

45 76 34

ES

11

21

22

NUMERO	457.634
FECHA DE PRESENTACION	6-4-77

A1



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO 76 10255		32 FECHA 8-4-76	33 PAIS Francia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL G 038, D 06 P	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	
54 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO FOTOGRAFICO DE IMPRESION EN COLORES SOBRE DISTINTOS SUBSTRATOS".			
71 SOLICITANTE (ES) ROVAL, S.A.			
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 6, rue Pedro-Meylan 1207 GENEVE (Suiza).-			
72 INVENTOR (ES) Jean J. ROBILLARD.			
73 TITULAR (ES)			
74 REPRESENTANTE ELEUTERIO GONZALEZ VACAS.-			

GONZALEZ

25 NOV. 1977

**POOR
QUALITY**

El presente invento concierne particularmente a un procedimiento fotográfico de impresión en color es sobre distintos sustratos por la aplicación al sustrato de una emulsión fotosensible capaz de reproducir fielmente una imagen policroma estable a partir de un original en una sola operación y sin la intervención de un vehículo líquido en el curso de esta operación. El invento es útil especialmente para la impresión sobre tejidos, pero puede ser igualmente empleada para la impresión de otros sustratos tales como el papel o el cartón.

Se conoce ya un cierto número de procedimientos fotográficos de impresión sobre tejidos. La solicitud de patente francesa publicada nº 74 11 761 a los nombres de Faulquier y Bouchet, describe un procedimiento limitado a la utilización exclusiva de una cierta clase de compuestos fotosensibles, especialmente los leucos derivados de colorantes de tina en presencia de un generador de ácido y de un catalizador. Este procedimiento proporciona una imagen negativa del original y pone en juego cuatro operaciones en un medio líquido y una exposición a los rayos U.V. El original transparente debe ser negativo y, si se trata de una impresión tricroma, se utilizan tres negativos de separación de color reproduciendo tres veces el total de las operaciones. Otro procedimiento de impresión en color, descrito en la patente francesa nº 1 223 330 a nombre de Fábrica de Hilados Prouvost y de la Cia. La lanera de Neubaix, consiste en preparar sobre un soporte intermedio una imagen de colorantes sublimables que, por el calentamiento de este soporte en contacto con el tejido a estampar, son transferidas sobre éste proporcionando una imagen estable y du-

5.- rable. Este procedimiento tiene el inconveniente de necesitar la misma cantidad de superficie de soporte intermedio que de tejido a estampar. La preparación del soporte intermedio puede hacerse por vía fotográfica utilizando un procedimiento electrostático cuyo "toner" (matizador de colores), está formado por colorantes sublimables para ser transferidos sobre el tejido, esta operación se efectúa en tres etapas correspondientes a los tres colores fundamentales.

10.- Por otra parte, se conoce, por la solicitud de patente francesa publicada nº 73 41 591, un procedimiento de reproducción tricromática basado en la fotoreducción de ciertos óxidos sensibilizables a los tres colores fundamentales. Este procedimiento se aplica más particularmente a la reproducción sobre papel. Su utilización no exige más que una exposición única y un revelado por vía térmica. Aunque este procedimiento podría aplicarse eventualmente para el estampado sobre tejido, tiene el grave inconveniente de resultar demasiado caro para una explotación industrial.

20.- El presente invento tiene el objeto de eliminar todos o parte de los inconvenientes que presentan los procedimientos existentes, especialmente la multiplicidad de exposiciones y tratamientos en el caso de un estampado polícromo, las operaciones en fase líquida, la utilización de intermediarios costosos, fuentes de luz actínica de gran potencia, etc.

25.- El presente invento concierne un nuevo procedimiento de estampación tricromática de sustratos caracterizado porque comprende las etapas consistentes en:

30.-

A.- aplicar al sustrato una emulsión fotosensible que com-
prende:

(a) un aglutinante;

5.- (b) tres tipos de granos de óxidos semiconductor-
res dispersos en el aglutinante y capaces, cada uno, de -
desorbitar los iones OH bajo la acción de una de las radia-
ciones monocromáticas correspondiente a los tres colores -
fundamentales (rojo, azul o verde) respectivamente, estan-
do estos tres tipos de granos sensibilizados cada uno res-
pectivamente, a la dicha radiación por un sensibilizador -
10.- cromático orgánico absorbido por el grano; o sea

15.- (c) un sistema diazo que contiene una sal de dia-
zonio dispersa en el aglutinante y tres copulantes capaces
de reaccionar con la sal de diazonio para formar un color-
rante diazónico, cada uno de los tres copulantes siendo -
absorbido por los granos de un tipo dado, o estando coloc-
do en la vecindad inmediata de éstos, y siendo capaz de -
formar, con la sal de diazonio, un colorante cuyo color es
complementario (cyan, amarillo o magenta) de aquél que co-
20.- rresponde a la radiación a la que es sensible dicho tipo -
de grano; o sea

25.- (c') un sistema diazo que comprende un copulante
disperso en el glutinante y tres sales de diazonio capaces
de reaccionar con el copulante para formar un colorante -
diazónico, cada una de las tres sales de diazonio siendo -
absorbidas por los granos de un tipo dado, o estando colo-
cado en la cercanía inmediata de éstos, y siendo capaz de
formar con el copulante un colorante cuyo color es comple-
30.- mentario (cyan, amarillo o magenta) del correspondiente a
la radiación a la cual es sensible dicho tipo de grano;

B.- exponer con arreglo a una imagen el sustrato que lleva la emulsión con la ayuda de un negativo en color transparente utilizando una fuente de luz blanca;

C.- revelar la imagen por calentamiento del sustrato expuesto; y

5.-

D.- destruir la o las sales de diazonio que no hayan reaccionado por la exposición del sustrato a radiaciones ultravioletas a fin de fijar la imagen revelada en la etapa C.

