

.1.

293564



5 NOV 1902

293 504

# MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "PROCEDIMIENTO PA-

RA LA PRODUCCION DE UNA IMAGEN DE TRANSFERENCIA POR

DIFUSION EN UN MATERIAL RECEPTOR DE IMAGENES".

a favor de

GEVAERT PHOTO-PRODUCTEN N.V.

domiciliado en Mortsel (Antwerpen), BELGICA

INVENTOR. Louis Maria DE HAES, de nacionalidad belga.

JO.

29356



La presente invención se relaciona con un procedimiento de transferencia por difusión de complejos de plata según el cual pueden obtenerse inmediatamente copias positivas casi enteramente secas del original.

5 Se describe el principio del procedimiento de transferencia de complejos de plata por difusión en las patentes británicas No. 614.155 y No. 654.630, y en la patente alemana No. 887.733.

10 Según este principio una capa de emulsión de halogenuro de plata sensible a la luz se expone a una imagen y entonces se pone en contacto con un material que contiene una capa receptora de imagen, en el cual se proveen gérmenes de revelado para el halogenuro de plata no expuesto y complejado, en la presencia de un revelador y de una sustancia, que disuelve al halogenuro de plata en forma de complejos.

15 En la práctica estas operaciones se desarrollan en un aparato como el que se describe por ejemplo en la patente estadounidense No. 2.657.618. Sin embargo las copias obtenidas están aún húmedas y tienen que secarse durante algún tiempo, antes de que puedan usarse en la práctica.

20 Esto es una gran desventaja y se han buscado procedimientos para remediarla.

25 En la patente alemana No. 973.400 y en la patente belga No. 544.284 se describen procedimientos para producir una imagen transferida por difusión a partir de un material sensible a la luz expuesto en la presencia de reveladores y de una sustancia que disuelve al halogenuro de plata en forma de complejo, por la conducción sólo del material sensible a la luz a través de un líquido de tratamiento y por la humectación del material receptor de imagen solo en un lado con líquido de tratamiento, antes de la puesta en contacto de ambos materiales.

30 Tal procedimiento siempre causa cierta contaminación del lí-

29356



quido de tratamiento por la disolución de sustancias incorporadas en el material receptor de imagen. Este procedimiento requiere un aparato bastante complicado y detenidamente ajustado y finalmente no conduce a una copia positiva inmediata y enteramente seca del original.

5

Se ha descubierto ahora que puede obtenerse una imagen transferida por difusión sobre un material receptor de imagen no mojado conteniendo gérmenes de revelado o sustancias capaces de formar gérmenes de revelado, mediante el empleo de un material sensible a la luz que lleva sobre la capa de emulsión de halogenuro de plata una capa permeable al agua, la cual después de la separación del material sensible a la luz y del material receptor de imagen se transfiere al menos parcialmente al material receptor de imagen.

10

15

De acuerdo con la presente invención se procede por ejemplo como sigue: se expone a una imagen un material sensible a la luz que lleva una capa por ejemplo de poli(acrilamida), y luego se humedece con líquido de tratamiento por ejemplo en la presencia de reveladores y de una sustancia que disuelve al halogenuro de plata en forma de complejos.

20

25

Eso puede realizarse de maneras diferentes, por ejemplo, por la inmersión del material sensible a la luz en el líquido de tratamiento, o por la humectación del material sensible en un lado con el líquido de tratamiento, etc. El material sensible a la luz tratado de esta manera se pone en contacto con un material receptor de imagen seco que comprende un soporte y que lleva por ejemplo una capa de barita conteniendo gérmenes de revelado. Inmediatamente después se separan ambos materiales y se obtiene sobre el material receptor de imagen una imagen transferida por difusión de calidad excelente.

30

El mecanismo del procedimiento de transferencia por difusión

293564



según la presente invención probablemente se desarrolla como sigue.

