

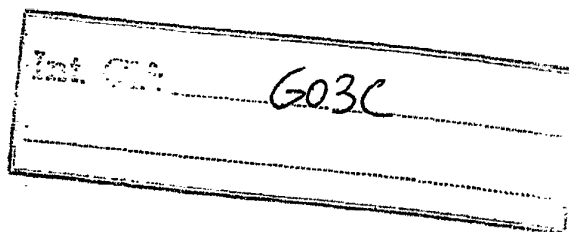


PATENTE DE INVENCION

CL 0323.

---

---



**418665**

*Memoria Descriptiva*  
*sobre:*

PROCEDIMIENTO DE REPRODUCCION FOTOGRAFICA.

---

---

*Solicitante:* LA CELLOPHANE, entidad francesa, residente en 110,  
Boulevard Haussmann, Paris 8e, Francia.

---

---

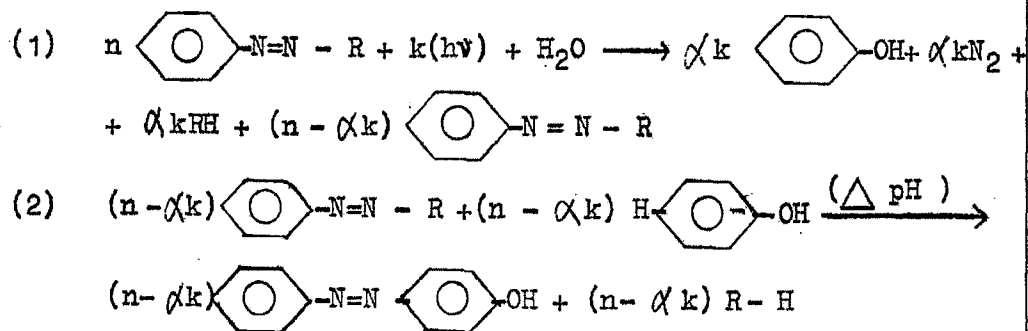
Los procedimientos diazoicos están muy extendidos en la reproducción de los azules de dibujo. Se les utiliza igualmente para la reproducción de microfilms de difícil resolución.

5. El procedimiento de base utiliza la fotodi-



sociación de una sal de diazonio por luz ultravioleta y el acoplamiento de las sales no destruidas con un copulante (fenol, amina), para producir un colorante diazoico responsable del contraste de la imagen. El procedimiento puede ser ilustrado por las reacciones siguientes, en el caso en que se utilice un fenol como copulante:

5.



10.

Las partes transparentes del negativo a reproducir permiten el paso de  $k$  fotones de luz UV para disociar  $\alpha k$  moléculas de sales de diazonio entre las  $n$  moléculas que existen en la emulsión, siendo  $\alpha$  el rendimiento cuántico de la reacción (1).

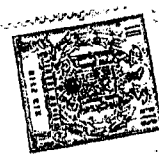
15.

Las  $(n - \alpha k)$  moléculas no disociadas se acoplan con  $(n - \alpha k)$  moléculas de fenol para formar  $(n - \alpha k)$  moléculas de colorante diazoico responsables del contraste de la imagen obtenida (reacción 2). Este acoplamiento no puede efectuarse más que en medio básico.

20.

Para evitar que este se efectua prematuramente, la emulsión que contiene a la vez la sal de diazonio y el copulante es mantenida a un pH ácido. Tras la exposición se provoca el acoplamiento por una variación de pH que hace la emulsión básica, por ejemplo por exposición a vapores de  $\text{NH}_3$ , a soluciones alcalinas, etc., a fin de revelar la imagen.

Los procedimientos diazoicos actuales no presentan



interés en fotografía en virtud a su poca sensibilidad (rendimiento cuántico  $\alpha < 1$ ). Otra razón es su sensibilidad espectral limitada al UV y a veces al azul. Por último, el revelado en amoniaco o con ayuda de soluciones alcalinas hacen al procedimiento poco atrayente.

5.

Por el contrario, el mecanismo de formación de la imagen por acoplamiento de una sal de diazonio presenta la ventaja de una muy alta resolución (escala molecular) y de un buen contraste.

10.

Permite también la obtención de colores variados por una elección juiciosa de los copulantes.

Al estar dirigida la orientación actual de la fotografía hacia las altas resoluciones sería deseable poder utilizar la reacción diazoica para la formación de la imagen en un procedimiento de sensibilidad bastante superior a la de los procedimientos diazoicos clásicos. Sería también ventajoso en dicho procedimiento utilizar un método de revelado en seco que evite así la utilización de soluciones alcalinas o de amoniaco.

