plata y zinc. También son adecuados para este fin los seleniuros, polisulfuros, poliseleniuros, mercaptanos, haluros estannosos, metales pesados o sus sales y haluros de plata velados. Las sales complejas de sulfuro de plomo y sulfuro de zinc son eficaces de por sí o mezcladas con tio-  
25  
30



1963

289034

acetamida, ditiobiuret y ditióoxamida. Entre los metales pesados, pueden mencionarse la plata, el oro, el platino, el paladio y el mercurio preferiblemente en su forma coloidal. Entre ellos, los metales nobles son los más activos.

5 En la capa receptora de imágenes y/o una capa que se encuentra en contacto efectivo con la primera (es decir, de la que los compuestos incorporados pueden difundirse en el momento debido a la capa receptora de imágenes) se incorpora hidroquinona como principal sustancia -  
10 reveladora. Como preservador de la hidroquinona y a fin de obtener copias de transferencia por difusión que conserven un fondo blanco al envejecer, el material receptor de imágenes puede comprender por lo menos un compuesto seleccionado del grupo consistente en metabisulfitos alcalinos, tales como metabisulfito potásico, bisulfitos inorgánicos solubles en agua y bisulfitos aldehídos solubles en agua. Tal material  
15 receptor de imágenes se describe en la memoria de patente alemana nº - 1.129.052. El material receptor de imágenes puede contener también ingredientes ordinarios tales como sulfito sódico, un agente formador de complejo para el haluro de plata, tal como tiosulfato sódico, y agentes reforzadores del negro, como los anteriormente mencionados.

20 Preferiblemente, el material receptor de imágenes se prepara aplicando como revestimiento sobre un soporte, principalmente de papel, una delgada capa receptora de imágenes de una suspensión acuosa que contenga núcleos reveladores para el complejo de haluro de plata y que en su mayor parte se aplica de manera que por metro cuadrado de soporte -  
25 se apliquen de 1 a 10 g de gelatina u otro agente aglutinante permeable al agua, de 0,1 a 5 g de sustancia reveladora principal tal como - hidroquinona, de 0,5 a 5 g de tiosulfato sódico anhidro y de 0,2 a 2 g de metabisulfito potásico.

30 El material sensible a la luz comprende una capa de emulsión de haluro de plata, y en esta capa de emulsión y/o en una capa permea-



289034

ble al agua que se encuentra en contacto efectivo con dicha capa de emulsión, se incorpora ordinariamente tal cantidad de compuesto revelador de 3-pirazolidona, que se halle presente de 0,05 a 0,5 g de tal sustancia reveladora por metro cuadrado. Ocasionalmente, pueden hallarse también presentes otros ingredientes tales como agentes reforzadores del negro en el material sensible a la luz.

La composición de la emulsión es la de una emulsión convencionalmente usada en el arte de la transferencia por difusión. La composición de la emulsión no es crítica, siempre que su sal o sales de plata sean capaces de revelado y difusión en las zonas expuestas y no expuestas, respectivamente, con la rapidez requerida en los procesos de transferencia por difusión. Preferiblemente se usan las emulsiones de cloruro de plata, que pueden contener bromuro o yoduro de plata, y a las que se han añadido otros ingredientes a fin de comunicarle las deseadas características de la emulsión. Tal emulsión puede ser no endurecida o ligeramente endurecida.

Preferiblemente, el material sensible a la luz y/o el material receptor de imágenes contienen en la capa superior (1) por lo menos un alginato metálico insoluble en agua, como se describe en la memoria de patente francesa nº 1.304.279, o (2) la sal crónica de celulosa carboximetilica, unida o no a por lo menos un alginato metálico, insoluble en agua, como se describe en la memoria de patente francesa nº 1.304.280.

En algunas circunstancias, puede ser necesario que la concentración de álcali en el líquido de elaboración y que la concentración de los productos anteriormente identificados en el material sensible a la luz y en el material receptor de imágenes, sean distintas a aquellas a las que anteriormente se ha hecho referencia.

Añadiendo una sustancia reveladora de 3-pirazolidona al material sensible a la luz, en tanto que el material receptor de imágenes

289634

- 8 -

17



5 contiene hidroquinona, se imprime tal rapidez a las fases primaria y secundaria del revelado que en los más modernos aparatos reveladores para un rápido tratamiento se obtienen imágenes muy buenas. Esto es sorprendente, puesto que las fases primaria y secundaria del revelado sólo pueden progresar cuando los materiales receptor de imágenes y -- sensible a la luz son presionados entre sí mediante los rodillos del aparato revelador, pues el líquido de elaboración no contiene en su mayor parte sustancias reveladoras y estas sustancias presentes en el material sensible a la luz causan sólo un revelado primario inicial.

