



28

327440

Nº 327.440

327440

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: KALLE AKTIENGESELLSCHAFT

RESIDENCIA: Postfach 9165 - 6202 WIESBADEN-BIEBRICH

ALEMANIA

ENUNCIADO: " UN PROCEDIMIENTO PARA LA CONFECCION
DE IMAGENES POSITIVAS"

Prioridad: Patente alemana n.º K 56 310 del 4-6-65
IXa/57 b

R/G.

-1-

327440

28



1

El presente invento se refiere a un procedimiento para la confección de imágenes positivas, preferentemente de imágenes de plata positivas de una matriz, y a un material fotosensitivo para la puesta en práctica del procedimiento.

5

10

Es conocido el confeccionar imágenes de plata de forma que una capa situado sobre un portador y que contiene una sal de plata fotosensitiva, es expuesta a la luz bajo un negativo, revelándose los gérmenes de plata con ellos obtenidos, mediante la aplicación de un baño de revelado reductor, después de lo cual, y por medio de un baño fijador se elimina de la capa fotosensitiva la sal de plata no consumida, que en la mayoría de los casos es plata halogenada. Este procedimiento conocido adolece sobre todo del inconveniente, de que la sal de plata no consumida de la capa fotosensitiva queda disuelta por el baño fijador, teniendo que volver a ser recuperada de él de forma relativamente complicada.

15

20

Es asimismo sabido que el ferrocianuro y los hidrocarburos halogenados reaccionan fotoquímicamente entre sí al ser expuestos a los rayos gama, formándose entre otras cosas tetrahalogenoferratos ferricianúricos (granos de Gustorf, H. Koeller, M.J. Jun y G.O. Schenck, Chemie-Ingenieur, Technik, 35, 591 (1963)).

25

Es sabido igualmente, que el ferrocianuro se oxida fácilmente con ayuda de agentes oxidantes, tales como ácido nítrico 3N, iones de hierro(III) y iones de plata, formando cationes de ferricianuro hidrosolubles, de color azul intenso.

30

El presente invento se ha propuesto desarrollar

327440

28 FEB



1 un procedimiento, que puede ser llevado a la práctica de
manera sencilla y rápida, sin que al mismo tiempo se pre-
senten los inconvenientes inherentes a la fotografía tradi-
cional sobre sales de plata.

5 La idea general del invento, en la que se basa
el procedimiento conforme al invento, estriba en que un ma-
terial fotosensitivo, cuya capa sensible a la luz contiene
una o varias sustancias reductoras que, al ser expuestas,
reaccionan con un segundo componente, existente asimismo en
10 la capa sensible a la luz, con lo que se genera un producto
de la reacción hidrosoluble, no reductor, es expuesto a la
luz, después de lo cual es puesto este material expuesto en
contacto con la solución acuosa de una sal de un metal pre-
cioso, preferentemente una sal de plata, con lo que mediante
15 reducción se deposita metal precioso sobre los lugares no
impresionados por la luz, mientras que en los lugares impre-
sionados se desprende el producto de la reacción a la luz,
produciéndose una imagen positiva del negativo.

20 El objeto del invento es un procedimiento para
la obtención de imágenes positivas, que está caracterizado
por el hecho de que un material sensible a la luz, cuya ca-
pa fotosensitiva contiene ferrocianuro y un hidrocarburo
halogenado que desprende halógeno al ser expuesto a la luz,
es expuesto a la luz y seguidamente puesto en contacto con
25 la solución acuosa de una sal de un metal precioso, prefe-
rentemente una sal de plata, para a continuación ser lava-
do con agua y secado.