10.-

El invento concierne igualmente a la emulsión fotosensible definida en el párrafo A más arriba mencionado, así como los sustratos, especialmente los tejidos, que contengan tal emulsión.

15.-

Es facultativamente, pero es preferible que la emulsión contenga además, (d) por lo menos un agente complejante disperso en el aglutinante y capaz de aumentar el contraste de los colores obtenidos.

20.-

Es facultativo, pero es preferible, que la emulsión contenga, además, (e) por lo menos un estabilizador disperso en el aglutinante y capaz de aumentar la duración de conservación de la emulsión fotosensible.

El mecanismo de formación de imagen del procedimiento del invento es el siguiente:

25.-

Los granos de óxido al estar repartidos de una forma homogénea en el aglutinante, existen en cada "punto" de la emulsión sensible aplicada al sustrato, granos de los tres tipos sensibilizados respectivamente, a los tres colores fundamentales rojo, azul y verde. Cuando se somete un grano de la emulsión durante la exposición según una

30.-

imagen a la influencia de una radiación de color correspon

- diente a su sensibilización, el óxido del grano libera iones OH en su superficie. Por el contrario, los granos sensibilizados por una radiación de color diferente de las radiaciones que iluminan el lugar donde se encuentran, no desprenderán iones OH. Cuando, a continuación, se caliente la emulsión, en el momento de la etapa de revelado, los iones OH desorbitados difundirán en el medio (aglutinador) presente en la cercanía inmediata de la superficie del grano de óxido sobre el que estaban absorbidas y elevarán considerablemente el pH de dicho medio, permitiendo, entonces, la reacción de la *e* de las sales de diazonio y de los *c* del copulante (lo cual no puede tener lugar más que en un medio básico como ya se sabe), con la formación en la vecindad inmediata de dicho grano de un colorante azoico de color complementario a aquel de la radiación a la que el grano está sensibilizado.

- Como es fácil de comprender, la exposición según una imagen, de toda la superficie de la emulsión, dará una imagen en colores, puesto que cada grano expuesto a una radiación correspondiente a su sensibilización dará el color complementario correspondiente después de la etapa de revelado por calentamiento y los granos expuestos a una radiación diferente de aquella para la cual hayan sido sensibilizados, permanecerán inactivos.

- La difusión de los iones OH por calentamiento, puesto que tiene un alcance muy limitada, localizada en la vecindad inmediata de los granos, la imagen obtenida será muy fina.

- Después del revelado por calentamiento, la exposición del sustrato a rayos U.V. destruirá la *e* las sales de diazonio que no hayan reaccionado, evitando así toda

reacción ulterior intempestiva con el/los copulantes y, -
por consiguiente, toda degradación de la imagen revelada en
la etapa C.

5.- La emulsión fotosensible será, generalmente, apli-
cada a los substratos bajo forma de una solución en un di-
solvente apropiado y a continuación se secará el substrato
para eliminación del disolvente.

10.- Para la exposición de una imagen, se puede: o -
proyectar una imagen sobre el tejido a partir de un negati-
vo transparente en color, o efectuar una exposición por -
contacto con un negativo transparente en color, utilizando
en ambos casos una fuente de luz blanca (lámpara de volfrá-
nio, flash, etc). La duración de exposición necesaria varia-
rá según la naturaleza de los granos de óxidos semiconduc-
tores y la naturaleza y la potencia de la fuente de luz -

15.- blanca, ésto es evidente. No es, pues, posible dar indica-
ciones precisas a este respecto. El profesional sabrá, sin
embargo determinar experimentalmente las condiciones de la
operación apropiadas para cada caso en particular.

20.- El revelado por calentamiento se efectuará gene-
ralmente por calentamiento a una temperatura del orden de
130 a 180°C.

25.- Los aglutinantes (a) utilizables en el presente
invento para la dispersión de los otros constituyentes de
la composición fotosensible son, por ejemplo, el alcohol
polivinílico, el acetato de polivinilio, la polivinilpi-
rolidona, la carboxietilcelulosa, la metilcelulosa, la
hidroxietilcelulosa, etc.

30.- Como granos de óxidos semiconductores con facultad
para absorber en su superficie los iones OH con posibi-

lidad de ser desorbitados bajo la acción de una radiación en el espectro de la luz visible previa sensibilización - conveniente, se pueden citar el óxido de zinc, el óxido de titanio, el circonio, el óxido de estaño, los óxidos de tierras especiales, etc., convenientemente impurificados.

5.-

Los granos utilizados serán generalmente de un grosor que vayan desde 0,1 a 10 micrones. En nuestros días se prefieren los granos de óxido de zinc o de dióxido de titanio.