15.

Para poder utilizar el acoplamiento diazoico en fotografía sería preciso por tanto aumentar considerablemente la sensibilidad (rendimiento cuántico) con respecto al sistema actual, desplazar esta sensibilidad en lo visible y, en la medida de lo posible, utilizar un procedimiento de revelado en seco.

20.

En lo que concierne a este último punto, existen ya procedimientos diazo clásicos de revelado en seco.

25.

Estos procedimientos denominados "diazotermos" utilizan el calor para el revelado. El método consiste en incorporar a la emulsión sensible materiales susceptibles de producir amoniaco por descomposición térmica. Los diazotermos tienen sin embargo la desventaja de no ser muy estables con el tiempo lo que crea

30.



problemas de almacenamiento de los papeles no expuestos.

5. Para aumentar la sensibilidad de una emulsión diazoica y desplazar esta sensibilidad en lo visible, se ha propuesto ya igualmente utilizar emulsiones que contienen una sal de diazonio y un copulante y provocar la variación de pH necesaria para el acoplamiento utilizando un procedimiento fotoquímico. El procedimiento de la patente francesa nº 1.582.847 de la entidad solicitante ha descrito a este efecto la utilización de algunos materiales fotoconductores que presentan el fenómeno de fotodesorción. El procedimiento de esta patente francesa anterior permite efectivamente un aumento de la sensibilidad ( $\lambda \sim 10$ ) y un desplazamiento de esta sensibilidad en lo visible. Además, excluye la necesidad del revelado, efectuándose la variación de pH "in situ". Sin embargo, el aumento de sensibilidad no es todavía suficiente para la utilización en fotografía.
- 10.
- 15.

La presente invención, tiene por tanto por objeto, procurar un procedimiento de reproducción fotográfica que utiliza una emulsión que contiene una sal de diazonio y que responde a los deseos expresados más arriba.

20. Este procedimiento que utiliza una emulsión que comprende granos de un compuesto semi-conductor sobre los que es adsorbido un compuesto normalmente inestable y disociable por una reacción en cadena en un producto de disociación que es un copulante, siendo estabilizado el compuesto normalmente inestable por adsorción sobre el semi-conductor y pudiendo ser fotodesorbido por iluminación con luz visible del citado semi-conductor, siendo dispersados estos granos en un aglutinante que contiene una sal de diazonio, consiste:
- 25.

- a) en exponer según una imagen con la luz visible la citada emulsión de modo a fotodesorber un número relativamente
- 30.



- pequeño de moléculas del compuesto inestable adsorbidas en los granos de compuestos semi-conductores que se encuentran en las zonas expuestas, ocasionando esta fotodesorción el paso de las citadas moléculas al estado inestable y la iniciación de una
5. reacción de disociación en cadena de las citadas moléculas que produce un número relativamente grande de moléculas de un producto de disociación que es un copulante y, por ende, un efecto de amplificación del proceso fotosensible inicial, relacionando a su vez el copulante producido en los granos expuestos con sal
10. de diazonio presente en la emulsión en torno a estos granos para formar un colorante diazoico y,
- b) en fijar la imagen de colorante diazoico producida en (a) por destrucción de la sal de diazonio que queda en las zonas no expuestas por medio de una exposición con luz ultravioleta.
- 15.
- La invención se refiere también a las emulsiones puestas en práctica en el procedimiento de la invención, así como a las películas o elementos fotográficos que comprenden una emulsión según la invención aplicada bajo forma de una capa
20. fotosensible sobre un sustrato apropiado.
- La adsorción del compuesto normalmente inestable se efectúa por mediación de "enlaces de adsorción" que son enlaces químicos del tipo covalentes entre el compuesto inestable y "lagunas" del compuesto semi-conductor. Si los niveles de energía del semi-conductor que corresponden a estos enlaces de adsorción son tales que pueden ser ocupados por fotoelectrones creados por iluminación del semi-conductor con la luz visible, esta ocupación provocará la ruptura de los enlaces de adsorción y el retorno de las moléculas adsorbidas a su estado inestable,
- 25.
30. lo que ocasionará la disociación en cadena de estas moléculas

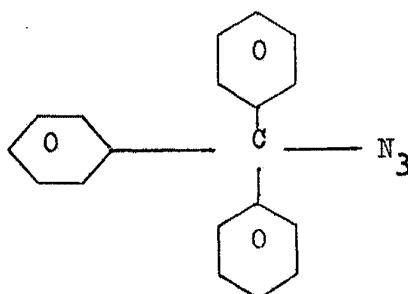


y la producción de un copulante, el cual podrá entonces reaccionar con la sal de diazonio para formar un colorante como se ha indicado anteriormente.

