

204911

P - 10.267.-

Case nº 46.403.--

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



204911

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

7 AGO. 1952

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Wilmington, Delaware, Estados Unidos de América, por:

" UN METODO DE PRODUCIR PELICULAS DE
RECUBRIMIENTO ".-

5 El presente invento se relaciona con la preparación de películas revestidas orientadas en las cuales la base se halla compuesta por un éster lineal altamente polimérico de un ácido dicarboxílico con un alcohol dihidrico, y el o los revestimientos se hallan compuestos por un copolímero de cloruro de vinilideno. El presente invento



se relaciona además con la preparación de películas fotográficas con esta base de película orientada compuesta. Más en particular, el presente invento se relaciona con un procedimiento para la manufactura de películas fotográficas que incorpora las etapas de moldear, revestir, orientar y aplicar una capa inferior coloide y/o una o varias capas de emulsión de halogenuro de plata coloide fotosensible.

En la Patente estadounidense n.º 2.216.736 concedida a Carother se describen elementos de películas fotográficas que tienen una base compuesta por un super poliester, es decir, un poliester lineal altamente polimérico de un ácido dicarboxílico con alcohol dihidrico. Estos poliésteres son cristalinos y de alta temperatura de fusión, y las fibras formadas con los mismos tienen, luego de ser estiradas, una orientación molecular a lo largo del eje geométrico de la fibra, lo que queda demostrado por trazados característicos con rayos X. Las películas fotográficas fabricadas con estos ésteres, si bien tienen las diversas ventajas descritas en la citada patente, tienen algunas desventajas que deben ser resueltas en la práctica comercial. Así, resulta difícil obtener el mismo grado de adherencia permanente entre estas películas de poliester y las capas de gelatina, que la adherencia que se logra con las películas de acetato de celulosa y nitrato de celulosa.

Se han efectuado diversas propuestas para resolver la dificultad citada, pero éstas no siempre han sido prácticas para la producción comercial en gran escala. Así, se han revestido bases de película de poliester estiradas y



revestidas con una dispersión acuosa de un copolímero de cloruro de vinilideno con 4 a 65% en peso de un compuesto vinílico, pero la dispersión acuosa no tiene una adhesión suficiente con la base para formar un producto comercial de alta calidad. La utilización de soluciones en disolventes orgánicos de un copolímero de cloruro de vinilideno mejora la fijación pero requiere un aparato recuperador del disolvente, lo que aumenta el costo de manufactura. Además, los disolventes conocidos son tóxicos y pueden tener un efecto fotográfico perjudicial.

Una finalidad del presente invento es la de mejorar la técnica de fabricar películas revestidas de ésteres lineales altamente poliméricos de ácidos dicarboxílicos y alcoholes dihidricos. Otra finalidad es la de proveer una base satisfactoria de película fotográfica que pueda ser revestida con capas coloides y permeables al agua, con un alto grado de fijación entre la base y estas capas. Aún otra finalidad es la de proveer un procedimiento económico y práctico para moldear continuamente una película de poliéster, revestirla con una capa de copolímero hidrófobo y orientar la base de película revestida, v. gr., estirándola biaxialmente. Aún otra finalidad es la de proveer este procedimiento continuo con la o las etapas adicionales de aplicar una capa coloidal permeable al agua y/o una capa de emulsión coloidal y fotosensible de halogenuro de plata. Aún otras finalidades resultarán evidentes sobre la base de la siguiente descripción del presente invento.

Las finalidades precedentes pueden ser logra-



-7-

das de acuerdo con el presente invento, aplicando, a una película de un éster altamente polimérico de un ácido dicarboxílico y un alcohol dihidrico que tiene una temperatura de punto de fusión de 150 a 300° C., un revestimiento delgado de un copolímero de cloruro de vinilideno con uno o dos compuestos vinílicos o vinilidénicos polimerizables, y orientando biaxilmente a la película del poliéster revestido a una temperatura elevada. Los copolímeros deben contener por lo menos 35% de cloruro de vinilideno. El o los revestimientos, en general, solo necesitan tener un espesor que es igual a una fracción del espesor de la película de poliéster. Por lo general son suficientes los espesores de 1 a 5 micrones. La orientación biaxil de la película de poliéster, mientras reduce su espesor en aproximadamente la mitad a la novena parte o más y aumenta su superficie de dos a nueve veces, no tiene sorprendentemente ningún efecto perjudicial sobre la adherencia del revestimiento de los copolímeros de cloruro de vinilideno, aún cuando éstos también son estirados en grado considerable.

En un aspecto importante del presente invento una o ambas superficies de la película moldeada del éster lineal altamente polimérico es revestida con una dispersión acuosa del copolímero hidrófobo de cloruro de vinilideno, luego las capas son secadas, v. gr., a una temperatura de 90° C. a 100° C., y la película revestida es biaxilmente estirada a una temperatura elevada, v. gr. de 70° C. a 120° C. El estiramiento puede ser efectuado en dos etapas, lateralmente y longitudinalmente, en cualquier orden o simul-



táneamente. Cuando se efectúa el estiramiento en dos etapas la temperatura que impera durante la segunda etapa debe ser por lo menos igual a la utilizada en la primera etapa y puede ser ventajosamente de 5 a 30 grados más elevada pero, en general, debe ser inferior a los 120° C.