10.-

A título de información sobre óxidos impurificados semiconductores especiales útiles para el invento, podemos citar los siguientes:

<u>Oxidos</u>	<u>Impurificación</u>	<u>Oxidos</u>	<u>Impurificación</u>
TiO ₂ /TiO	Cu	ZrO ₂	La/Cu
15.- TiO ₂	Ce/Ni	ZnO	Cu
TiO ₂	La/Ni	ZnO	Ce/Ni
TiO ₂	Ce/Cu	ZnO	Ni
ZrO ₂	Ce/Ni	ZnO	La/Ni

20.-

Estos óxidos metálicos impurificados pueden ser preparados por ejemplo, por el procedimiento siguiente:

25.-

La impurificación se efectúa por inmersión del material en polvo en una solución de sales de materiales impurificadores. Esta operación va seguida de un tratamiento térmico que permite una difusión de los iones metálicos absorbida por los granos dentro del volumen de éstos. El polvo es agitado mecánicamente dentro de un gran volumen de solución durante media hora aproximadamente, a continuación viene filtrado e introducido, con escaso espesor, en un horno donde se le somete a una temperatura variable de 300 a 500°C., durante varias horas. 30.- 92.

La temperatura del horno y la duración del tratamiento, dependen de la naturaleza del pigmento y de la capacidad de difusión de los iones metálicos de la superficie en el interior de los granos. La cantidad de metal que absorbe un grano de 10 micrones en una solución al 1% es del orden de 10^{-4} a 10^{-5} átomos de metal por átomo de la malla cristalina del pigmento. A continuación se separa el polvo de la solución filtrándolo y lavándolo varias veces en agua destilada. Se vuelve a filtrar y se coloca, con escaso espesor, dentro de navetas para la difusión térmica. Esta difusión se efectúa en dos etapas: primero a una temperatura de T_1 durante un tiempo t_1 y a continuación a una temperatura T_2 durante el tiempo t_2 .

Al término de la operación, se reduce gradualmente la temperatura del horno hasta llegar a la temperatura ambiente. El polvo que se habrá aglomerado en una masa sólida, será entonces triturado y vuelto a dispersar por medio de trituradores a bolas durante varias horas hasta que los granos pasen a través de un tamiz con una abertura de mallas apropiadas oscogida.

El tablero 1 a continuación, proporciona las soluciones utilizables para distintos pigmentos así como las temperaturas y la duración del tratamiento término.

Las características de los óxidos impurificados se encuentran en el cuadro 2.

Los tres tipos de granos de óxidos se utilizarán, generalmente, en proporciones iguales. La cantidad de esos granos dispersos en el aglutinante no es exacta y puede variar ampliamente. Una relación en peso granos de óxidos/aglutinante del orden de 5,1 ha resultado, general

mente, satisfactorio.

Como sensibilizadores cromáticos utilizables en el invento para sensibilizar los granos de óxidos, se pueden citar, a título de ejemplo:

para el ZnO

5.-

(a) en el rojo: el azul de metileno, la tironina, el violeta de calceína, el cloruro de (etil-3-nitro-6-benzotiazol)-(etil-1-quinoleína)-dicarbocianina-2,4;

(b) en el verde: el bromuro de dietil-3,3'-acetilacarbocianina, la safranina, la pironina;

10.-

(c) en el azul: el yoduro de metil-1-etil-3-monometinetiacyanina-2,2', el amarillo titan, el xileno naranja, la fosfina 3N, la uranina;

Para el TiO₂

15.-

(a) en el rojo: el cloruro de dietil-3,3'-tiedicarbocianina-2,2', el cloruro de dietil-1,1'-carbocianina-4,4', el yoduro de dietil-1,1'-dicarbocianina-4,4'; yoduro de dietil-1,1'-tricarbocianina -4,4';

(b) en el verde: el rosa bengala, la fenosafranina, la alizarina;

20.-

(c) en el azul: el cloruro de tioflavina, el yoduro de dietil-3,3'-tiacianina-2,2', el yoduro de (etil-3-benzotiazol)-(etil-3-nitro-6-benzotiazol)-(etil-1'-quinoleína)-monometina-cianina-2,4'.

25.-

Como sales de diazonio utilizables en el invento, se pueden citar, por ejemplo, los fluoboratos de morfolina-4-dietil-2,5-benzenodiazonio, de diazo-1-dibutoxy-2,5-bencoil-aminobenceno, de diazo-1-carboxy-2-dimetilamino-4-benceno; los clorogincatos de dietilamino-4-benzenodiazonio, de dietilamino-4-benceno-diazonio, de etil-4-hidroxitilamino-benzenodiazonio, de dietilamino-4-cloro-3-benceno

30.-

diazonio, de fenilacetamino-4-dietoxi-2,5-benzenediazonio, de telilmercapto-4-dietoxy-2,5-benzenediazonio, etc.

Los copulantes utilizables en el invento son: -
por ejemplo,

5.- para el magenta: derivados de la pirazolona, como la fenil-1-metil-3-pirazolona-5, y también la etanolamida del ácido resorcílico 3,5.

para el amarillo: el acetoacetyl-benzilamida, la bisacetoacetyl-N,N'-etileno-diamina, o la acetoacetanilina.

10.- para el cian: la sal de sodio del ácido dihidroxinaftaleno-2,3-sulfónico-6, la sal de sodio del ácido dihidroxinaftaleno-2,7-disulfónico-3,6, o dimetilaminopropilamida del ácido dihidroxi 2,3-naftóico.

15.- Puesto que existe un muy gran número de sistemas copulantes-sales de diazonio capaces de producir un colorante azoico y que pueden ser utilizados en el presente invento, los ejemplos concretos arriba mencionados deben ser considerados como simples ejemplos indicativos. El profesional podrá acudir a la abundante literatura técnica concerniente a los sistemas diazo para encontrar otros sistemas susceptibles de ser utilizados en el presente invento.

