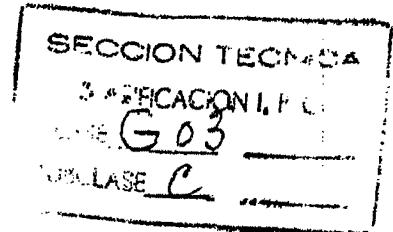


363774

P - 40.704
U.S.S.N. 708.988
File 903.038
Thomas D. Lyons

14



Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 2501 Hudson Road, Saint Paul, Minnesota,
Estados Unidos de America

por: "UN METODO DE FABRICACION DE UNA COPIA POSITIVA DIRECTA
SOBRE UN MATERIAL LAMINAR SENSIBLE A LA LUZ"
(Clase Internacional G03c)



Esta invención se refiere a la grabación registro o impresión de imágenes luminosas sobre materiales en película o lámina sensibles a la luz y revelables por calentamiento a base de jabones de plata de ácidos grasos de cadena larga, y hace particular referencia a la obtención de impresiones o copias positivas en las cuales las opacidades relativas de las zonas de imagen y de fondo son iguales en la copia y en el original del que se toma la imagen luminosa.

5

El procedimiento tiene una utilidad particular en operaciones tales como la duplicación de grabaciones o impresiones en microfilm o película de rayos X y en el copiado de documentos impresos, figuras, diapositivas fotográficas de tonos continuos y otros originales gráficos.

10

Únicamente se requiere una exposición limitada. Los materiales en lámina son estables al almacenamiento prolongado y producen grabaciones estables de larga duración. Los productos de la invención pueden suministrarse como recubrimientos sobre cualquier substrato deseado, pero ordinariamente se suministran como papeles revestidos opacos o películas revestidas transparentes.

15

20

En la Patente Francesa Núm. 1.441.619, de fecha 2 de mayo de 1966 se describe un material laminar sensible a la luz y revelable por calentamiento que contiene un haluro de plata fotosensible en asociación catalítica con una mezcla de reacción de oxidación-reducción formadora de imagen a base de una sal orgánica de plata y un agente reductor. La exposición de la lámina a una imagen luminosa da por resultado la formación en las áreas expuestas a la luz de un catalizador que acelera la reac-

25

30



ción por el calor de la mezcla de sal de plata, sufriendo entonces la última, por subsiguiente calentamiento, una reacción acelerada en las áreas catalizadas para revelar una imagen visible correspondiente.

5 La adición de mercurio y ftalazinona a tales materiales en lámina sensibles a la luz y revelables por calentamiento se describe en la solicitud de patente española Nº 363775, presentada el 18 de Febrero de 1969. Dicha solicitud describe mejoras en estabilidad y sensibilidad
10 fotográfica, pero las fórmulas y procedimientos descritos dan por resultado la formación de imágenes invertidas esto es, aquéllas en las cuales el ennegrecimiento se produce preferentemente en las áreas sobre las que ha incidido la luz.

15 La presente invención implica análogamente la incorporación de ftalazinona y de una fuente de ión mercúrico en los recubrimientos de lámina sensibles "de plata seca", pero en cantidades y proporciones definidas específicas a fin de producir los resultados singulares que aquí se describen.
20

 La presente invención implica también ciertas técnicas y procedimientos que son esenciales para la aplicación con éxito de las composiciones y recubrimientos específicamente definidos a fin de obtener los resultados diferentes y altamente útiles que se hacen posibles con la presente invención.
25

 Las características sensitométricas de los materiales sensibles a la luz formadores de imágenes se consig-
nan convencionalmente en términos de la curva "D log E",
30 obtenida representando la densidad óptica de la imagen



5 producida en el revelado, en condiciones fijas, de partes de la lámina expuesta sensitométricamente, por ejemplo, a cantidades crecientes de energía radiante. La aptitud de la lámina sensible para reproducir las imágenes luminosas a las que se expone viene indicada ordinariamente por una pendiente positiva de la curva $D \log E$ en la parte significativa del intervalo de exposición.