30 Durante la exposición a la luz, reacciona el
ferrocianuro en los lugares impresionados por la luz con
el hidrocarburo halogenado, formándose un producto de la
reacción hidrosoluble, que ya no actúa de manera reductora,

327440

28



1 mientras que en los lugares no afectados por la luz no se
produce ninguna reacción, de modo que una solución acuosa de
una sal de plata es reducida por estos lugares, precipitan-
do plata metálica. En lugar de soluciones acuosas de sales
5 de plata, se pueden utilizar también soluciones acuosas de
sales de oro o de platino. El metal precioso formado en la
reacción, queda bien adherido sobre la superficie del ma-
terial conforme al invento, de modo que se produce una ima-
gen del modelo muy rica en contrastes y resistente al frote.

10 Mediante el procedimiento de acuerdo con el in-
vento se consiguió que sea necesaria una cantidad de plata
mucho menor que en los procedimientos fotográficos tradicio-
nales a base de halogenuros de plata, y que se pueda prescindir
15 de la preparación de baños fijadores con contenido de
plata. Se obtienen directamente imágenes positivas, exentas
de granos.

Frente a los materiales para diazotipia, posee
este nuevo material copiativo la ventaja de la gran estabi-
lidad a la luz de la imagen de plata, de la alta fuerza de
20 cubrimiento al ser empleado como original intermedio, y de
su resistencia absoluta al agua. Como en los lugares impre-
sionados por la luz se produce un producto azul de descompo-
sición por el efecto de la luz, resulta posible ver ya una
imagen del modelo inmediatamente después de la exposición,
25 lo que representa una ventaja para examinar o retocar la
copia.

El procedimiento conforme al invento es suscep-
tible de ser puesto en práctica con bastante mayor rapidez
que el procedimiento fotográfico hasta ahora conocido, a
30 base de halogenuros de plata, puesto que una vez efectuada



1 - la exposición, se dispone ya después de un tiempo de reve-
lado de aproximadamente 1 minuto, de una imagen ya lista,
que únicamente tiene que ser lavada con agua durante breves
5 instantes, y después secada. Una fase de procedimiento aná-
loga al fijado necesario en la fotografía sobre plata tra-
dicional, no es requerida en el procedimiento conforme al
invento.

La aplicación de la solución acuosa de revela-
do sobre el material expuesto, puede realizarse mediante
10 inmersión, rociado o aplicación con rodillos eventualmente
revestidos de tela, por ejemplo, rodillos de fieltro.

Con objeto de garantizar un revelado rápido de
la imagen, debe el contenido de sal de metal precioso en la
solución reveladora ascender preferentemente a 25 - 35%.
15 Empleando tales soluciones, dura el revelado aproximadamen-
te 1 minuto. No obstante, se pueden utilizar también solu-
ciones más diluidas para el revelado, si bien entonces hay
que contar con tiempos de revelado mas largos.

Al ser empleadas soluciones de revelado muy di-
luidas, se puede modificar el procedimiento conforme al in-
20 vento en el sentido de que por lo pronto, mediante una ac-
ción breve de la solución de revelado diluida sobre el ma-
terial expuesto a la luz, se generan sobre su superficie gér-
menes de plata, que después se revelan por vía física, por
25 ejemplo, conforme al método indicado en la patente alemana
nº 1.106.601.

Otro objeto del invento es un material sensible
a la luz, consistente en un portador y una capa fotosensi-
tativa y destinado y la puesta en práctica del procedimiento
30 de acuerdo con el invento. Este material conforme al inven-

327440



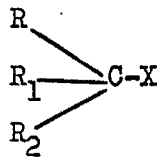
1

to está caracterizado por el hecho de que la capa fotosensitiva contiene ferrocianuro y un hidrocarburo halogenado, que desprende halógeno al ser expuesto a la luz.

5

Como compuestos halogenados a emplear de acuerdo con el invento y que desprenden halógeno al ser expuestos a la luz, pueden considerarse los compuestos de la fórmula general:

10



en la que

15

X representa cloro, bromo o yodo, mientras que R, R₁, R₂ pueden ser iguales o distintos y significar cloro, bromo, yodo, hidrógeno y alcohol o isoalcohol que, eventualmente, puede estar sustituido por cloro, bromo o yodo, arilo, aralcohol, alqueno o un grupo heterocíclico.