La capa permeable al agua que se halla presente sobre la capa de emulsión sensible a la luz, o una parte de ella, dependiente esta parte entre otros factores de la naturaleza del material con el cual éste es construido y de otros factores como del espesor, durante la puesta en contacto se adhiere al material receptor de imagen. Los complejos del halogenuro de plata no expuesto, que se hallan presentes o que se forman en el material receptor de imagen, se transforman en una imagen de transferencia por difusión de calidad excelente, por la acción de gérmenes de revelado o sustancias capaces de formar estos gérmenes y que se hallan presentes en el material receptor de imagen. La calidad excepcionalmente buena de las imágenes de transferencia por difusión obtenidas según el procedimiento de la presente invención probablemente se atribuye al revelado en la profundidad casi análogamente al revelado descrito en la patente belga No. 608.794.

Es posible también presionar el material sensible a la luz contra el material receptor de imagen después del tratamiento en el baño con calor por ejemplo, empleando rodillos calientes o mediante la puesta en contacto de ambos materiales entre sí, primero a temperatura ambiente e inmediatamente después otra vez con calor. Un tratamiento con calor ejecutado en un procedimiento de acuerdo con la presente invención ofrece la ventaja de obtener inmediatamente copias positivas y negativas enteramente secas del original, las cuales no tienen que separarse mecánicamente porque se desligan espontáneamente. Más detalles sobre este procedimiento se encontrarán en el modelo de utilidad alemán nº 1.794.536.

El material sensible a la luz apropiado para un procedimiento de acuerdo con la presente invención consiste esencialmente en un soporte sobre el cual se hallan presentes una capa de emulsión al



halogenuro de plata sensible a la luz y una capa permeable al agua.

Las emulsiones de halogenuro de plata que convienen para la aplicaci3n del procedimiento de la presente invenci3n comprenden cada emulsi3n de halogenuro de plata, cuya sal de plata expuesta se revela bastante r3pidamente durante el procedimiento de transferencia por difusi3n y cuya sal de plata no expuesta tambi3n se compleja bastante r3pidamente para permitir la formaci3n de im3genes de transferencia por difusi3n. Se emplean preferentemente emulsiones de cloruro de plata que pueden contener tambi3n bromuro o yoduro de plata o a las cuales se han a3adido algunos ingredientes a fin de comunicarles las deseadas caracteristicas en la emulsi3n. La emulsi3n se recubre generalmente de manera que se halle presente por metro cuadrado una cantidad de halogenuro de plata que corresponde con 0,2 hasta 2 g de plata. Todas estas emulsiones preferentemente son endurecidas o ligeramente endurecidas.

Como capa superficial se aplica sobre el material sensible a la luz una capa delgada que puede contener como aglutinante entre otros uno o varios de los siguientes coloides permeables al agua: la metilcelulosa, la sal s3dica de carboximetilcelulosa, la hidroxietilcelulosa, el hidroxietilalmid3n, el hidroxipropilalmid3n, el alginato de sodio, la goma tragacanto, el almid3n, el polialcohol vinilico, el 3cido poliacr3lico, la poliacrilamida, la polivinilpirrolidona, el polioxietileno el cop3lmero de metilvinileter con 3cido mal3ico, etc.

El espesor de la capa superficial var3a seg3n la clase del coloide escogido y de la viscosidad de la soluci3n de coloide usada, a medida que el material sensible a la luz tiene que servir para la producci3n de una o varias copias de transferencia por difusi3n, etc.

En efecto, es posible en algunos casos, ajustar el espesor y la clase del aglutinante de la capa superficial, la especie del

293564



material receptor de imagen y/u otros factores de tal manera, que puedan obtenerse varias copias positivas a partir del mismo material sensible a la luz expuesto a una imagen, presionándolo repetidamente contra materiales receptores de imagen que contienen gérmenes de revelado. Esta presión eventualmente puede ser precedida cada vez por un tratamiento repetido en el líquido de tratamiento o de una humectación con agua. Se pueden incorporar algunos ingredientes como reveladores, entre otros 3-pirazolidonas e hidroquinona, plastificantes, agentes reforzadores del negro, en la capa de emulsión sensible a la luz y/o en una capa adyacente permeable al agua.

El líquido de tratamiento con que se humecta sólo el material sensible a la luz, puede contener una sustancia que disuelve al halogenuro de plata en forma de complejo, como el tiosulfato de sodio en una cantidad preferentemente de 5 a 20 g por litro. Además este líquido puede contener otros ingredientes que intervienen en el procedimiento de transferencia por difusión, tales como álcali, reveladores y agentes reforzadores del negro como se describe en la patente británica No. 561.875 y en la patente belga No. 502.525.