10 Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que con ciertas formulaciones es posible producir láminas sensibles cuya curva $D \log E$ presenta una pendiente negativa. Tales materiales son capaces de producir copias positivas directas por revelado por calentamiento después de exposición a una imagen luminosa, permaneciendo las áreas sobre las que ha incidido la luz prácticamente no oscurecidas en la copia. Una característica crítica de las composiciones es que la relación molar de ftalazinona a mercurio no debe exceder de ocho aproximadamente. Se ha encontrado que proporciones de ftalazinona dentro de este intervalo general, si bien dan por resultado la formación de copias invertidas en algunas condiciones de exposición y de revelado, en otras condiciones diferentes permiten la preparación de copias positivas directas. La fuente de ión mercuríco debe estar presente en una cantidad comprendida entre aproximadamente 0,0004 y al menos aproximadamente 0,1 25 ó 0,15 moles de mercurio por mol de plata. Dentro de estos intervalos generales, debe hacerse una ulterior selección dependiendo del agente reductor particular y de otras variables, seleccionándose la composición en todos los casos a fin de proporcionar la pendiente negativa requerida en la curva $D \log E$. El revelado tiene lugar por 30



calentamiento en el grado mínimo requerido para producir la densidad máxima útil en las áreas no expuestas.

Otra característica sorprendente de la presente invención es la capacidad de aumentar la sensibilidad de la lámina positiva directa por incorporación de tintes espectralmente sensibilizadores. Por la inclusión de tales materiales se puede conseguir una reducción de varios órdenes de magnitud en el tiempo de exposición requerido. Otra característica es la aptitud del material laminar de acción positiva directa expuesto a la luz para inducir la formación de una imagen duplicada en una hoja ulterior del material sensible durante el revelado. Así, se pueden producir simultáneamente dos copias con una única exposición; y se encuentra que la segunda copia posee un fondo más brillante que el de la lámina expuesta.

El ión mercuríco se puede introducir de cualquier manera que se desee. Puede añadirse un compuesto mercuríco a la composición de recubrimiento que contiene la sal orgánica de plata, o el agente reductor, o ambos; o bien se puede aplicar como recubrimiento separado. Se ha encontrado particularmente conveniente introducir el ión mercuríco en forma de haluro mercuríco en condiciones que hacen posible que el ión haluro reaccione con una pequeña proporción de la sal orgánica de plata para formar el haluro de plata fotosensible requerido, permaneciendo éste último en proximidad catalítica con el resto de la sal de plata. En los casos en que se suministran otras fuentes de ión haluro, el ión mercuríco puede introducirse en forma de compuestos de aniones distintos a los iones haluro, por ejemplo acetato, behenato, benzoato, bromato, cro



5 mato, citrato, cloranilato, yodato, lactato, nitrato, oxalato, ftalato, salicilato, succionato, sulfato o como compuestos de mercurio de hexametenotetramina, pentaclorofenol, o ftalazinona. Cualquier compuesto capaz de producir iones mercúricos en el sistema empleado puede utilizarse en la práctica de la invención; pero ordinariamente deben evitarse compuestos de solubilidad extremadamente baja, o de color oscuro, o aquéllos cuyos aniones tengan un efecto muy perjudicial, tales como por ejemplo sulfuro 10 mercúrico o tiocianato mercúrico.

15 El semi-jabón de behenato de plata es una mezcla de proporciones equimoleculares de behenato de plata y ácido behénico, obtenida por precipitación con nitrato de plata y ácido nítrico a partir de la sal sódica del ácido behénico comercial. Pueden utilizarse otras relaciones de sal de plata y ácido libre, o bien se puede omitir el ácido libre, particularmente cuando se desea transparencia. Pueden emplearse sales de plata de otros ácidos grasos de cadena larga, p.ej., estearato de plata o miristato de plata. 20 ta.

25 El material laminar de esta invención contiene como agente reductor para el material de jabón de plata uno o más agentes reductores fenólicos orto-sustituídos, y usualmente o-alcohol-sustituídos, con impedimento estérico. Estos materiales, en ausencia de ftalazinona o similar, reaccionan sólo difícilmente con el behenato de plata. A título de ejemplo, los dos materiales pueden ponerse en suspensión juntos en un disolvente orgánico o en forma pulverizada seca durante muchos días sin indicio alguno 30 de que reaccionen entre sí. Si se mezclan con un agluti-



5 nante polímero en un recubrimiento fino sobre un papel,
se encuentra que ambos reaccionan sólo a temperaturas re-
lativamente altas del orden de 150°C o superiores, e in-
cluso entonces con la formación de una coloración amari-
llenta de escasa opacidad en lugar del aspecto opaco ne-
gro adscrito normalmente a la imagen de plata formada en
la reducción del behenato de plata. En cambio, en presen-
cia de la ftalazinona, se encuentra que la combinación de
behenato de plata y agente reductor produce áreas de ima-
gen negras opacas, p.ej., cuando se calienta a unos 140°C.