20

Resultados especialmente buenos se consiguen con tetrabromometano, 3-nitro-w,w,w-tribromacetofenona, pentabromoetano y yodoformo. Para la fabricación del material copiativo conforme al invento se aplica sobre un portador una solución de ferrocianuro y uno o varios de los compuestos halogenados más arriba citados, y se evapora el disolvente. Como material portador pueden utilizarse madera, vidrio, láminas de material sintético, láminas metálicas, tejidos y, en especial, derivados de celulosa, tales como, por ejemplo, triacetato de celulosa y papel.

25

30

Para una mejor adhesión sobre un material portador con superficie lisa, se pueden aplicar primeramente dispersiones acuosas, por ejemplo, caseína, fécula, gelati-

327440



1

nas, carboximetilcelulosa, acetato de polivinilo, preferen-
tamente agregando al mismo tiempo pigmentos, tales como SiO₂
TiO₂, BaSO₄ y similares.

5

Además del ferrocianuro pueden ser empleados
también otros cianuros metálicos, por ejemplo, cianuro de
cobalto y cianuro de níquel. Ahora bien, éstos deben em-
plearse preferentemente incrustados en capas de resina al
ser empleados para la fabricación de un material copiativo,
debido a su sensibilidad frente a la hidrólisis.

10

El invento será explicado a continuación con
mas detalle, a base de los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1º:

15

Un material sensible a la luz, obtenido median-
te el recubrimiento por una cara de un papel de barita con
una solución de 0,1 g de ferrocianuro y 1,5 g de tetrabromo
metano en 10 ml de tricloroetileno y evaporación del disol-
vente, fué puesto bajo una matriz durante 30 segundos a la
luz de una lámpara de arco voltaico. El material expuesto
fué sumergido después durante 2 minutos en una solución
acuosa al 30% de nitrato de plata, con lo que sobre los lu-
gares no expuestos precipitó plata metálica, mientras que el
producto azul de descomposición del ferrocianuro formado en
los lugares expuestos, se disolvió. La copia fué lavada en-
tonces todavía durante 2 minutos en agua corriente, y se
secó. Se obtuvo una copia positiva en negro y blanco del
negativo.

25

30

Resultados igualmente buenos fueron obtenidos
al emplear un material fotosensitivo, cuya capa fotosensi-
tiva contenia, en lugar de tetrabromometano, 3-nitro-w,w,w-
tribroacetofenona y/o pentabromoetano.

327440

28



1

Ejemplo 2º:

5

Un material sensible a la luz, obtenido mediante el recubrimiento de un papel transparente con una solución de 0,1 g de ferrocianuro y 1,5 g de tetrabromometano en 10 ml de tricloroetileno, fué expuesto y revelado de la manera descrita en el ejemplo 1º. Se obtuvo una copia transparente positiva del original, que puede servir como original intermedio.

10

Al ser empleada una lámina de acetato saponificada superficialmente en lugar del papel transparente, se obtuvo asimismo una copia transparente del original, que es utilizable en calidad de original intermedio.

15

Ejemplo 3º:

20

Un papel virgen usual en la técnica de la heliografía, fué dado con una mano previa de fécula, recubriéndose después con una solución de 0,1 g de ferrocianuro y 1,5 g de tetrabromometano en 10 ml de acetona, secándose a continuación. El material así obtenido, fué expuesto debajo de un original a la luz de una lámpara de luz mezcladora de 500 wattios, corriente en el comercio, durando la exposición 30 segundos y hallándose la lámpara a 25 cm de distancia del papel. El material expuesto fue revelado durante 2 minutos en una solución acuosa al 30% de nitrato de plata, se lavó durante 2 minutos con agua corriente, y se secó. Se obtuvo una copia positiva negra sobre fondo incoloro.