Un aspecto preferido del presente invento se relaciona con un procedimiento continuo para la manufactura de una base de película fotográfica que incluye el moldeo, revestimiento, estiramiento biaxial y la aplicación de una o varias capas inferiores fijadoras coloides. Este aspecto será descrito a continuación con relación a un procedimiento dado a título de ejemplo, y haciendo referencia al dibujo esquemático adjunto.

Se prepara un poliéster de etileno glicol y ácido tereftálico, que tiene una temperatura de punto de fusión mayor que 200° C., en la forma descrita en la Patente estadounidense nº 2.465.319, efectuando la polimerización a una temperatura de entre 215° C. y 285° C. bajo un vacío de 0,5 mm. en el recipiente de reacción A. El polímero derretido es introducido en un depósito de vacío B mantenido a una temperatura de entre 265 y 275° C. y una presión de 0,5 a 10 mm. El poliéster derretido es directamente pasado a una bomba suministradora D o por una columna barométrica C a una temperatura de 265° C. a 275° C. Cuando se utiliza una columna barométrica, la presión será gradualmente elevada hasta alcanzar los 760 mm. El poliéster sale de la bomba con una presión de 3,5 a 14 kg./cm² y una temperatura de 265 a 300° C., y pasa a una tolva de expulsión E que



es mantenida a una temperatura aproximadamente igual. El poliéster derretido es expulsado según un régimen de 38 a 635 cm. por minuto por una ranura larga y angosta o un orificio que tiene un ancho, por ejemplo, de 0,23 cm. sobre la superficie de una rueda moldeadora F mantenida a una temperatura de aproximadamente 15 a 85° C., según el espesor de la película moldeada y la velocidad del procedimiento de moldeo. Generalmente la rueda debe tener una velocidad periférica de 150 a 2540 cm. por minuto. El poliéster se solidifica en la rueda moldeadora, es pasado sobre el rodillo G y conducido a un tanque H que contiene agua a una temperatura de 18° C. a 25° C. Del tanque H la película es pasada por un baño I que contiene una dispersión acuosa de un copolímero hidrofobo de cloruro de vinilideno, v. gr., un copolímero de cloruro de vinilideno, éster acrílico y ácido itacónico, mediante lo cual se aplica una capa delgada del copolímero a cada superficie de la película de poliéster. La película puede ser pasada del rodillo G al baño I en caso deseado. El espesor del revestimiento es regulado por medio de las cuchillas extensoras J. La dispersión del copolímero puede ser aplicada a una superficie de la película del poliéster, mientras ésta se halla sostenida en la rueda moldeadora.

La película de poliéster revestida es pasada entonces a una zona secadora K donde es secada a una temperatura de aproximadamente 90° a aproximadamente 100° C. Luego la película revestida es lateralmente estirada de 1,5 a 5 veces su ancho unitario en la zona L en correas o rodi-

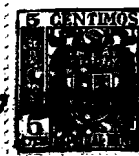


llos extensores, tal como se muestra esquemáticamente con M, y pasa a una cámara N donde es estirada longitudinalmente de 1,5 a 5 veces su longitud unitaria a una temperatura de aproximadamente 100° a 105° C., y térmicamente fijada en la zona O a una temperatura de 115° a 150° C. mientras se halla bajo tensión o bajo condiciones tales que no se produzca un encogimiento substancial. La base de película de poliéster revestido biaxialmente orientado es enfriado entonces a una temperatura menor que 100° C. Es pasada por un baño P que contiene una solución acuosa de gelatina, donde se aplica una capa inferior delgada de gelatina a cada cara de la base de película revestida desde una solución que tiene la siguiente composición:

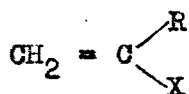
	Gelatina	2,0%
15	Agua	98,0%

y luego se la pasa a la zona de secado Q mantenida a una temperatura de 100° a 105° C. El secado es preferiblemente efectuado sin tener substancialmente ninguna tensión sobre la película. En lugar de la solución acuosa de gelatina puede utilizarse una dispersión de gelatina en disolventes orgánicos. La película revestida con la capa inferior de gelatina es pasada por debajo del rodillo R, el que puede ser mantenido bajo una ligera tensión, y luego se la pasa a un punto de arrollamiento S o se la puede revestir primero con una emulsión de gelatina halogenuro de plata y luego secarla, y pasarla entonces a un punto de arrollamiento.