10 Ejemplos de fenoles orto-sustituídos sólidos insc-
lubles en agua que han resultado ser útiles en estas com-
posiciones incluyen cierto número de compuestos comercial-
mente asequibles como materiales antioxidantes y agentes
15 conservadores, e identificables como: 2,5-dihidroxi-aceto-
fenona; bis(2-hidroxi-3-tert-butil-5-metilfenil)-metano;
bis(2-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)-metano; 2,4,4-trimetil-
pencil-bis-(2-hidroxi-3,5-dimetilfenil)-metano; 4,4'-meti-
lenebis-(3-metil-5-t-butilfenol); sulfuro de bis(3-metil-
20 4-hidroxi-5-t-butilfenilo); 4,4'-metilenebis (2,6-di-t-
butilfenol); 2,2'-metilenebis (2-t-butil-4-etilfenol);
3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil-dimetilamina; 2,6-metilene-
bis (2-hidroxi-3-t-butil-5-metilfenil)-4-metil fenol;
α, α'-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) dimetiléter; y
25 3,3',5,5'-tetra-t-butil-4,4'-dihidroxibifenilo.

30 El dibujo ilustra curvas D log E típicas obtenidas
con los materiales laminares sensibles de los diversos
Ejemplos específicos como se indica en las distintas Figu-
ras.

30 Los ejemplos que siguen servirán ulteriormente para



ilustrar la invención, pero no para limitarla.

Ejemplo 1

Composición A

	jabón normal de behenato de plata	10 g.
5	acetato de etilo	90 g.
	bromuro mercúrico	0,4 g.
	solución de colorante al 0,05%	4 ml.
	butiral polivinílico en solución al 20%	42 g.

10 El colorante es 3-alil-5-[3-etil-(2-naftoxazoili-
deno) etilideno] -1-fenil-2-tiohidantoína, disuelta en
cloroformo. El butiral polivinílico es no-adherente en
películas finas a 150°C; está disuelto en acetato de etil-
lo.

Composición B

15	acetato butirato de celulosa (soluble en alcohol)	2,5 g.
	ftatazinona	0,5 g.
	α, α'-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)- dimetil éter	2 g.
20	mezcla de alcohol metílico:acetona, 4:1 en volumen	22,5 g.

25 Se recubre un papel de superficie lisa en un aplica-
dor de revestimientos a cuchilla con la composición A apli-
cada en un orificio de 0,10 mm. y se seca; y se aplica y
seca análogamente una capa ulterior de 0,05 mm. de la com-
25 posición B. Partes de la lámina, sin ser expuestas a la
luz, se calientan durante un breve período de tiempo con-
veniente, p.ej. 10 segundos, y a diversas temperaturas pa-
30 ra determinar la temperatura máxima a la que se induce un
aumento de opacidad observable mínimo, de no más que 0,1
aproximadamente. Otra porción se expone después sensito-



métricamente, por ejemplo, a la luz de un filamento de wolframio, a través de un prisma sensitométrico, y se revela calentándola a dicha temperatura durante 10 segundos. La curva $D \log E$ resultante presenta una pendiente positiva.

5

Una porción ulterior se calienta durante 10 segundos a temperaturas algo más elevadas, pero no por encima de la temperatura a la que la lámina presenta por primera vez indicios de carbonización, formación de ampollas, de salineación o influencias destructivas similares, para determinar la temperatura mínima requerida para producir la opacidad útil máxima; y se emplea este aporte mínimo de calor para revelar otra porción expuesta sensitométricamente. Se encuentra que la curva $D \log E$ obtenida con esta segunda porción exhibe una pendiente negativa seguida casi inmediatamente por una pendiente positiva en un largo tramo, como se muestra por la curva 1 de la Figura 1. Dentro del tiempo crítico de exposición y en las condiciones críticas de calentamiento implicadas en la producción de tal pendiente negativa puede obtenerse una copia positiva directa, presentando las porciones no expuestas adyacentes a esta área del prisma una mayor opacidad que la porción expuesta a través del prisma.

10

15

20

25

El calentamiento se efectúa preferiblemente entre placas de presión metálicas lisas calentadas, o por contacto con un tambor metálico caliente pulimentado.

