

P - 10.261  
-----  
Case nº 46402

204920



-8 AG

204920

-8 AGO. 1932

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
en  
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:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE  
ELEMENTOS FOTOGRAFICOS".

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

El presente invento se relaciona con ele-  
mentos de películas fotográficas. El invento se refiere  
más especialmente a elementos transparentes de películas  
fotográficas que tienen un sustrato mejorado de sujeción



-8 1907-1902

204920

entre la base de la película y la o las capas coloidales impermeables al agua dispuestas sobre la misma. El invento se refiere más particularmente a elementos fotográficos que exhiben una buena estabilidad de dimensiones y

5 tienen un nuevo substrato o capa inferior compuesta por un copolímero de cloruro de vinilideno, un éster acrílico y ácido itacónico. En una realización preferida, el invento se refiere a un elemento de película con dimensiones estables y que tiene una base de película compuesta

10 por un éster lineal altamente polimérico de un ácido dicarboxílico y un alcohol dihidrico y por lo menos una capa coloidal impermeable al agua sujeta a la base por medio de un copolímero de cloruro de vinilideno, un éster acrílico y ácido itacónico.

15 En la fabricación de películas fotográficas se acostumbra a aplicar una delgada capa inferior de gelatina de una dispersión efectuada en un disolvente para la base de la película antes de proceder a la aplicación de la capa de emulsión de halogenuro de plata sensible a la luz.

20 Si se prescinde de esta capa inferior de sujeción o si se usa una sustancia que no disuelva la base, la capa de emulsión fotográfica no se adhiere a la base con suficiente tenacidad. También se conoce un método que consiste en proveer una base de película fotográfica, tal como una

25 película de acetato de celulosa, con una delgada capa de resina a fin de mejorar su resistencia al agua. Por lo general, antes de aplicar la capa de emulsión de gelatina



204920

halogenuro de plata, sobre la delgada capa de resina se aplica una capa inferior de gelatina o una delgada capa de nitrocelulosa preparada como dispersión en un disolvente para tal capa.

5                   Una finalidad del presente invento es la de proveer elementos de películas fotográficas con mejoradas capas inferiores de sujeción. Otra finalidad es la de proveer elementos fotográficos con una mejor estabilidad de dimensiones y una mejor sujeción entre la base de la película y las capas coledales impermeables al agua dispuestas sobre la misma. Aun otra finalidad del invento es la de proveer una capa inferior de sujeción que permita prescindir de la acostumbrada capa inferior de gelatina. Otra finalidad es la de proveer un elemento fotográfico con una nueva  
10                   capa inferior de sujeción, la que también le imparte estabilidad a las dimensiones de la base de la película. Aun otras finalidades se pondrán en evidencia en la siguiente descripción del invento.  
15

20                   Se ha descubierto que si un soporte de material fotográfico incluyendo una base de papel y película es compuesta por un material hidrófobo, como por ejemplo un éster de ácido carboxílico de celulosa hidrófoba, incluyendo acetato de celulosa, butirato de acetato de celulosa, nitrato de celulosa; un super polímero como por ejemplo una  
25                   superpoliamida ("nilón"), un éster lineal altamente polimérico de un ácido dicarboxílico y un alcohol dihidrico, cloruro polivinílico, etc., es cubierto con una capa de un

- 8 AG



04920

5 copolímero de cloruro de vinilideno, un éster acrílico y ácido itacónico, la capa resultante tiene una excelente adherencia con la base de la película, y, lo que es más importante, se adhiere tenazmente a una capa coloidal impermeable al agua que esté depositada sobre la misma, como por ejemplo una capa de emulsión de gelatina halogenure de plata, un filtro formado por una capa de gelatina, o una capa antihalo conteniendo un agente aglutinante coloidal impermeable al agua.