Antes de estirar biaxialmente a la película moldeada y apagada de poliéster se le pueden aplicar varios



tipos de dispersiones de copolímero de cloruro de vinilideno. Los copolímeros de cloruro de vinilideno que resultan útiles para revestir la base de películas de poliéster incluyen los copolímeros que contienen de 4 a 65% de un compuesto vinílico o vinilidénico polimerizable diferente, o una mezcla de estos compuestos. Los compuestos adecuados quedan representados por la fórmula general:



donde R representa hidrógeno, un radical alcoilo, v. gr. metilo y etilo o un halógeno, v. gr., Cl, Br. y F, y X representa un radical hidrocarbonado, v. gr., un grupo metilo, fenilo o naftilo o un grupo negativo, v. gr., halógeno, tal como cloro, bromo y fluor, -NO, -NO₂, -CN, -COOH, -SO₃H,

-CONH₂, -CONHR', -COMR'₂, -C(=O)-R', -C(=O)-O-R', -C(=O)-R, -O-C(=O)-R, y radicales de éter, v. gr., -OR., -OR"; donde R y R' representan un radical alcoilo y R" representa un radical alcoilo o arilo.

Existen diversas formas conocidas para fabricar los citados copolímeros que contienen por lo menos 35% en peso de cloruro de vinilideno. En las Patentes estadounidenses Nos. 2.160.903 y 2.160.931 a 2.160.943 inclusive, 2.160.945, 2.160.946 y 2.160.947 se describen métodos adecuados. Al preparar los copolímeros pueden utilizarse materiales tales como el acetato vinílico, propionato de vinilo, cloroacetato vinílico, cloruro de vinilo, bromuro de vinilo; metil o butil acrilatos; metil, isobutil, metoxietil, cloro-



etil, o 2-nitro-2-metil-propil metacrilatos; metil u octil
 alfa-cloroacrilatos; metil vinil cetona, metil isopropil ce-
 tona; ácido itacónico, acrilonitrilo, metacrilonitrilo; es-
 tireno, isobutileno; vinil naftaleno; éter etil vinílico,
 5 éter butil vinílico; N-vinil italimida, N-vinil succinimida,
 N-vinil carbazol; metileno dietil malonato, y otros produc-
 tos similares o mezclas de dos o más de estos compuestos. En
 la Patente Estadounidense No. 2.491.023, concedida a Alles y
 otros, se describen copolímeros representativos de este tipo
 10 y dispersiones adecuadas y su preparación.

Una clase preferida de copolímeros es la que
 está representada por los de cloruro de vinilideno, un éster
 acrílico y ácido itacónico. * Fin de que estos copolímeros
 de tres componentes tengan un grado adecuado de adherencia
 15 con la base de película y con una capa coloidal permeable al
 agua y posean el necesario grado de flexibilidad, es indis-
 pensable que las proporciones relativas iniciales de los mo-
 nómeros en la mezcla de reacción se hallen dentro de los si-
 guientes órdenes:

<u>Monómero</u>	<u>Orden</u>	<u>Orden preferido</u>
Cloruro de vinilideno	35 a 96%	75 a 95%
Ester acrílico	3,5 a 64,5%	4 a 20%
25 Acido itacónico	0,5 a 25%	1 a 5%

Los ésteres acrílicos útiles que pueden ser utilizados en los
 copolímeros son los alcohol ésteres de los ácidos acrílico y



metacrílico que tienen de 1 a 18 átomos de carbono en el grupo alcoilo (v. gr., metacrílate de metilo, metacrílate etílico, metacrílate butílico, octametacrílate, n-dodecil metacrílate, n-octadecil metacrílate, metilacrílate, etil acrílate y propil acrílate; cloruro de vinilo, acrilonitrilo y metacrilonitrilo).

Los monómeros pueden ser copolimerizados mediante cualquier método conocido para formar los copolímeros utilizados de acuerdo con el presente invento. Por ejemplo, la copolimerización puede ser efectuada en una emulsión acuosa que contiene una mezcla de los monómeros, un catalizador y activador, v. gr., persulfato de amonio y metabisulfito de sodio, y un agente emulsionante y/o dispersante. Alternativamente, los copolímeros del presente invento pueden ser preparados polimerizando los componentes monoméricos en masa sin agregar un diluyente, o puede hacerse reaccionar a los monómeros en medios apropiados de reacción formados por disolventes orgánicos. La concentración total de catalizador-activador debe ser mantenida por lo general dentro de un orden de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 2,0% en peso de la carga de los monómeros, y preferiblemente dentro de un orden de concentración de 0,1% a 1%. Se obtienen valores mejorados de solubilidad y viscosidad efectuando la polimerización en la presencia de mercaptanos tales como etil mercaptan, lauril mercaptan, mercaptan dodecílico terciario, etc., que son efectivos para reducir la interligadura en el copolímero. En general, los mercaptanos deben ser utilizados en concentraciones de 0,1% a 5% en peso, sobre la base del peso de los monómeros polimerizables que se hallen en la carga.