Ejemplo 2

semi-jabón de behenato de plata	9,16 g.
acetona	70 ml.
bromuro mercuríco	0,2 g.

30



4 M

5

- solución al 12% de butiral polivinílico en volúmenes iguales de acetona y metanol 100 g.
- ftalazinona 0,55 g.
- 2,6-bis(3'-t-butyl-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-4-metilfenol 4,5 g.
- solución al 0,05% de 3-alil-5-[(3-etil-2-(3H)-benzoxazolidieno)etilideno]-1-metil-2-tiohidantoína en cloroformo 2 ml.
- anhídrido tetracloroftálico 0,015g.

10

Se dispersa en primer lugar el semi-jabón en la acetona por molienda en un molino de bolas. Los restantes componentes se añaden en el orden indicado con un mezclado completo mínimo y la composición se aplica en seguida en forma de recubrimiento a través de un orificio de 0,10 mm. sobre un papel liso que se ha aprestado ligeramente con anterioridad con poli(alcohol vinílico).

15

Porciones de la lámina recubierta se calientan a diversas temperaturas sin exposición previa a la luz para determinar la opacidad máxima alcanzable. Se expone luego una porción sensitométricamente, es decir mediante un prisma sensitométrico, y se calienta en condiciones de opacidad, tiempo y temperatura máximos. La curva D log E resultante, que se muestra como curva 2 de la Figura 1, presenta una pendiente negativa a partir de una opacidad máxima de 1,2 hasta un mínimo de 0,16, o sea más de tres veces la diferencia obtenida en el Ejemplo 1.

20

25

Ejemplo 3

30

- suspensión al 15% de jabón normal de behenato de plata 67 g.
- bromuro mercúrico 0,4 g.
- solución al 15% de butiral polivinílico 67 g.
- ftalazinona 0,5 g.
- 2,2'-metilene bis (4,6-di-t-butilfenilo) 4 g.



El behenato de plata se suspende en una mezcla de volúmenes iguales de tolueno y metil etil cetona y se hace pasar a través de un homogenizador para formar una suspensión gelatinosa que no se sedimenta. El material polímero se disuelve en metil etil cetona.

La composición se aplica como recubrimiento sobre una película de poliéster de tereftalato de polietileno transparente de 0,10 mm. con un espesor en húmedo de 0,076 mm. y se seca al aire.

Porciones de la lámina se exponen sensitométricamente y se revelan luego por calentamiento durante 10 segundos a 112°C, 120°C, 127°C y 133°C, respectivamente. Las dos primeras muestran únicamente una pendiente positiva en la curva D log E, mientras que las dos últimas presentan una pendiente negativa pronunciada en dicha curva D log E, con una diferencia de opacidad máxima de 1,0 para la curva de 127°C y de 0,9 para la curva de 133°C, como se muestra en la Figura 3.

Se obtiene una diferencia de opacidad algo reducida pero todavía útil para la curva D log E de pendiente negativa empleando poli(alcohol vinílico) como aglutinante en lugar de butiral polivinílico.

Ejemplo 4

Composición A

25	suspensión de jabón de plata del Ejemplo 3	33,5 g.
	solución al 2% de bromuro mercuríco en metanol	5 ml.
	solución al 10% de butiral polivinílico en acetona-metanol 1:1	25 g.
	ftalazinona	0,25 g.
30	solución de colorante del Ejemplo 2	1 ml.



Composición B

- solución al 10% de acetato de celulosa en acetona 25 g.
- 2,2'-metilene bis (4-metil-6-t-butil-fenilo) 1 g.
- 5 1,1-bis(2-hidroxi-3,5-dimetilfenil)-3,5,5-trimetilhexano 1 g.

Una película de poliéster transparente de 0,076 mm. se recubre con un espesor de 0,10 mm. con la composición A y, después de secada, con un espesor de 0,05 mm. con la composición B. Por exposición a la luz procedente de una lámpara de filamento de wolframio y a través de un prisma y revelado durante 10 segundos a 118°C, se obtiene una curva D log E que presenta una pendiente negativa pronunciada seguida de una pendiente positiva casi igualmente pronunciada y a lo largo de un tramo algo más largo, indicando la curva una opacidad no mayor de 0,2 entre exposiciones de 20 y 56 bujía-metro-segundos; véase la curva Núm. 4 de la Figura 4.