25

Empleando un papel virgen dado previamente con una mano de caseína, y una lámpara incandescente de 200 wattios, se obtuvieron resultados igualmente buenos con un tiempo de exposición de 45 segundos y operando de manera análoga.

30

Ejemplo 4º:



327440

1 Un papel fotográfico virgen, con un peso de 90
g/m², fué recubierto con una solución de 0,5 g de tetrabromo-
5 metano y 0,05 g de ferrocianuro en 10 ml de tricloroeti-
leno, y se secó seguidamente. A continuación se expuso de-
bajo de un original a la luz de una lámpara de luz mezcla-
dora de 500 wattios, corriente en el comercio. Después de la
exposición, se trató el papel con una solución acuosa que,
en cada litro, contenía 0,01 moles de nitrato de plata y
0,2 moles de una mezcla tampón a base de 'ácido acético y
10 acetato sódico (pH = 6). El tratamiento duró unos 10 segundos.
Al cabo de otros 10 segundos, se reveló el papel, para lo
cual se hizo pasar por una solución que, en cada litro, con-
tenía 0,2 moles de sulfato ferrosoamónico, 0,2 moles de fe-
rrinitrato, 0,14 moles de ácido cítrico, 0,2 moles de nitra-
15 to de plata y 0,02% en peso de "Armac 12 D" (Armour and Co,
USA). Sobre el papel quedó revelada entonces una imagen de
plata negra, positiva, del original, que esta fuertemente
adherida sobre el papel. La copia fué lavada con agua co-
rriente, y se secó.

20 Resultados igualmente buenos se obtuvieron al
sustituir el tetrabromometano por pentabromoetano o 3-nitro
tribromacetofenona.

Ejemplo 5º:

25 Un papel transparente con un peso de 35 g/m²
fué dado con una solución de 1 g de tetrabromometano y
0,05 g de ferrocianuro en 10 ml de tricloroetileno, se ex-
puso durante 30 segundos bajo un original a la luz de una
lámpara de arco voltaico, y se trató de la manera descrita
en el ejemplo 4º. La copia obtenida sirvió excelentemente
30 como original intermedio en el procedimiento heliográfico.

28 FEB 1967



327440

1

En resumen, la patente de invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

5

1.) Un procedimiento para la confección de imágenes positivas, caracterizado porque un material sensible a la luz, cuya capa fotosensitiva contiene ferrocianuro y un hidrocarburo halogenado que desprende halógeno al ser expuesto a la luz, es expuesto fotográficamente y a continuación es puesto en contacto con una solución acuosa de una sal de un metal precioso, preferentemente una sal de plata, después de lo cual se lava con agua y se seca.

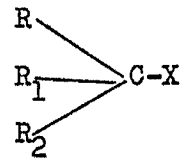
10

15

2.) Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el material expuesto es puesto en contacto con una solución acuosa al 1 a 40% de una sal de plata.

20

3.) Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse un material sensible a la luz, cuya capa fotosensitiva contiene, en calidad de hidrocarburo halogenado, uno o varios compuestos de la fórmula general:



en la que

25

X representa cloro, bromo o yodo, mientras que R, R₁, R₂ pueden ser iguales o distintos y significar cloro, bromo, yodo, hidrógeno y alcohol o isocohilo que, eventualmente puede estar sustituido por cloro, bromo o yodo, arilo, aralcoholo, alqueno o un grupo heterocíclico.

30

327440

28



1

4.) Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplearse un material sensible a la luz, cuya capa fotosensitiva contiene uno o varios compuestos pertenecientes al grupo formado por el tetrabromometano, la 3-nitro-w,w,w-tribromacetofenona, el pentabromoetano y el yodoformo.

5

5). Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA CONFECCION DE IMAGENES POSITIVAS"

10

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de once páginas mecanografiadas.

Madrid, 1 junio 1.966

BERNARDO UNGRIA

P.P.

15

20

25

30