10 A fin de que los copolímeros de tres componentes en cuestión exhiban un adecuado grado de adherencia con la base de la película y el requerido grado de flexibilidad y resistencia a la humedad, es esencial que las proporciones relativas iniciales de monómeros de la mezcla de reacción se hallen dentro de los siguientes órdenes:

15

| <u>Monómero</u>       | <u>Orden</u> | <u>Orden preferido</u> |
|-----------------------|--------------|------------------------|
| Cloruro de vinilideno | 35 a 96%     | 60 a 94%               |
| Ester acrílico        | 3,5 a 40%    | 5 a 35%                |
| Acido itacónico       | 0,5 a 25%    | 1 a 5%                 |

20 Los provechosos ésteres acrílicos que pueden ser usados en los copolímeros son los alquilo ésteres de ácidos acrílico y metacrílico y ácidos metacrílicos que tengan de 1 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo (como por ejemplo metil metacrilato, etil metacrilato, butil metacrilato, octil metacrilato, n-dodecil metacrilato, n-octadecil metacrilato, metil acrilato, etil acrilato, y propil acrilatos; cloruro de vinilo, acriloni-

25



204920

trilo y metacrilonitrilo.

Los monómeros pueden ser copolimerizados de acuerdo con diversos métodos. Por ejemplo, la copolimerización puede ser efectuada en una dispersión acuosa que contenga un catalizador y un activador, como por ejemplo persulfato de amonio y metabisulfito de sodio, y un agente emulsionante y/o dispersante. Alternativamente, los copolímeros de este invento pueden ser preparados por medio de la polimerización en conjunto de los componentes monoméricos sin agregar ningún disolvente, o los monómeros pueden ser tratados en un adecuado medio de reacción formado por un disolvente orgánico. La concentración total de catalizador y activador debe por lo general ser mantenida dentro del orden de alrededor de 0,1% a aproximadamente 2% en peso de la carga de monómero, y preferiblemente dentro de una concentración del orden de 0,1% a 1%. Se pueden obtener mejores valores de solubilidad y viscosidad llevando a cabo la polimerización en la presencia de mercaptanos tales como etil mercaptano, lauril mercaptano, terciario dodecil mercaptano, etc., que son eficaces para reducir las ligaduras cruzadas del copolímero. En general, los mercaptanos deben hallarse presentes en concentraciones de 0,1% a 5% en peso, sobre la base del peso de los monómeros polimerizables presentes en la carga.

Los copolímeros del presente invento pueden ser aplicados en forma de capa sobre la base o soporte hidrófobo de la película de acuerdo con cualquier téo-



204920

nica adecuada. Pueden ser aplicados en forma de una solución efectuada en un disolvente orgánico o a partir de una dispersión acuosa.

En una realización preferida del invento,  
5 las nuevas películas fotográficas tienen una base que está formada por un éster lineal altamente polimérico de un ácido dicarboxílico y un alcohol dihidrico. Los elementos de película fotográfica que tienen bases de película de éster lineal altamente polimérico ya han sido propuestos y descritos en la patente estadounidense Nº 2216736 concedida a  
10 nombre de Carother. Estos ésteres son cristalinos y tienen una relativamente elevada temperatura de fusión. Las fibras formadas por medio del estirado en frío de estos ésteres muestran una orientación molecular a lo largo del eje de la  
15 fibra de acuerdo con característicos esquemas de rayos X. Se ha comprobado que tales bases de películas de poliésteres, a la par que exhiben las diversas ventajas descritas en la patente citada, tienen el inconveniente de que resulta difícil obtener un adecuado grado de adherencia permanente  
20 entre la base y una capa superpuesta de emulsión coloidal de halogenuro de plata, particularmente en el caso de películas de color formadas por varias capas y que demandan prolongados tratamientos en soluciones acuosas. Por lo general es primero necesario aplicar una capa inferior de  
25 gelatina sobre la base de la película antes de aplicar una capa de emulsión de halogenuro de plata. Se ha descubierto sin embargo que cuando la base de la película está



204920

prevista con una capa inferior de los copolímeros de tres componentes descritos más arriba y cubierta con una capa de emulsión de gelatino halogenuro de plata, es posible obtener un buen grado de adherencia.