20.- Las cantidades de sensibilizadores y copulantes (o de sales de diazonio) absorbidas por los granos de óxido son determinadas por la saturación de la absorción de cada grano. La selección de la cantidad de cada uno de estos constitutivos se efectúa automáticamente en el momento de la preparación de los granos, puesto que se lavan estos granos después de la absorción y que solamente las moléculas absorbidas químicamente subsisten después de la absorción.

25.-

30.-

5.- La cantidad de sal de diazonio (o de copulante) dispersa en el aglutinante en vista de la reacción con los copulantes (o las sales de diazonio), absorbidas por los granos de óxidos, será por lo menos igual a la cantidad estequiométrica necesaria y de preferencia en exceso de esta cantidad.

Como agente complejante facultativo (d), se puede utilizar, por ejemplo, el cloruro de cinc, la tiurea, etc.

10.- Como estabilizador facultativo (e), se puede utilizar, por ejemplo, el ácido cítrico, el ácido para-tolueno sulfónico, etc.

15.- El empleo de agentes complejantes y de estabilizadores es bien conocido en el mundo de los sistemas diazo y el profesional podrá encontrar en la literatura técnica publicada otros ejemplos de estos agentes complejantes y estabilizadores.

20.- Entre los sustratos sobre los que se puede aplicar la emulsión, se encuentran los tejidos, las telas el papel y el cartón. Los tejidos o telas utilizables son, generalmente, aquellos que admiten los tintes pigmentarios especialmente los tejidos de lana; las sedas; los tejidos de fibras de celulosa como el algodón, el lino, el cáñamo y la viscosa; los tejidos de fibras sintéticas, como los poliéster y los acrílicos y los tejidos con mezcla de fibras, por ejemplo, poliéster-algodón.

25.- La emulsión, bajo forma de una solución en un disolvente apropiado, puede ser aplicada al sustrato mediante cualquier método clásico conocido para la aplicación de composiciones fotosensibles, principalmente con
30.-

una rasqueta, con un cuchillo de aire, mojándolo, etc, seguido de un secado para la eliminación de los disolventes. La emulsión será, generalmente aplicada en cantidades que van desde 20 a 60 g por m².

5.- A continuación, refiriéndonos a los dibujos, vamos a describir dos aparatos que permiten realizar las etapas (B), (C) y (D) del proceso del invento. Sobre los dibujos:

10.- - la figura 1 representa esquemáticamente un primer aparato en el que la exposición por medio de una imagen se hace por proyección a través de un original negativo transparente; y

15.- - la figura 2 representa esquemáticamente un segundo aparato en el que la exposición mediante una imagen se hace por contacto con un original negativo transparente.

20.- En la figura 1 está representado un aparato que consiste en una bobina 1 de alimentación en sustrato 2 portadora de la emulsión del invento; un rodillo de transmisión 3, un sistema de exposición A de una imagen que comprende un flash de xenon 4, un original negativo tricromático transparente 5 y un objetivo 6; un par de rodillos calentadores 7 entre los cuales pasa el sustrato 2; una lámpara U.V. cuyo campo de acción está limitado por una pantalla 9; un rodillo de transmisión 10 y una bobina receptora 11 del sustrato 2 que lleva fijada la imagen.

25.- El funcionamiento de este aparato es el siguiente:

30.- El sustrato 2 portador de la emulsión y procedente de la bobina 1, es conducido para pasar sucesivamente delante del sistema de exposición entre los rodillos de calor

5.- tamiento y delante de la lámpara U.V., antes de ser reco-
gido por la bobina receptora. Para realizar ésto, el sub-
trato 2 viene desplazado, de forma continua, a una veloci-
dad V del órden de algunos metros por minuto, mientras -
que el flash 8, cuyo fogonazo es muy breve, es disparado
a intervalos de tiempo regulares, correspondiendo, cada -
uno, al tiempo necesario para que el substrato se desplace
en un largo L igual a la longitud de la imagen proyectada
por el sistema de exposición sobre el substrato. De esta
10.- forma se obtienen una serie de exposiciones de una imagen
sin solución de continuidad entre dos exposiciones suce-
sivas. Después de la exposición, el substrato expuesto pa-
sa entre los rodillos de calentamiento 7 a fin de revelar
la imagen, luego bajo la fluencia de rayos U.V. 8 con el
15.- fin de fijar la imagen revelada. Se entiende que, para -
una velocidad de desplazamiento V dada del substrato, es
necesario escoger una temperatura de los rodillos 7 y una
potencia de la lámpara U.V. 8 suficientes para que el re-
velado de la imagen y la destrucción de las sales de dia-
20.- zonio que no hayan saturado los residuos, se efectúe con
eficacia.

La figura 2 muestra una variante del aparato que
aparece en la figura 1, en el cual la exposición de una -
imagen se efectúa por contacto en lugar de hacerlo por pro-
yección. Esta variante difiere del aparato precedente úni-
camente, en que el sistema de exposición A es sustituido
25.- por un sistema de exposición B que comprende un cilindro
rotativo, cuya superficie cilíndrica 12, tangente al -
substrato 2 y realizada en una materia plástica trasparen-
te, lleva el original negativo transparente tricromático -
30.-

13, cuya imagen es la que se quiere reproducir sobre el -
substrato. Al centro del cilindro y paralelo al eje de éste
último, está acoplada una fuente 14 de luz blanca, de -
forma tubular, fija, iluminando solamente el arco 15 del -
5.- cilindro que se encuentra en contacto o en la proximidad -
inmediata del substrato 2. Este arco puede tener la exten-
sión que uno desee, por ejemplo, del orden de 10 a 120°. -
Con este fin, la acción iluminadora de la fuente de luz tu-
bular 14, viene limitada por una pantalla fija 16 en forma
10.- general de V invertida cuyo vértice rodea la dicha fuente
y cuyos extremos de los lados llegan a los puntos límites
del arco 15.