El presente invento quedará adicionalmente ilustrado por los siguientes ejemplos, los que no deben ser considerados como limitantes. Las partes deben ser consideradas en peso.

E J E M P L O I.

Se prepara un copolímero de cloruro de vinilideno, metacrilato y ácido itacónico, mezclando los siguientes constituyentes en un recipiente de reacción:

10

	<u>Gramos.</u>
Cloruro de vinilideno	90
Metil acrilato	10
Acido itacónico	2
15 Agua	100
Persulfito de amonio	0,50
Metabisulfito de sodio	0,25
Mezcla de dodecil sulfato de sodio (x)	2

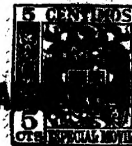
15

20

(x) Una mezcla de alcoil sulfatos de sodio de 8 a 16 átomos de carbono, en la que predomina el dodecil sulfato de sodio.

25

El recipiente de reacción es calentado a aproximadamente 34° C. y se continúa agitando hasta que se ha consumido todo el cloruro de vinilideno, según lo indica el cese del reflujo. El tiempo que se requiere es de aproximadamente una hora y 50 minutos. En este momento se introducen con agitación 2 gramos del producto de condensación de beta-naftaleno sulfonato de sodio y formaldehído, se enfría la emulsión y



se la filtra. Esta dispersión de copolímero es utilizada en el baño 1 en la forma precedentemente descripta.

Luego se moldea un poliéster de etileno glicol y ácido tereftálico que tiene un punto de fusión por encima de 200° C., se lo enfría, revista, estira biaxilmente, provee con una delgada capa inferior de gelatina, seca y pasa a un punto de arrollamiento bajo las condiciones de temperatura, presión y otras condiciones especificadas en el precedentemente descripto procedimiento ejemplar. La resultante película que no es fotosensible tiene una excelente resistencia mecánica y flexibilidad. También tiene una excelente estabilidad de sus dimensiones, gran brillo y claridad, fuerza y rigidez. Una capa de emulsión de gelatina halogenuro de plata fué revestida sobre la capa inferior de gelatina en cada cara de la película y, luego de ser secada, se halló que tenía una excelente adherencia en seco con la base de película, fué expuesta, revelada, lavada, fijada, lavada y secada de la manera común, y se halló que, asimismo, la fijación en húmedo y en seco era excelente.

EJEMPLO II.

Se calentó los siguientes materiales a una temperatura de aproximadamente 35° C. en un balón de tres cuellos provisto con un agitador y un condensador de reflujo:

	<u>Gramos.</u>
Cloruro de vinilideno	188
Metil acrilato	12



E7 AG

	<u>Gramos</u>
Acido itacónico	4
Agua	200
Persulfito de amonio	0,7
5 Metabisulfito de sodio	0,35
Mezcla de dodecil sulfato de sodio (Véase el Ejemplo I)	4

10 Se continuó agitando hasta que se detuvo el reflujo del cloruro de vinilideno. En este punto se agregaron 4 gramos de betanaftaleno monosulfonato de sodio condensado con formaldehído y disuelto en agua, y se enfrió la dispersión. Se diluyó una parte de la dispersión con tres partes de agua y se agregó una cantidad suficiente de la precedentemente descripta mezcla de alcoil sulfato de sodio

15 a la dispersión diluída para lograr que se mojara bien la superficie de la base de película de poliéster (aproximadamente 5 cm³ de una solución acuosa al 5% por cada 100 cm³ de la emulsión). Esta dispersión de copolímero o látex reemplazó en el baño I a la del ejemplo I, y la película de

20 poliéster fué moldeada, revestida, estirada, etc., en la forma indicada en dicho ejemplo, con resultados similares.

E J E M P L O III.

25 Se calentó los siguientes materiales a una temperatura de aproximadamente 40° C. en un balón de tres cuellos provisto con un agitador y un condensador de reflujo:



	<u>Gramos.</u>
Cloruro de vinilideno	93
Acrilonitrilo	7
Persulfato de amonio	0,35
5 Metabisulfito de sodio	0,175
Agua	100
Mezcla de dodecil sulfato de sodio (véase ejemplo I)	2

10 Se continuó agitando hasta que cesó el reflujo del cloruro de vinilideno. En este momento se agregaron 2 gramos de beta naftaleno sulfonato de sodio condensado con formaldehído, disueltos en agua, y se enfrió la emulsión. La dispersión del copolímero o látex reemplazó en el baño I a la del ejemplo I, y la película del poliéster fué moldeada, revestida y

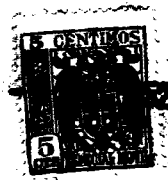
15 estirada en la forma indicada en dicho ejemplo. La película estirada fué revestida en ambas caras con una dispersión de gelatina de la siguiente composición:

	0,8%
20 Gelatina	4,0%
Acido acético	55,0%
Acetona	40,2%
Metanol	

Luego de secar se revistió una emulsión de gelatino-halogenuro de plata sobre la subcapa de gelatina en cada superficie de la película, con resultados similares:

EJEMPLO IV.