Otra porción de la misma lámina se expone a una corriente de electrones en una pistola de haz electrónico con un potencial acelerador de 20 Kev. Se revela la lámina en un baño líquido de hidrocarburo fluorado a 117°C y durante 25 segundos. Se obtiene una huella transparente clara sobre un fondo negro.

25 Ejemplo 5

Composición A

- jabón normal de behenato de plata 10 g.
- metil etil cetona 100 ml.
- solución al 2% de bromuro mercurico en metanol 10 ml.
- 30 solución al 25% de butiral polivinílico en metil etil cetona 20 g.



Composición B

	acetona	90 g.
	metanol	10 g.
	acetato de celulosa	5 g.
5	ftalazinona	1 g.
	2-2'-metilene-bis-(4,6-di-t-butilfenol)	8 g.

Se aplica en forma de recubrimiento la composición A a través de un orificio de 0,10 mm. sobre una película transparente de poliéster, seguida después del secado por un recubrimiento de 0,076 mm. de la composición B. La lámina seca se expone sensitométricamente y se revela durante 10 segundos a 127°C. La curva D log E (curva 5 de la Figura 4) muestra una pendiente negativa a partir de una opacidad inicial de casi 2 hasta una opacidad mínima de 0,2, y la opacidad mínima se prolonga entre exposiciones de 250 mcs y 2500 mcs.

Aunque la cantidad de ftalazinona en este Ejemplo resulta, según se deduce de las concentraciones y pesos de recubrimiento ser algo mayor que ocho moles por mol de mercurio, su aplicación en una capa separada reduce la concentración efectiva a no más que la proporción especificada, como se deduce de la pendiente negativa de la curva D log E. La proporcionalidad requerida de ftalazinona y mercurio se determina a partir de medidas efectuadas en condiciones de equilibrio.

En todos y cada uno de los Ejemplos precedentes, las características de pendiente negativa de la curva D log E indican que la lámina es capaz de formar una copia positiva directa cuando se expone a una imagen luminosa y se revela luego con calentamiento mínimo para producir



4

la opacidad útil máxima en las áreas no expuestas. Por consiguiente, con estos materiales es posible producir duplicados de diapositivas, documentos impresos y otros originales, en los que el original y la copia estén ambos constituidos por imágenes de color negro u oscuro sobre fondos menos opacos, blancos o transparentes.

Ejemplo 6

	Semi-jabón de behenato de plata	9,66 g.
	acetona	70 ml.
10	bromuro mercurico	0,1466 g.
	solución al 11% de butiral polivinílico en metanol y acetona.	100 g.
	italazinona	0,6 g.
	2,6-bis(3'-t-butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-4-metilfenol	4,75 g.
15	solución al 0,05% de colorante del Ejemplo 2	2 ml.
	anhídrido tetracloroftálico	0,015 g.

La composición se aplica como recubrimiento con un espesor de 0,10 mm. sobre un papel de superficie lisa. Una primera porción se expone sensitométricamente y se pone luego en contacto cara-con-cara con otra porción no expuesta de la misma lámina, con un tamiz de seda fino de malla abierta interpuesto entre las superficies recubiertas. La preparación se calienta durante 10 segundos a 126°C.

En cada caso permanece blanca una gran parte de la superficie expuesta, mientras que las áreas no expuestas y poco expuestas adquieren un color pardo-negro, opaco. En ambas muestras, la curva $D \log E$ presenta una pendiente negativa, como se muestra en la Figura 2, en la que las curvas 6E y 6U indican los resultados correspondien-

14 11 33



tes a las porciones expuesta y no expuesta, respectivamen
te.

La presente solicitud que corresponde a la presen
tada en Estados Unidos de América, con fecha 28 de Febrero
de 1.968, bajo el N° 708.988, se acoge a los beneficios
del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Indus
trial

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se pre
sentan para que sean objeto de la presente solicitud de
Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los
siguientes:

1.- Un método de fabricación de una copia positi
va directa sobre un material laminar sensible a la luz que
tiene una capa de jabón de plata de ácido graso, de cadena
larga, sensible a la luz, y revelable por calentamiento,
que muestra una curva D log E de pendiente negativa, cuyo
método comprende exponer dicha capa como imagen a energía
radiante y, a continuación, someter dicho material laminar
al calor mínimo requerido para producir la máxima densidad
útil en las áreas no expuestas.

2.- Método según la reivindicación 1, en el cual
el material laminar está soportado con su capa expuesta
contra la capa no expuesta de una segunda lámina durante
el revelado por calor.