El funcionamiento de esta variante es el siguien-
te:

15.- Siendo el cilindro rotativo puesto en rotación -
en el sentido inverso a las agujas de un reloj, a una velo-
cidad periférica igual a la velocidad de desplazamiento del
substrato 2, la fuente 14 iluminará solamente el arco 15 y
la porción del original negativo 13 que recubre este arco.
20.- La iluminación de un punto dado de dicha porción del origi-
nal negativo y la exposición del substrato al color de es-
te punto, dura por el periodo de tiempo durante el cual el
punto mencionado se desplaza a lo largo del arco 15, sien-
do sincrónicos tanto la rotación del cilindro como el des-
plazamiento del substrato. De esta forma, se obtiene una -
25.- exposición continua del substrato a los distintos puntos -
del original negativo, a medida que el cilindro va rotando.

Para el resto (revelado y fijación de la imagen)
el funcionamiento de esta variante es igual al del aparato
30.- de la figura 1.

Los ejemplos no limitativos siguientes se proponen con idea de esclarecer la preparación de emulsiones fotosensibles tricromáticas útiles en el procedimiento de impresión fotográfica de substratos, en particular de tejidos, de acuerdo con el invento.

5.-

EJEMPLO 1.

(a) Preparación de granos sensibilizados en el rojo.

100 g. de ZnO impurificados al La/Ni y finamente dividido, se agitan en una solución que contenga 25 mg de cloruro de (etil-3-nitro-6-benzotiazol)-(etil-1'-quinoleina) dicarboxianino-2,4' en 500 cm³ de metanol. Al cabo de una hora, el pigmento estará filtrado, lavado y secado en vacío. Se agita, de nuevo, a continuación en una solución al 0,2% en alcohol, de dimetilaminopropilamida del ácido dihidroxi-2,3-naftoico, luego filtrado, lavado y secado.

10.-

15.-

(b) Preparación de granos sensibilizados en el verde.

100 g. de ZnO impurificados al La/Ni y finamente dividido, se agitan en una solución que contenga 25 mg de safranina en 500 cm³ de metanol. Al cabo de una hora el pigmento estará filtrado, lavado y secado en vacío; a continuación se agitará nuevamente en una solución al 0,2% en alcohol, de fenil-1-metil-3-pyrazolona-5, luego filtrado, lavado y secado.

20.-

(c) Preparación de granos sensibilizados en el azul.

100 g. de ZnO impurificado al La/Ni y finamente dividido, se agitan en una solución que contenga 25 mg de fosfina 3R en 500 cm³ de metanol. Al cabo de una hora el pigmento estará filtrado, lavado y secado en vacío. A continuación se agita nuevamente en una solución al

25.-

30.-

0,2% en alcohol, de acetoacetanilida, luego filtrado, lavado y secado.

(d) Preparación de la emulsión fotosensible.

La mezcla siguiente:

- 5.- Granos sensibilizados en el rojo..... 50 g
Granos sensibilizados en el verde..... 50 g
Granos sensibilizados en el azul..... 50 g
H₂O..... 100 cm³
Cloruro de dietilamino-4-benzodiazonio... 1,16 g
10.- Alcohol polivinílico..... 30 g
Glicerina..... 12 g
Tiourea..... 37,5 g
Cloruro de zinc..... 15 g
Acido cítrico..... 20 g
15.- será emulsionada en un molino de palas durante un tiempo de 24 horas, luego aplicada al tejido por impregnación.

EJEMPLO 2.

(a) Preparación de los granos sensibilizados en el rojo.

- 20.- 100 g de TiO₂ impurificado al Ce/Cu y finamente dividido, se agitan en una solución que contenga 25 mg de cloruro de dietil-1,1'-carbocianino-4,4' en 500 cm³ de metanol. Al cabo de una hora, el pigmento estará filtrado, lavado y secado en vacío. A continuación se agita nuevamente en una solución al 0,2% en alcohol, del dimetilaminopropil-amido del ácido dihidroxi-2,3-naftoico, luego filtrado, lavado y secado.

(b) Preparación de los granos sensibilizados en el verde.

- 30.- 100 g de TiO₂ impurificado al Ce/Cu y finamente dividido, se agitan en una solución que contenga 25 mg de fe

nosafranina en 500 cm³ de metanol. Al cabo de una hora el pigmento estará filtrado, lavado y secado en vacío. A continuación se agita nuevamente en una solución al 0,2% en alcohol, de fenil-1-metil-3-pyrrolo-
na-5, luego filtrado, lavado y secado.

5.-

(c) Preparación de los granos sensibilizados en el azul.

100 g de TiO₂ impurificado al Ce/Cu y finamente dividido, se agitan en una solución que contenga 25 mg de cloruro de tioflavina en 500 cm³ de metanol. Al cabo de una hora el pigmento estará filtrado, lavado y secado en vacío. A continuación se agita de nuevo en una solución al 0,2% de bisacetosetyl-N'-ethylenediamina en alcohol metílico, luego filtrado, lavado y secado.