El material receptor de imagen usado en el procedimiento de la presente invención contiene un soporte, por ejemplo, de papel, película, textil, cerámica, metal, etc. Aunque los gérmenes de revelado y otros ingredientes eventuales pueden incorporarse en el propio soporte, por ejemplo, en el caso de papel o textil, y este material forma el material receptor de imagen completo, sin embargo la mayoría de las veces al menos una capa de este material se encuentra sobre el soporte. La capa de superficie tiene que ser tal, que la capa permeable al agua que se halla presente sobre la capa de emulsión sensible a la luz se adhiera suficientemente a la capa de superficie para transferirla al menos parcialmente hacia esta capa de superficie durante la separación del material sensible a la luz y del

29334



material receptor de imagen. Generalmente la composición del material receptor de imagen es bastante sencilla y consiste solo en un soporte de papel y en una capa llamada de barita con una proteína como agente aglutinante, por ejemplo, gelatina o caseína, aplicada sobre ese. Además del sulfato de bario pueden usarse aún otros pigmentos, por ejemplo, el dióxido de titanio, caolín, y asimismo se puede substituir enteramente o parcialmente el agente aglutinante de proteína por polímeros, por ejemplo, copolímeros de butadieno y estireno, poliestireno, copolímeros de cloruro de vinilo y de cloruro de vinilideno, copolímeros de vinilalquiléteres y anhídrido maléico, y sus mezclas. En una de sus capas, preferentemente en la capa de superficie, el material receptor de imagen contiene gérmenes de revelado para el halogenuro de plata complejado o sustancias capaces de formar gérmenes de revelado, por ejemplo, mediante reacción con halogenuro de plata complejado. Generalmente se hallan los gérmenes de revelado en cantidades entre 0,5 y 1,5 mg por metro cuadrado de material receptor de imagen.

Por gérmenes de revelado para halogenuro de plata complejado se entienden lo mismo gérmenes para el revelado físico que ingredientes para la formación química de una imagen.

Gérmenes de revelado de halogenuro de plata complejado especialmente apropiados para ser usados en este procedimiento de acuerdo con la presente invención son los sulfuros, seleniuros, polisulfuros, poliseleniuros, tiourea, marcaptanos, halogenuros estannosos, metales pesados o sus sales y halogenuros de plata velados. A este fin sulfuros de metales pesados, por ejemplo, de antimonio, bismuto, cadmio, cobalto, plomo, níquel y plata son también apropiados. Las sales complejas de sulfuro de cinc y de sulfuro de plomo 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



rio son dignos de mención, preferiblemente en su forma coloidal. Entre ellos los metales preciosos son especialmente activos,

En una o varias capas del material receptor de imagen pueden incorporarse aún otras sustancias, que juegan un papel importante en la formación de la imagen de transferencia por difusión como agentes reforzadores del negro, entre otros los descritos en las patentes anteriormente mencionadas, sustancias que disuelven al halogenuro de plata en forma de complejo como el tiosulfato sódico, reveladores, sustancias que evitan el amarilleamiento, agentes de blanqueo óptico, alcali, plastificantes, etc.

Se pueden incorporar los reveladores, por ejemplo, hidroquinona y una 3-pirazolidona en el material empleado, por ejemplo, en una combinación como se describe en las patentes belgas núms. 611.637 y 633.674.

Las sustancias que intervienen en el procedimiento de transferencia por difusión pueden incluso incorporarse de tal manera a los referidos materiales que el líquido de tratamiento se quede reducido a una solución de alcalí e incluso a agua pura tal como se describe en la patente española nº 273.282.

Más detalles sobre las máquinas de exposición, que pueden usarse en un procedimiento de acuerdo con la presente invención, sobre el procedimiento de transferencia por difusión de complejos de plata en general, y sobre materiales apropiados para este procedimiento, se dan en el libro "Progress in Photography" Vol. I, 1940-1950; págs. 76-77 y 140; Vol. II, 1951-1954, págs. 156-7; Vol. III, 1955-1958, págs. 24-36 y en la literatura de patentes allí citada.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

Ejemplo 1

Se prepara un material sensible a la luz de la siguiente manera : se vierte sobre un soporte de papel de 90 g/m<sup>2</sup>. una emulsión



1963

de gelatina-halogenuro de plata de tal modo que cada metro cuadrado de material sensible a la luz lleve 1,33 g de cloruro de plata.