3.- El método según la reivindicación 1, en el

30
12.1.71



que dicha capa incluye haluro de plata fotosensible, un agente de reducción fenólico, orto-sustituído, sólido, un manantial de iones mercurio en una cantidad de aproximadamente 0,0004 a aproximadamente 0,15 moles de mercurio por mol de plata y esftalazinona en una cantidad equivalente a no más de aproximadamente 8 moles por mol de mercurio.

4.- Método según la reivindicación 1, en el cual dicha capa incluye un tinte espectralmente sensibilizador para el haluro de plata.

5.- Método según la reivindicación 1, en el que dicha capa incluye un aglutinante formador de película y está aglutinada a un sustrato de soporte que puede ser transparente.

6.- "UN METODO DE FABRICACION DE UNA COPIA POSITIVA DIRECTA SOBRE UN MATERIAL LAMINAR SENSIBLE A LA LUZ"

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de diez y seis hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 14 ENE 1971

P.A.

12.1.71
MSG



4 MAR 1934

FIG. 1

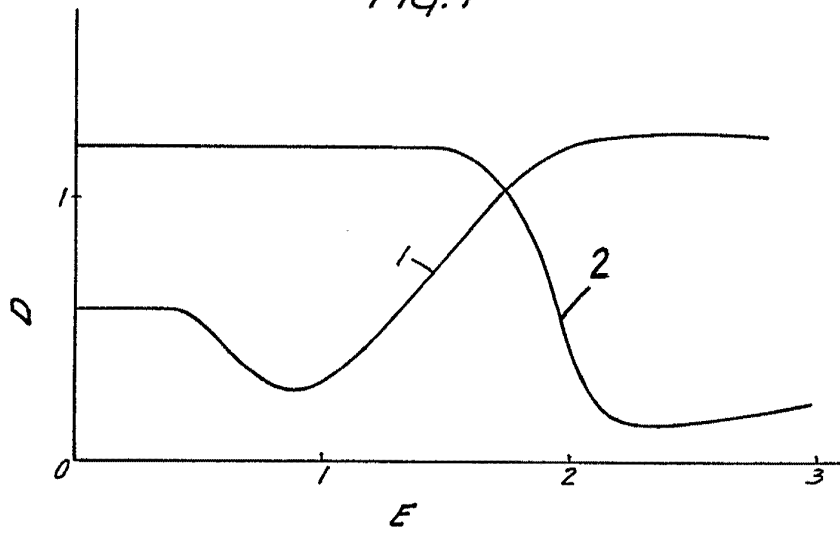
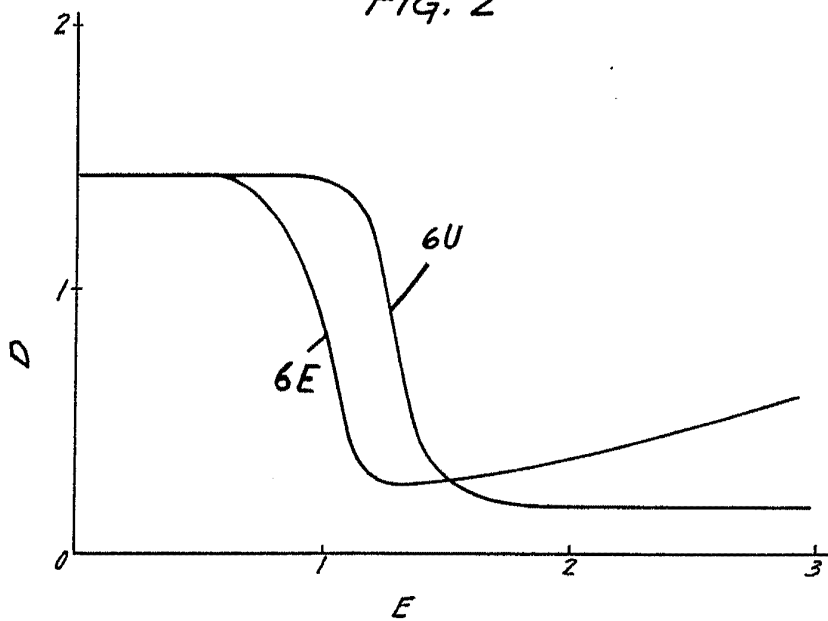


FIG. 2



[Handwritten signature]
MINISTERIO DE FOMENTO Y MANUFACTURAS
MADRID