10.-

(d) Preparación de la emulsión fotosensible.

15.-

La mezcla siguiente:

granos sensibilizados en el rojo.....	50 g
granos sensibilizados en el verde.....	50 g
granos sensibilizados en el azul.....	50 g
H ₂ O.....	100 cm ³
Fluoborato de morfolina-4-dietoxy-2,5-benzene dia monio.....	1,16 g
Polyvinilpirrolidon.....	30 g
Tiourea.....	37,5 g
Cloruro de Zinc.....	15 g
Acido cítrico.....	20 g

se emulsionará en un molino de palas durante un tiempo de 24 horas luego se aplicará sobre el tejido por impregnación.

25.-

30.-

Las emulsiones fotosensibles de los ejemplos 1 y 2 han sido aplicadas sobre tejidos con fibras de polies

ter sumergiendo los tejidos en las mencionadas emulsiones luego oreando los tejidos impregnados y se andolos. La cantidad de emulsión aplicada sobre los tejidos fué de 55 g por m².

5.- Se han realizado, luego, formaciones de imagen sobre estos tejidos impregnados con la ayuda de aparatos semejantes a los representados en las figuras 1 y 2.

Las condiciones operatorias fueron las siguientes:

10.-

Exposición

Aparato de la figura 1 (exposición por proyección).

- velocidad del desplazamiento del sustrato: 50 mm/segundo, o sea 3 metros/minuto.

15.-

- fuente de luz blanca constituida por un flash de xenon con potencia de 130 Julios, colocado a una distancia de 90 cm del tejido impregnado, y cuya duración del fogonazo fué de $\frac{1}{500}$ de segundo. El flash fué disparado cada 20 segundos.

20.-

- dimensiones de la imagen proyectada sobre el sustrato: 100x100 cm.

Aparato de la figura 2 (exposición por contacto).

25.-

- velocidad del desplazamiento del sustrato y velocidad periférica del cilindro: 50 mm/segundo;

- cilindro de 80 cm de diámetro con una fuente de luz blanca constituida por un tubo Philips HP 250 con filtro U.V. colocado axialmente, o sea a 40 cm aproximadamente del sustrato;

30.-

- extensión del arco iluminado: 90° aproximadamente - lo que corresponde a una duración de exposición de un punto dado del sustrato de unos 20 segundos.

Revelado.

- la temperatura de los cilindros de calentamiento fué de 150°C en los dos casos.

Fijación.

5.-

- han sido utilizados, en los dos casos, como fuentes de rayos U.V., ocho tubos Philips THADK 30 W-05, colocados a una distancia de 2 cm del sustrato. La duración de exposición a los rayos U.V. fué del orden de 20 segundos.

10.-

se obtuvieron en cada caso, imágenes en colores sobre los tejidos, que resultaron de muy buena calidad.

- C U A B R O 19 1 -

<u>FIGUREO</u>	<u>FORMA CRIS-</u> <u>TALINA.</u>	<u>SOLUCION DEL</u> <u>INTERFICADOR.</u>	<u>CONCENTRACION %</u>	<u>T1</u> <u>(°C)</u>	<u>t1</u> <u>(h)</u>	<u>T2</u> <u>(°C)</u>	<u>t2</u> <u>(h)</u>
TiO ₂ RL16	rutilo	Cu SO ₄	1	100	1	420	4
TiO ₂ RL75	rutilo	Ce(SO ₄) ₂ NiCl ₂	0,92 - 0,78	100	1	400	4
TiO ₂ RL90	rutilo	Ce(SO ₄) ₂ NiCl ₂	0,92 - 0,78	200	1	380	4
TiO ₂ ATL	anatasa	LaCl ₃ NiCl ₂	1 - 0,78	200	1	350	6
TiO ₂ AT4	anatasa	Ce(SO ₄) ₂ CuSO ₄	0,92 - 1	200	1	320	6
ZnO nieve	Zincita	CuSO ₄	1	100	1	475	5
ZnO Kadex15	Zincita	Ce(SO ₄) ₂ NiCl ₂	0,92 - 0,78	100	1	450	5
ZnO Kadex72	Zincita	NiCl ₂	0,78	100	1	450	5
ZnO Photox 601	Zincita	LaCl ₃ NiCl ₂	1 - 0,78	100	1	450	5
ZrO ₂	baddeleyita	Ce(SO ₄) ₂ NiCl ₂	0,92 - 0,78	200	1	500	4
ZrO ₂	baddeleyita	LaCl ₃ CuSO ₄	1 - 1	200	1	500	4

- C O A D R O N° 2 -

<u>DESCRIPCIÓN</u>	<u>TIPO</u>	<u>DENSIDAD</u>	<u>FUERZA S</u>	<u>IMPUREZAS</u>	<u>ALUMINOS EN LAS PANTAS CULAS (MICRONS)</u>	<u>PH</u>	<u>ORIGEN (A)</u>
Amalgama	ATL	3,8	98,0	Al, Si	0,03	6,8	TM
Amalgama	AT4	3,7	96,0	Al, Si	0,3	6,8	TM
Partido	KA16	4,0	90,0	Al, Si	0,35	6,8	SM
Partido	BL75	3,8	86,0	Al, Si	0,35	7,8	TM
Partido	MS90	4,0	96,0	Zn, Al, Si	0,40	6,0	SM
Oxido de zinc	Hieve C	5,67	99,7	Pb, Cd, S	0,27	7,0	VM
Oxido de zinc	USF 12	5,60	99,8	Pb, Cd, S	0,30	7,0	NJZ
Oxido de zinc	Photox 801	5,65	99,8	Pb, Cd, S	0,37	7,0	NJZ

- 22 -

(A) TM : Fábricas de Productos químicos de Thann y Mulhouse

VM : Sociedad de la Vieja Montaña

NJZ: Compañía de zinc de Nueva Jersey

La presente solicitud, que corresponde a la dep^o sitada en Francia, con fecha 8-4-76 bajo el número 76 10255 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Esta^o tuto sobre Propiedad Industrial.