Los siguientes materiales fueron calentados a aproximadamente 50° C. en un balón de tres cuellos provisto con un agitador y un condensador de reflujo:



	<u>Gramos.</u>
	60
	40
	2
5	100
	2
	0,35
	0,175
10	
15	

Cloruro de vinilideno

Acrilato etílico

Acido itacónico

Agua

Mezcla de dodecil sulfato de sodio (Véase ejemplo I)

Persulfato de amonio

Metabisulfato de sodio

Se continuó agitando hasta que cesó el reflujo del cloruro de vinilideno. En este momento se agregaron 2 gramos de beta-naftaleno sulfonato de sodio condensado con formaldehído, disueltos en agua, y la dispersión fué enfriada. La dispersión del copolímero o látex reemplazó en el baño I a la del ejemplo III, y la película de poliéster fué moldeada, revestida, estirada, etc. en la forma indicada en dicho ejemplo con resultados similares.

EJEMPLO V.

Los siguientes materiales fueron calentados a aproximadamente 50° C. en un balón de tres cuellos provisto con un agitador y un condensador de reflujo:

	<u>Gramos.</u>
25	40
	60
	2
	100

Cloruro de vinilideno

Acrilato etílico

Acido itacónico

Agua



-7105

	<u>gramos</u>
Persulfato de amonio	0,35
Metabisulfito de sodio	0,175
5 Mezcla de dodecil sulfato de sodio (véase ejemplo I)	2

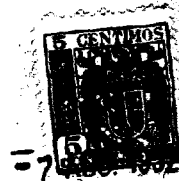
10 Se continuó agitando hasta que cesó el reflujo. En este punto se agregó 1 gramo de beta-naftaleno sulfonato de sodio condensado con formaldehído, disuelto en agua, y se entrió la dispersión. La dispersión de copolímero o látex reemplazó en el baño I a la dispersión del ejemplo III y la película de poliéster fué moldeada, revestida, etc., en la forma indicada en dicho ejemplo, con resultados similares.

EJEMPLO VI.

Los siguientes materiales fueron calentados a aproximadamente 35° C. en un balón de tres cuellos provisto con un agitador y un condensador de reflujo:

	<u>Gramos.</u>
20 Cloruro de vinilideno	170
Acrilato metílico	30
Acido itacónico	1
Agua	200
25 Persulfato de amonio	0,7
25 Metabisulfito de sodio	0,35
Mezcla de dodecil sulfato de sodio (Véase ejemplo I)	4

Se continuó agitando hasta que cesó el reflujo del cloruro



de vinilideno. En este momento se agregaron 4 gramos de beta-naftaleno sulfonato de sodio condensado con formaldehido, disueltos en agua, y la dispersión fué enfriada. La dispersión de copolímero o látex reemplazó en el baño I a la del ejemplo I, y la película de poliéster fué moldeada, revestida y estirada tres veces su ancho en dirección lateral. La película estirada fué revestida sobre ambas caras con una dispersión de gelatina que tenía la siguiente composición:

10

	<u>Por ciento</u>
Gelatina	1
Agua	1
Acido salicílico	0,5
Metanol	97,5

15

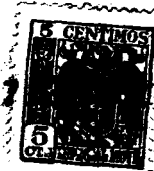
Luego de secar, se revistió la capa inferior de gelatina de ambas caras de la película con una emulsión de gelatino halogenuro de plata, con resultados similares.

E J E M P L O VII.

Un poliéster de etileno glicol y ácido tereftálico que tenía una temperatura de punto de fusión superior a 200° C. fué moldeado, enfriado y revestido con una dispersión de copolímero del tipo descripto en el ejemplo I. Luego la película fué biaxilmente estirada y revestida en ambas caras con la siguiente solución:

25

Alcohol polivinílico	1%
(77% hidrolizado; viscosidad de 20 centipoises en una solución acuosa al 4% a 20° C.)	

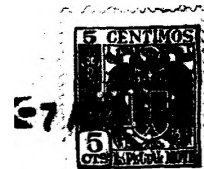


Agua	95%
Etanol	4%

Luego de ser secada, la película fué revestida con una emul-
sión de halogenuro de plata y un formador de color de acetal
5 polivinílico, que contenía 1,5% en peso de yodobromuro de
plata, compuesto por aproximadamente 1,3% de yoduro de plata
y 98,7% de bromuro de plata, disperso en un formador de
color polimérico (3,8% en peso de la emulsión total). Luego
de secar, se halló que la emulsión tenía una buena adheren-
10 cia con la base de película. Se la expuso, reveló, lavó,
fijó, lavó y secó de la manera común, y se halló que asimis-
mo la fijación en húmedo y en seco era satisfactoria.