5. El compuesto semi-conductor que lleva el compuesto normalmente inestable al estado adsorbido debe encontrarse en la emulsión en forma de granos de pequeño tamaño (ventajosamente inferior a 1 micrón) dispersados en el aglutinante de la emulsión a fin de evitar la propagación de la reacción en cadena de disociación del compuesto inestable a través de toda la emulsión, lo que impediría la obtención de un contraste entre las zonas expuestas y no expuestas. Utilizando granos de pequeño grosor, la reacción de disociación que produce el efecto de amplificación está limitada a los granos expuestos y la formación de colorante diazoico será localizada en torno a estos granos.
- 10.
- 15.

20. Durante la etapa de fijación, es preciso vigilar que la exposición ultravioleta, utilizada para destruir el compuesto diazoico que no ha copulado, no produzca la foto-desorción del compuesto inestable sobre los granos que no han sido expuestos en la etapa (a). A este efecto, se utilizará ventajosamente un filtro pasa-banda que corresponde únicamente a la banda de absorción de la sal de diazonio. Longitudes de onda comprendidas entre 3.500 y 4.000 angströms serán generalmente utilizados para la fijación.

25. Como compuestos inestables susceptibles de ser utilizados para la generación del copulante, se ha encontrado que la trifenilmetilazida de fórmula:





y sus derivados obtenidos por sustitución sobre uno o varios núcleos, convienen perfectamente.

Estos compuestos son muy inestables y son conocidos por lo demás como explosivos. El radical  $-N_3$  comprende un doble enlace  $-N \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{matrix}$  que es la parte vulnerable de la molécula.

5.

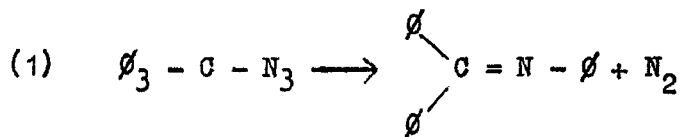
Estos compuestos pueden ser estabilizados por adsorción sobre un compuesto semi-conductor, efectuándose la adsorción en el doble enlace, por apertura de éste y puenteo con dos lagunas del semi-conductor formando dos enlaces covalentes con estas lagunas.

10.

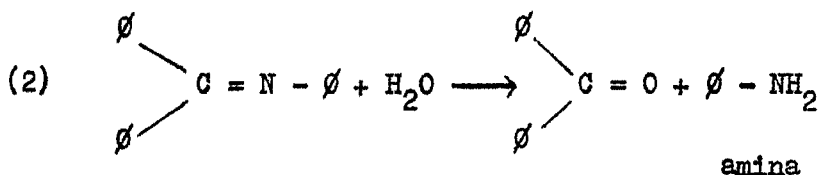
Quando estos enlaces son destruidos por iluminación del semi-conductor y saturación de los niveles de energía correspondientes, el doble enlace se reforma, reaparece la inestabilidad y se inicia un proceso de disociación en cadena.

El copulante que resulta de la disociación del azido es una amina. Esta disociación se opera como sigue:

15.

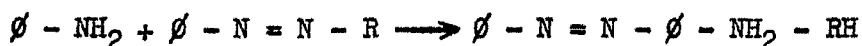


base de Schiff



20.

La amina producida reacciona entonces sobre la sal de diazonio según la reacción:



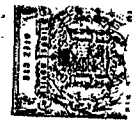
La molécula de  $H_2O$  necesaria para la reacción (2) es procurada por la emulsión, por ejemplo por utilización de un

25.