5.-

NOTA

Se declara como de propiedad y novedad para todo el territorio español, el contenido de las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

12.- Procedimiento fotográfico de impresión en colores sobre distintos sustratos, que se caracteriza porque consta de las etapas siguientes:

5.- (A) aplicar al sustrato una emulsión fotosensible que contiene:

(a) un aglutinante;

10.- (b) tres tipos de granos de óxidos semiconductores dispersos en el aglutinante y capaces cada uno de describir iones OH bajo la acción de una de las radiaciones monocromáticas correspondiente a los tres colores fundamentales (rojo, azul y verde) respectivamente, estando sensibilizado cada uno de estos tres tipos de granos respectivamente a la mencionada radiación por un sensibilizador cromático orgánico absorbido por el grano; y

15.- (c) un sistema diazo que comprenda una sal de diazonio disperso en el aglutinante y tres copulantes capaces de reaccionar con la sal de diazonio para formar un colorante diazónico, siendo absorbido cada uno de los tres copulantes por granos de un tipo dado, o que se encuentre situado en la vecindad inmediata de éstos y sea capaz de formar con la sal de diazonio un colorante cuyo color sea complementario (cyan, amarillo, o magenta) de aquel correspondiente a la radiación a que es sensible el mencionado tipo de granos, sea

20.- (c') un sistema diazo que consiste en un copulante disperso en el aglutinante y tres sales de diazonio capaces de reaccionar con el copulante para formar

25.-

30.-

5.- un colorante diazoico, siendo absorbido cada una de las tres sales de diazonio por los granos de un tipo dado, o que se encuentre situado en la vecindad inmediata de éstos, y siendo capaz de formar con el copulante un colorante cuyo color es complementario (cyan amarillo o magenta) de aquel correspondiente a la radiación a la que es sensible el mencionado tipo de granos;

10.- (B) exponer de acuerdo con una imagen el sustrato que contiene la emulsión con la ayuda de un negativo color transparente utilizando una fuente de luz blanca.

(C) revelar la imagen por calentamiento del sustrato expuesto; y

15.- (D) destruir la/las sales de diazonio que no hayan reaccionado por exposición del sustrato a radiaciones ultravioletas, con el fin de fijar la imagen revelada en la etapa (C).

20.- 20.- Procedimiento fotográfico de impresión en colores sobre distintos sustratos, según la reivindicación 1, que se caracteriza porque la emulsión contiene, además (d) por lo menos un agente complejante disperso en el aglutinante y capaz de aumentar el contraste de los colores obtenidos.

25.- 30.- Procedimiento fotográfico de impresión en colores sobre distintos sustratos, según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que se caracteriza porque la emulsión contiene, además, (e) por lo menos un estabilizador disperso en el aglutinante y capaz de aumentar la duración de conservación de la emulsión fotosensible.

30.- 40.- Procedimiento fotográfico de impresión en colores sobre distintos sustratos, en el cual la emulsión

fotosensible se caracteriza porque contiene:

(a) un aglutinante;

5.- (b) tres tipos de granos de óxidos semiconductores dispersos en el aglutinante y capaces cada uno de describir -
iones OH bajo la acción de una de las radiaciones monocromáticas correspondiente a los tres colores fundamentales (rojo, azul y verde) respectivamente, estando cada uno de estos tres tipos de granos sensibilizado respectivamente a la mencionada radiación por un sensibilizador cromático orgánico absorbido por el grano; y sea

10.- (c) un sistema diazo que contiene una sal de diazonio dispersa en el aglutinante y tres copulantes capaces de reaccionar con la sal de diazonio para formar un colorante diazótico, siendo cada uno de los tres copulantes absorbidos por granos de un tipo dado, o encontrándose en la vecindad inmediata de éstos y siendo capaces de formar con la sal de diazonio un colorante cuyo color sea complementario (cyan, amarillo o magenta) de aquel correspondiente a la radiación a la que es sensible el mencionado tipo de granos; sea

15.- (c) un sistema diazo que contiene un copulante disperso en el aglutinante y tres sales de diazonio capaces de reaccionar con el copulante para formar un colorante diazótico, siendo absorbido cada uno de los tres tipos de sales de diazonio por los granos de un tipo dado, o encontrándose en la inmediata vecindad de éstos y siendo capaces de formar con el copulante un colorante cuyo color sea complementario (cyan, amarillo o magenta) de aquel correspondiente a la radiación a la que es sensible el mencionado tipo de granos.

5.-

10.-

15.-

20.-

25.-

30.-

5.- 59.- Procedimiento fotográfico de impresión en colores sobre distintos sustratos, según la reivindicación 4, en el que la emulsión se caracteriza porque comprende además, (d) por lo menos un agente complejante disperso en el aglutinante y capaz de aumentar el contraste de los colores obtenidos.