Las dispersiones de copolímero y gelatina
pueden ser depositadas en el soporte a base de película me-
15 diante cualquiera de los métodos comunes utilizados en la
manufactura de elementos fotográficos, v. gr., mediante la
inmersión de las superficies de la película en una solución
del material revestidor, el rodado, el revestimiento desde
una tolva provista con una cuchilla extensora, etc. El es-
20 pesor de la capa puede variar dentro de un orden bastante
amplio, v. gr. de 1,25 micrones a 25 micrones o más. En ge-
neral, sin embargo, tendrán la mayor utilidad las capas que
tienen de 2,5 a 5 micrones.

Las dispersiones pueden ser directamente ob-
25 tenidas del medio de reacción de polimerización cuando se
prepara el copolímero mediante la técnica de polimerización
por emulsión. Pueden contener diversos agentes humectantes
y dispersantes, v. gr. sales de ácidos n-alcano sulfónicos



5 y sulfúricos de metales alcalinos, amonio y aminas de 10 a 12 átomos de carbono, C- y N-alcoil-betaínas de 10 a 20 átomos de carbono; las sales de metales alcalinos de ácidos metil, etil e isopropil naftaleno sulfónicos, etc. Por lo general resulta suficiente utilizar de 0,05 a 2% en peso del agente dispersante.

10 El presente invento no se halla limitado a las condiciones particulares mencionadas en los precedentes ejemplos o procedimientos ejemplares, pero, por el contrario, estas condiciones pueden variar ampliamente. Así, las velocidades de expulsión pueden variar de 30 a 750 cm. por minuto y la velocidad periférica de las ruedas de moldeo puede variar de 90 a 3.000 cm. por minuto.

15 En las capas que se revisten sobre las capas inferiores de fijación pueden hallarse diversos materiales sensibles a las irradiaciones. Además de las sales de plata fotosensibles, tales como el cloruro de plata, bromuro de plata, cloro-bromuro de plata, cloro-yoduro de plata y otras mezclas similares, pueden utilizarse coloides hidrófilos 20 bicromados, v. gr. albúmina, gelatina, goma arábiga, alcoholes polivinílicos o cola. Estas capas pueden contener formadores de color fijos, productos intermedios de colorantes o colorantes. Otros materiales incluyen las sales fotosensibles, materiales fotosensibles de hierro y los compuestos 25 de diazónizo, acopladores con algunos, v. gr., los compuestos diazóticos, el agente unidor puede tener una escasa sensibilidad para el agua. Así, en el conglutinante coloidal puede utilizarse acetato polivinílico o un acetato de celulosa.

La base de película de poliéster puede conte-



ner un pigmento o colorante para darle cualquier color deseado. Cuando la base ha de ser utilizada para películas de rayos X puede tener un color azul o verde. La capa de copolímero puede ser teñida de manera similar y puede contener un material antistático. En la capa del copolímero puede revestirse capas antistáticas y capas antihaló.

Una característica importante del presente invento queda ilustrada en el ejemplo VII, en el cual se fijan emulsiones hidrófilas de halogenuro de plata y polímeros hidroxílicos a soportes por medio del precedentemente descrito alcohol polivinílico hidrosoluble. Con anterioridad, estos coloides se han fijado mal y ha sido difícil lograr su unión, dado que no resultaban efectivas las capas inferiores comunes de gelatina. Mediante estos métodos puede fijarse otros coloides sintéticos adicionales, tales como los alcoholes polivinílicos y los derivados de alcoholes polivinílicos hidrosolubles en general, v. gr., acetatos polivinílicos parcialmente hidrolizados, y acetatos y cloruros polivinílicos mixtos, interpolímeros hidrolizados de acetato vinílico con compuestos insaturados, por ejemplo anhídrido maleico, ésteres del ácido acrílico, etc. En las patentes estadounidenses Nos. 2.276.322, 2.276.323 y 2.397.866 se revelan coloides adecuados de los tipos mencionados en último término. Aún otros coloides incluyen los acetales y ésteres polivinílicos hidrófilos y parcialmente sustituidos y los ésteres de celulosa substituidos con productos inferiores, de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, y los ésteres de celulosa substituidos con productos inferiores, v. gr., celulosa metilica,



etil celulosa, etc. Otros coloides naturales incluyen la caseína, albúmina, goma arábiga, agar-agar, ácido poli-glucorónico, etc., que también se fijan a soportes mediante estos nuevos materiales de capa inferior.

5

Resulta difícil fijar una capa inferior coloidal, v. gr. una delgada capa de gelatina, con una base de película, debido a que los disolventes utilizados en las habituales soluciones de capa inferior no tienen acción disolvente sobre la superficie de la película de poliéster. El presente invento resuelve esta desventaja y provee un método práctico para fijar capas de gelatina con las bases de película de poliéster.

10

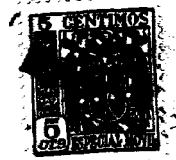
15

Se recalca que las dispersiones acuosas de copolímeros de cloruro de vinilideno, cuando se las reviste en una base de película de poliéster biaxialmente orientada, no se adhieren satisfactoriamente con ésta. Aplicando primero la dispersión del copolímero a una base de película de poliéster no estirada y orientandola luego v. gr. estirando biaxialmente a la película revestida, se obtiene un elevado grado, totalmente inesperado, de adherencia.