aglutinante hidrofílico que contiene naturalmente un poco de hu-



- medad; se podrá utilizar como aglutinante un Nylon tal como el Zytel 61 (producto vendido por la Du Pont de Nemours and Co.), la polivinilpirrolidona, el alcohol polivinílico, el cloruro de polivinilo y copolímeros de éste, etc., no siendo esta lista de aglutinantes en modo alguno limitativa.
- 5.
- Como compuesto semi-conductor adsorbente se pueden utilizar óxidos de metales convenientemente dopados y sensibilizados en lo visible con ayuda de colorantes apropiados. Así pues, se ha encontrado que  $TiO_2$  rutilo dopado al Cu,  $ZnO$  dopado al Ni o al Ni-Ce convenientemente sensibilizados convienen perfectamente para los fines de la invención. El dopaje de los óxidos puede efectuarse haciendo burbujear con agitación los óxidos en partículas durante, por ejemplo, una decena de minutos en una solución de una sal del metal dopante (por ejemplo una solución de  $SO_4Cu$  al 1 % o una solución de  $Cl Ni$  al 0,78 %), filtrando las partículas de óxido y secándolas, después sometiénolas a un tratamiento térmico que consiste por ejemplo en un calentamiento a  $100^\circ C$  durante 1 hora, seguido de un calentamiento a  $420^\circ C$  durante 4 horas en el caso del  $TiO_2$  y en un calentamiento de  $100^\circ C$  durante 1 hora, seguido de un calentamiento a  $450^\circ C$  durante 5 horas en el caso del  $ZnO$ . Para la sensibilización en lo visible se pueden tratar los óxidos dopados por una solución diluida (0,1 a 0,2 % por ejemplo) de un colorante tal como por ejemplo, la fosfina R, la eosina  $\gamma$ , la eritrosina, el rosa bengala, la aurazina, la prizulina, la calcozina. violeta C, en un disolvente inerte conveniente (alcohol ó tolueno, por ejemplo). Se puede también utilizar una mezcla de colorantes sensibilizadores de modo a obtener una o unas bandas de absorción que cubren ampliamente la gama de lo visible. Es preciso vigilar que la banda de absorción no se extienda en el ultravioleta.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



La operación de sensibilización puede ser efectuada antes, durante o después de la absorción del compuesto inestable, según lo que sea lo más cómodo.

5. Va sin decir que las materias y las formas operativas mencionadas más arriba para la preparación del compuesto semi-conductor dopado y sensibilizado no se indican más a título ilustrativo y no limitativo.

En general, la relación en peso compuesto semi-conductor/aglutinante sólido será de al menos 5/1.

10. Por razones de seguridad, el azido será ventajosamente preparado en presencia del semi-conductor de modo a estabilizarle desde su formación.

15. Muchas sales de diazonio son utilizables en el procedimiento de la invención, siendo la única condición que reaccionen con el copulante dado por el compuesto inestable para formar un colorante. Sales de diazonio que se revelan interesantes en la presente invención, en razón de su estabilidad, su reactividad y su disponibilidad son:

20. - los clorozincatos y los fluorboratos de p-diazodietil-anilina, de diazodietil-p-fenilendiamina, de diazo-dibenzil-p-fenilendiamina, de diazo-p-aminodifenilamina, de p-morfolinobenzendiazonio, de diazo-p-N- $\beta$ -hidroxietil-N-metilaminobenceno, de diazo-p-dihidroxipropilaminobenceno, de diazo-p-diamilaminobenceno.

25. Esta lista no debe sin embargo, ser considerada como limitativa.

Los dos ejemplos no limitativos siguientes de la preparación de emulsiones son dados para ilustrar la invención.



EJEMPLO 1

Preparación de una emulsión que contiene trifenilmetilázido como compuesto inestable.

5. Se comienza por preparar trifenilmetilázido en presencia de un compuesto semi-conductor. A este efecto, 10 g. de  $TiO_2$  dopado al cobre y sensibilizado en finas partículas (menos de 1 micrón), son agitados constantemente en una mezcla de una solución de 5 g. de ázido de sodio en  $5\text{ cm}^3$  de agua y  $20\text{ cm}^3$  de cloroformo. Enfriando se añade a la mezcla una solución de
10. 5 g de trifenilcarbinol en  $50\text{ cm}^3$  de cloroformo y, lentamente,  $5\text{ cm}^3$  de  $H_2SO_4$  concentrado. Al cabo de una hora, las partículas de  $TiO_2$  sobre las que se encuentra el ázido absorbido son filtradas, secadas bajo vacío y dispersadas en una solución que contiene 8 g de polivinilpirrolidona (aglutinante) en  $26\text{ cm}^3$
15. de alcohol etílico y 1,5 g de clorozincato de diazo-p-diamilaminobenzeno, a fin de formar una emulsión según la invención. Esta emulsión es a continuación echada sobre un soporte apropiado tal como un papel o una película sintética.