10 En cuanto a la demora del revelado primario completo durante tanto tiempo, puede decirse que la sustancia reveladora secundaria -- tiene una actividad débil de por sí, pero en combinación con sustancias reveladoras principales forma una composición reveladora muy activa. Una explicación más detallada de este efecto superaditivo se --  
15 ofrece por James, P. S.A. Journal 1953, Section B, p. 156.

20 En cuanto a la aplicación de este nuevo proceso, se puede proceder de acuerdo con el arte existente de transferencia por difusión de complejos de plata usando los materiales generalmente conocidos, -- así como los aparatos de exposición y revelado descritos en "Process in Photography", Volúmen I, 1940-1950, páginas 76, 77 y 140; Volúmen II, 1951-1954, páginas 156-7; Volúmen III, 1955-1958; páginas 24-36 y en la literatura de patentes aquí citadas.

El siguiente ejemplo ilustra la presente invención.

EJEMPLO

25 Se produce un material sensible a la luz aplicando sobre un soporte de papel de 90 g/m<sup>2</sup> tal cantidad de una emulsión de cloruro -- de plata conteniendo 1-fenil-3-pirazolidona, que resulten aplicados -- por metro cuadrado, 1,3 g de cloruro de plata y 0,1 g de 1-fenil-3-pirazolidona.

30 Se produce un material receptor de imágenes aplicando sobre

289034

- 9 -



un soporte de papel de 90 g/m<sup>2</sup> una delgada capa de una suspensión de la siguiente composición:

Agua	877,2 cm <sup>3</sup> .
gelatina	40 g.
sulfuro sódico acuoso al 10%	2,4 cm <sup>3</sup> .
nitrato de cobalto acuoso al 10%	13,2 cm <sup>3</sup> .
metabisulfito potásico	12,8 g.
hidroquinona	6,4 g.
tiosulfato sódico	48 g.

Esta suspensión se aplica de manera que con un litro se cubran 12 m<sup>2</sup>. de soporte.

El material sensible a la luz es expuesto entonces respecto a la imagen y junto con el material receptor de imágenes se pasa a través de un aparato revelador de transferencia por difusión que contenga una solución de la siguiente composición:

Agua	1.000 cm <sup>3</sup> .
fosfato sódico	100 g.
sulfito sódico anhidro	20 g.

El material sensible a la luz y el receptor de imágenes son comprimidos uno contra otro entre los rodillos de caucho del aparato revelador y se separan después de un tiempo de contacto de unos 10 segundos. Se obtiene una impresión positiva del original.

#### REIVINDICACIONES

En resumen: La Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes reivindicaciones:

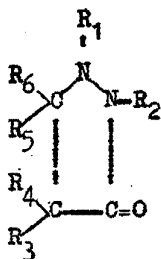
1. Proceso para obtener imágenes fotográficas de acuerdo con el proceso de transferencia por difusión de haluros de plata, que comprende la exposición respecto a una imagen de un material sensible a la luz que contiene una capa de emulsión de haluro de plata, y la puesta en contacto de este material sensible a la luz, en presencia de un

289034



líquido de elaboración alcalino, con un material receptor de imágenes que contenga núcleos reveladores y/o sustancias capaces de formar tales núcleos in situ, después de lo cual estos materiales son separados entre sí, cuyo proceso se caracteriza porque el material receptor de imágenes contiene hidroquinona y el material sensible a la luz contiene un compuesto revelador de 3-pirazolidona.

2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto revelador de 3-pirazolidona corresponde a la siguiente fórmula general:



en la que  $R_1$  representa un radical arilo o un radical arilo sustituido,  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno o un radical acilo y  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ , y  $R_6$  (iguales o diferentes) representan, cada uno de ellos, un átomo de hidrógeno, un radical alquilo, un radical alquilo sustituido, un radical arilo o un radical arilo sustituido.

3. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la capa de emulsión de haluro de plata es de cloruro de plata.

4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el material receptor de imágenes comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo consistente en metabisulfitos alcalinos, bisulfitos inorgánicos solubles en agua y bisulfitos alcohólicos solubles en agua.

5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el líquido de elaboración comprende fosfato sódico y sulfito sódico.



1963

289034

6. Por último se reivindica como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita, por: "PROCESO PARA - OBTENER IMAGENES FOTOGRAFICAS DE ACUERDO CON EL PROCESO DE TRANSFERENCIA POR DIFUSION DE HALUROS DE PLATA".

5 Todo tal y conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de once páginas escritas a máquina.

Madrid, 14 de Junio de 1.963

ALFONSO UNGRIA  
P.P.

10

15

20

25

30