20

25

Una ventaja del presente invento reside en el hecho de que provee películas de poliéster revestidas orientadas de alta calidad. Otra ventaja reside en el hecho de que provee un método práctico para fabricar estas películas. Otra ventaja del invento es el hecho de que el método puede ser aplicado a tramos continuos de película a velocidades relativamente altas. Aún otra ventaja reside en el hecho de que provee un método nuevo y efectivo para obtener



una película de poliéster viaxilmente orientada con superficies que se adhieren fuertemente a las capas coloides permeables al agua. Aún otra ventaja reside en el hecho de que provee un método continuo práctico para moldear, revestir, estirar y aplicar una capa inferior a una base de película fotográfica.

Dado que podrán efectuarse muchas realizaciones muy distintas del presente invento sin apartarse de su espíritu y alcance, debe quedar entendido que el invento no se halla limitado salvo por lo que definen las reivindicaciones adjuntas.

- N O T A -

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

1º.- Un método para producir una película revestida adecuada para ser utilizada como una base para la manufactura de películas fotográficas, caracterizado por moldear un éster derretido y altamente polimérico de un ácido dicarboxílico y un álcoho dihidrico, capaz de ser trans-



5 formado en filamentos que, cuando son estirados en frío, muestran mediante los trazados característicos con rayos X que tienen una orientación molecular a lo largo del eje geométrico de la fibra, en la forma de una película, revestir por lo menos una superficie de la película con una dispersión acuosa de un copolímero que contiene por lo menos 35% en peso de cloruro de vinilideno, secar la película revestida de éster polimérico y orientar la película revestida estirándola a una temperatura elevada.

10 2^a.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1^a, caracterizado por el hecho de que el éster polimérico tiene un punto de fusión de 150° C. a 300° C.

15 3^a.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1^a ó 2^a, caracterizado por el hecho de que se efectúa la orientación biaxial estirando en forma lateral y longitudinal a la película revestida a una temperatura elevada.

20 4^a.- Un método de acuerdo con la reivindicación 2^a, caracterizado por enfriar la película moldeada de éster polimérico, revestir por lo menos una cara de la película con una dispersión acuosa de un copolímero hidrófobo de cloruro de vinilideno y uno a dos compuestos polimerizables diferentes que consisten en compuestos de vinilideno o vinilo que contienen de 35 a 96% en peso de cloruro de vinilideno, secar la película revestida del poliéster, orientar
25 biaxialmente a la película revestida estirándola en forma lateral y longitudinal a una temperatura elevada y revestir por lo menos una de las caras del copolímero con una solución acuosa que contiene un coloide permeable al agua.

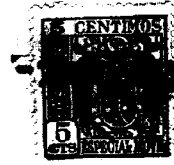


1952

52.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por moldear un éster derretido altamente polimérico de un polimetileno glicol que contiene de 2 a 10 grupos metileno y ácido teraftálico, que tiene un punto de fusión de 200° C., bajo presión en la forma de una película delgada, enfriar la película moldeada a una temperatura menor que 85° C., revestir por lo menos una cara de la película con una dispersión acuosa de un copolímero muy hidrófobo de cloruro de vinilideno que contiene por lo menos 35% y preferiblemente no más que 96% en peso de cloruro de vinilideno, secar la película revestida de éster polimérico, y orientar biaxialmente a la película revestida estirándola en forma lateral y longitudinal a una temperatura elevada, calentar la película estirada sin que se produzca un cambio en sus dimensiones y dejar luego que se enfríe.

62.- Un método de acuerdo con la reivindicación 5ª, caracterizado por revestir por lo menos una cara de la película con una dispersión acuosa de un copolímero de cloruro de vinilideno con ya sea uno o dos compuestos polimerizables diferentes que consisten en compuestos de vinilo o vinilideno que contienen de 75% a 95% de cloruro de vinilideno.

72.- Un método de acuerdo con la reivindicación 6ª, caracterizado por el hecho de que la película estirada es mantenida a una temperatura elevada sin que se produzcan cambios en sus dimensiones, se la permite enfriar y se la reviste, en por lo menos una de las caras del copolí-



mero, con una solución acuosa que contiene un coloide permeable al agua.

5 82.- Un método de acuerdo con la reivindicación 6ª, caracterizado por revestir por lo menos una de las capas del copolímero de la película biaxialmente orientada con una solución acuosa que contiene gelatina, y revestir sobre por lo menos una de las capas inferiores de gelatina, una capa permeable al agua de emulsión de halogenuro de plata coloide.

10 92.- Un método de acuerdo con la reivindicación 5ª, caracterizado por el hecho de que por lo menos una de las superficies del copolímero de la película estirada es revestida con una solución acuosa que contiene un coloide que contiene una pluralidad de grupos intralineares recurrentes $-CH_2-CHOH-$.