Se aplica sobre esta capa sensible a la luz una capa de superficie de la siguiente composición, de tal modo que cada litro cubra 10 m<sup>2</sup>:

agua	1.000 cm <sup>3</sup>
PAM 75	10 g
saponina acuosa al 10 %	10 cm <sup>3</sup>

PAM 75 es un nombre comercial de una poli(acrilamida) medioviscosa, vendida por American Cyanamid Company, Nueva York, N.Y., Estados Unidos.

Se expone este material sensible a la luz a una imagen y se humecta con un líquido de tratamiento de la siguiente composición:

agua	1.000 cm <sup>3</sup>
sulfito sódico anhidro	75 g
hidroquinona	16 g
1-fenil-3-pirazolidona	1 g
bromuro potásico	1 g
hidróxido sódico	10 g

Se presiona este material sensible a la luz contra un material receptor de imagen seco, que consta de un soporte de papel de 90 g/m<sup>2</sup>, revestido con la siguiente composición de tal modo que cada litro cubra 40 m<sup>2</sup>:

agua	140 cm <sup>3</sup>
gelatina	10 g
suspensión de sulfato de bario acuosa al 56%	700 g
suspensión de gérmenes de revelado de sulfuro cobaltoso	35 cm <sup>3</sup>
tiosulfato de sodio-5-agua	100 g
solución alcohólica al 1% de 1-fenil-5-mercaptotetrazol	25 cm <sup>3</sup>



Se prepara la suspensión de gérmenes de revelado de sulfuro cobaltoso a 45°C a partir de:

	agua	78 cm <sup>3</sup>
	gelatina	2 g
5	sulfuro sódico acuoso al 10%	12 cm <sup>3</sup>
	nitrate cobaltoso acuoso al 10%	11 cm <sup>3</sup>

Luego se separan ambos materiales. De esta manera se obtiene muy rápidamente una copia positiva casi enteramente seca del original. Esta copia es de calidad excelente.

10

Puede emplearse este material sensible a la luz para la producción de una copia positiva, humectando cada otra vez con el líquido de tratamiento o con agua, o no humectando, presionando contra un material receptor de imagen y separando ambos materiales.

15

También se puede presionar el material sensible a la luz mojado con la solución de tratamiento contra un material receptor de imagen mientras que se caliente, por ejemplo, llevando ambos materiales juntos entre rodillos calentados o poniendo los materiales en contacto en la manera acostumbrada antes de pasarlos entre rodillos calentados.

20

Se describe el principio de este procedimiento más detalladamente en el modelo de utilidad alemán No. 1.794.536. Según estas versiones diferentes con calor, pueden siempre obtenerse tanto una copia positiva enteramente seca como una copia negativa enteramente seca del original, que no tienen que separarse, porque se desligan espontáneamente.

25

#### Ejemplo 2

Se repite el ejemplo 1, pero en lugar de incorporar el tiosulfato de sodio en el material receptor de imagen, se disuelven 10 g tiosulfato de sodio en el líquido de tratamiento citado.

30



283564

Ejemplo 3

5 Se repite el ejemplo 1, pero en lugar de incorporar el 1-fenil-5-mercaptotetrazol en el material receptor de imagen, se disuelven en el líquido de tratamiento 5 cm<sup>3</sup> de una solución al 1% de este agente reforzador del negro en alcohol etílico.

Ejemplo 4

10 Se combinan los procedimientos según los ejemplos 2 y 3, no incorporados tiosulfato de sodio ni 1-fenil-5-mercaptotetrazol en el material receptor de imagen, sino disolviéndolos en el líquido de tratamiento en las cantidades citadas en estos ejemplos 2 y 3.

Ejemplo 5

15 Se repite el ejemplo 4 pero con un material sensible a la luz, cuyacapa superficial es aplicada con una solución, que contiene además 10 cm<sup>3</sup> de una solución al 1% de 1-fenil-5-mercaptotetrazol en alcohol etílico y con un líquido de tratamiento como se describe en el ejemplo 2.