10.- 60.- Procedimiento fotográfico de impresión en colores sobre distintos sustratos, según la reivindicación 4 o la reivindicación 5, que se caracteriza porque la emulsión contiene, además, (e) por lo menos un estabilizador disperso en el aglutinante y capaz de aumentar la duración de conservación de la emulsión fotosensible.

15.- 71.- Procedimiento fotográfico de impresión en colores sobre distintos sustratos, cuyos sustratos se caracterizan porque llevan una emulsión de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6.

20.- 82.- Procedimiento fotográfico de impresión en colores sobre distintos sustratos, cuyos sustratos de acuerdo según la reivindicación 7, se caracterizan por ser tejidos.

25.- 93.- Procedimiento fotográfico de impresión en colores sobre distintos sustratos, cuyos sustratos impresos según un dibujo en colores y producidos por un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

10.- "PROCEDIMIENTO FOTOGRAFICO DE IMPRESION EN COLORES SOBRE DISTINTOS SUBSTRATOS".

30.- Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de VENTIOCHO hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras y dibujos que

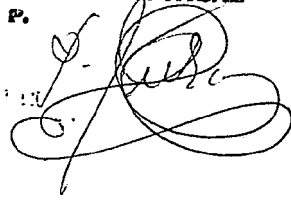
la ilustran.

Madrid, 6 Abril 1.977

E. GONZALEZ VACA

C. P.

APR 11 1977

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'E. Gonzalez Vaca', written over a circular postmark. The signature is highly stylized and cursive.

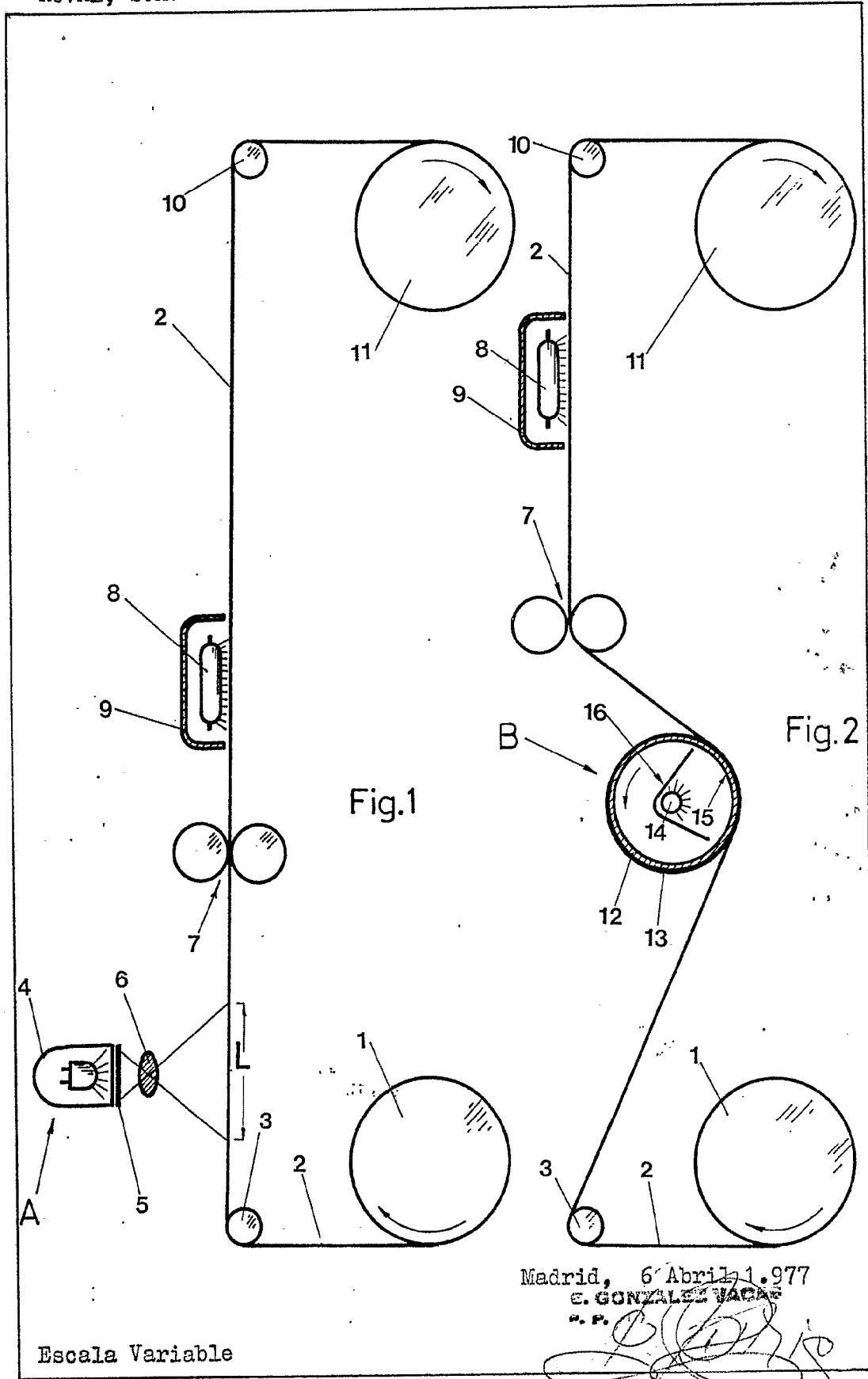


Fig.1

Fig.2

Madrid, 6 Abril 1.977
E. GONZALEZ VACA
P. P.

Escala Variable