15 102.- Un método de acuerdo con la reivindicación 7ª, caracterizado por el hecho de que por lo menos una superficie de la película de ester polimérico es revestida con una dispersión acuosa de un copolímero altamente hidrófobo que contiene de 35 a 96%, y preferiblemente de 20 75 a 95% en peso, de cloruro de vinilideno, de 3,5% a 64,5% preferiblemente de 4 a 20% de éster acrílico y de 0,5 a 25%, preferiblemente de 1 a 5% de ácido itacónico.

25 112.- Un método de producir películas de recubrimiento.

tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, ilustrado en el dibujo que se acompaña y para

204911



los fines que se han especificado.

La anterior Memoria consta de veinticinco
hojas y la presente escritas a máquina por una sola de sus
caras.

7 AGO. 1952

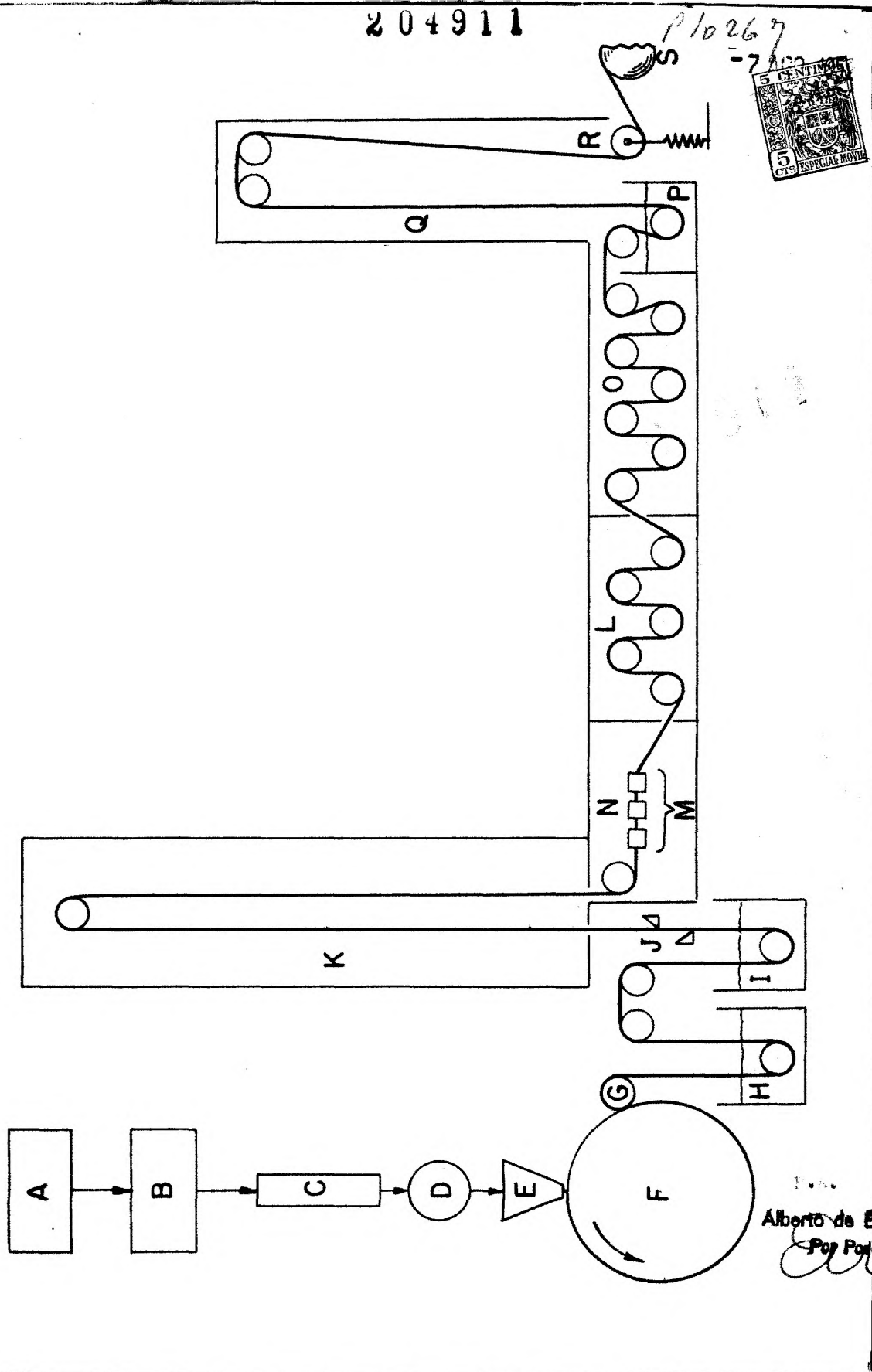
Madrid,

P. A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder

204911

P10267
-7400



Alberto de Elizabun
Por Favor.