Ejemplo 6

20 Se repite el ejemplo 5, pero con el material receptor de imagen del ejemplo 3 y el líquido de tratamiento del ejemplo 1.

Ejemplo 7

25 Se repite el procedimiento del ejemplo 2, pero se emplea un material receptor de imagen, que se prepara por aplicación de la siguiente composición a razón de 1 litro por 40 m<sup>2</sup> sobre un soporte de papel de 90 g/m<sup>2</sup> .:

25	agua	100 cm <sup>3</sup>
	caolín	60 g
	óleo por rojo turco (Turkish red-oil)	10 cm <sup>3</sup>
	caseína	10 g
	hidróxido amónico	10 cm <sup>3</sup>
30	suspensión de gérmenes de sulfuro cobaltoso (vease la preparación descrita en el ejemplo 1)	1,75 cm <sup>3</sup>



solución alcohólica al 1% de  
1-fenil-5-mercaptotetrazol 7,5 cm<sup>3</sup>

Ejemplo 8

Se repite el procedimiento del ejemplo 7, pero se emplea un material receptor de imagen, que se prepara por aplicación de la siguiente composición a razón de 1 litro por 40 m<sup>2</sup> sobre un soporte de papel de 90 g/m<sup>2</sup>:

- 5
  - 10
  - 15
  - 20
- |   |                      |
|---|----------------------|
| agua  | 100 cm <sup>3</sup>  |
| caolín  | 60 g                 |
| óleo por rojo turco<br>(Turkish red-oil)  | 10 cm <sup>3</sup>   |
| ACRONAL 450 (nombre comercial de una dispersión acuosa al 40% de copoli(acrilato etílico/viniliso-butiléter/estireno/ácido acrílico) (66/20/12/2), vendida por Badische Anilin- & Sodafabrik A.G., Ludwigshafen/Rin, República Federal Alemana) | 20 cm <sup>3</sup>   |
| suspensión de gérmenes de sulfuro cobaltoso (vease la preparación descrita en el ejemplo 1)   | 1,75 cm <sup>3</sup> |
| solución alcohólica al 1% de 1-fenil-5-mercaptotetrazol   | 7,5 cm <sup>3</sup>  |

En resumen, la Patente de Invención que se solicita, deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de una imagen de transferencia por difusión en un material receptor de imagen, que contiene gérmenes de revelado de halogenuro de plata complejado o sustancias capaces de formar gérmenes de revelado, cuyo procedimiento comprende la humectación del material sensible a la luz expuesto a una imagen, mediante un líquido de tratamiento, y la puesta en contacto con el material receptor de imagen seco, seguido por la separación de estos materiales, caracterizado porque se usa un material sensible a la luz, que lleva sobre la capa de emulsión sensible a la luz

293504



una capa permeable al agua, la cual durante la separación del material sensible a la luz y del material receptor de imagen se transfiere al menos parcialmente al material receptor de imagen.

5           2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material receptor de imagen comprende un soporte de papel y una capa conteniendo gérmenes de revelado.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque esta capa contiene principalmente una proteína como agente aglutinante.

10           4. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque esta capa contiene principalmente un polímero como agente aglutinante.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado porque esta capa contiene un pigmento.

15           6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el pigmento es sulfato de bario.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el material receptor de imagen comprende una sustancia, que disuelve al halogenuro de plata en forma de complejos.

20

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el material receptor de imagen contiene un agente reforzador del negro.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el material sensible a la luz expuesto, después de separarlo del material receptor de imagen, se usa para la producción de varias copias positivas del original mediante la puesta en contacto del mismo cada vez nuevamente con un material receptor de imagen seco.

25

30           10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones

293564



1 a 9, caracterizado porque la puesta en contacto del material sensible a la luz con el material receptor de imagen ocurre con calor.

11. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA IMAGEN DE TRANSFERENCIA POR DIFUSION EN UN MATERIAL RECEPTOR DE IMAGENES".

Todo conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de oatoroe páginas escritas a máquina.

Madrid, 15 de Noviembre 1963

ALFONSO UNGRIA

p.p.

10

15

20

25

30