EJEMPLO 2

20. Preparación de una emulsión que contiene trifenilmetilázido como compuesto inestable.

- Como anteriormente, se comienza por preparar trifenilmetilázido en presencia de un compuesto semi-conductor. A
25. A este efecto, 10 g de finas partículas ( $< 1$  micrón) de  $ZnO$  dopado al níquel y sensibilizado son agitados constantemente en una mezcla de una solución de 2 g de clorhidrato de trifenilhidrazina en  $30\text{ cm}^3$  de alcohol etílico y de  $15\text{ cm}^3$  de una
30. solución al 7 % en peso de  $HCl$ . Enfriando, se añade a la mezcla



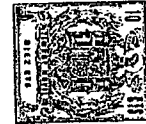
- una solución que contiene 0,8 g de nitrito de sodio en 10 cm<sup>3</sup> de agua. Al cabo de 2 horas, las partículas de ZnO sobre las que se encuentra el ácido absorbido son filtradas, secadas bajo vacío y dispersadas en una solución que contiene 4 g de Nylon "Zytel 61" en 26 cm<sup>3</sup> de alcohol etílico y 1,5 g de cloruro de p-diacodietilanilina, a fin de formar una emulsión. Esta emulsión es a continuación hecha sobre un soporte apropiado como en el ejemplo 1.
- 5.

- En los dos ejemplos anteriores, las emulsiones son hechas sobre el soporte a razón de 30 a 35 g/m<sup>2</sup>. Estas cantidades se revelan apropiadas, pero es evidente que se podrían echar capas de emulsión más delgadas o más espesas.
- 10.

- Las emulsiones de la invención presentan una sensibilidad del Orden de 10 a 50 (erg/cm<sup>2</sup>)<sup>-1</sup>, es decir superior en un factor del orden de 10<sup>9</sup> a la sensibilidad de las emulsiones diazo clásicas.
- 15.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con el nº 72 32112 de 11 de septiembre de 1.972; acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: Procedimiento de reproducción fotográfica; caracterizándose por lo siguiente:
- 20.
- 25.



- 1.- Procedimiento de reproducción fotográfica, que utiliza una emulsión que comprende granos de un compuesto semi-conductor sobre los que es adsorbido un compuesto normalmente inestable y disociable por una reacción en cadena en un producto de disociación que es un copulante, siendo estabilizado el compuesto normalmente inestable por adsorción sobre el semi-conductor y pudiendo ser fotodesorbido por iluminación con luz visible del citado semi-conductor, siendo dispersados estos granos en un aglutinante que contiene una sal de diazonio; caracterizado porque comprende (a) exponer según una imagen con la luz visible la citada emulsión con el fin de fotodesorber un número relativamente pequeño de moléculas del compuesto inestable adsorbidas en los granos del compuesto semi-conductor que se encuentran en las zonas expuestas, ocasionando esta desorción el paso de las citadas moléculas al estado inestable y la iniciación de una reacción de disociación en cadena de las citadas moléculas que produce un número relativamente grande de moléculas de un producto de disociación que es un copulante y, por ende, un efecto de amplificación del proceso fotosensible inicial, reaccionando a su vez el copulante producido en los granos expuestos con sal de diazonio presente en la emulsión en torno a estos granos para formar un colorante diazoico; y (b) fijar la imagen de colorante diazoico producida en (a) por destrucción de la sal de diazonio que queda en las zonas no expuestas por medio de una exposición con luz ultravioleta.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto normalmente inestable se elige entre la trifenilmetilazida y sus derivados obtenidos por sustitución sobre uno o varios de los nucleos fenilo.

m/e



5. 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el compuesto semi-conductor se elige entre el óxido de titanio dopado al cobre, el óxido de zinc dopado al níquel y el óxido de zinc dopado al níquel-cerio, sensibilizados en lo visible.

10. 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la sal de diazonio se elige entre las siguientes: los clorozincatos y los fluoroboratos de p-diazodietilnilina, de diazodietil-p-fenilendiamina, de diazo-dibenzil-p-fenilendiamina, de diazo-p-aminodifenilamina, de p-morfolinobenzenodiazonio, de diazo-p-N-β-hidroxietil-N-metilaminobenceno, de diazo-p-dihidroxiopropilaminobenceno, de diazo-p-diamilaminobenceno.

15. 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los granos tienen un grosor inferior a un micrón.

6.- Procedimiento de reproducción fotográfica, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

- 6 NOV. 1975

Madrid,

LA CELLOPHANE.

A. GOMEZ ACEBO Y MOULI

en p. Firmado L. Gaeta Fernández

mg