5 El componente formado por el ácido itacónico constituye una parte importante y esencial del copolímero usado en la citada capa inferior. Se ha comprobado que este ácido es único, ya que los ácidos parecidos, tales como los ácidos aconítico y maleico, cuando se los  
10 usa como substitutos y en cantidades iguales, deparan resultados completamente diferentes. Los copolímeros conteniendo los ácidos nombrados en último término exhiben una adherencia pobre con las capas coloidales impermeables al agua y las capas de emulsión de gelatino halogenuro de  
15 plata, como por ejemplo gelatina. Análogamente, cuando los ésteres de ácido itacónico, como por ejemplo dimetil itaconato, son usados como substitutos del ácido itacónico, proporcionan capas que tienen propiedades distintas. La substitución se traduce en una completa pérdida  
20 de la sujeción de una capa de gelatina o una capa de emulsión de gelatino halogenuro de plata.

El invento será ilustrado a continuación con ayuda de varios ejemplos, los que no deben ser considerados como una limitación.

25 Ejemplo I

Se prepara un copolímero de cloruro de vinilideno, metil acrilato y ácido itacónico, mezclando los



- 8 AGO

294920

siguientes constituyentes en un recipiente de reacción:

|   |                                       |       |        |
|---|---------------------------------------|-------|--------|
|   | Cloruro de vinilideno                 | 90.0  | gramos |
|   | Metil acrilato                        | 10.0  | "      |
|   | Acido itacónico                       | 2.0   | "      |
| 5 | Agua                                  | 100.0 | "      |
|   | Persulfato de amonio                  | 0.33  | "      |
|   | Metabisulfito de sodio                | 0.17  | "      |
|   | Mezcla de sulfato de sodio dodecílico | 2.0   | "      |

10 El último ingrediente está formado por una mezcla de sulfatos de sodio n-alcil de 8 a 16 átomos de carbono predominando en n-dodecil sulfato de sodio.

15 El recipiente de reacción se calienta a aproximadamente 34°C y se continúa la agitación hasta haber consumido todo el cloruro de vinilideno, tal como lo indica la cesación del reflujo. El tiempo requerido es de aproximadamente una hora y cincuenta minutos. En este momento se agrega a la mezcla en agitación un gramo del producto de condensación de beta-naftaleno sulfonato de sodio y formaldehida, y finalmente la emulsión se enfría y filtra.

20 Una tira de película de nitrato de celulosa se hace pasar por la dispersión de copolímero de vinilideno, se la escurre y luego se la deja secar al aire, y en ese momento el revestimiento tiene el aspecto de una capa clara y continua. Luego de una cura de 100°C y durante 10 minutos, se aplica una solución acuosa de gelatina al 2%, se deja secar durante toda una noche, y luego se vuelve a cu-

-8 AG



4920

4  
5  
rar durante 10 minutos a 100°C. La película es luego revestida con una emulsión de gelatina halogenuro de plata, y secada. La sujeción entre el nitrato de celulosa y el copolímero era adecuada, y buena entre este último y la gelatina.

Un copolímero preparado de idéntica manera, pero omitiendo el ácido itacónico, deparó una adherencia pobre, apareciendo la falla en la zona de contacto de la gelatina y el copolímero.

10 Ejemplo 2

La siguiente mezcla fué colocada dentro de un recipiente de reacción, agitada y relluída tal como se indicó en el Ejemplo 1.

|    |  |           |
|----|--|-----------|
| 15 | Cloruro de vinilideno                                    | 85 gramos |
|    | Acrilonitrilo  | 15 gramos |
|    | Acido itacónico  | 2 "       |
|    | Agua   | 150 "     |
|    | Mezcla de dodecil de sulfato de sodio<br>(ver Ejemplo 1) | 3 "       |
| 20 | Persulfato de amonio                                     | 1 "       |
|    | Metabisulfito de sodio                                   | 0,5 "     |
|    | Dodecil mercaptano                                       | 0,3 "     |
|    | Ciclohexanona  | 5 "       |

25 La reacción se completó en unas seis horas. La emulsión fué vertida en aproximadamente 1000 gramos de una solución al 15% de sulfato de amonio aluminio mientras se proseguía con la agitación. La emulsión fué luego

-840



20402

lavada para eliminar el sulfato, lavada una vez más con metanol, y secada a 50-70°C. De esa manera se recuperó un copolímero resinoso y blanco, que era soluble en acetona, metil etil quetona, y dioxano.

5 Una solución al 4% del antedicho copolímero de tres componentes, sobre la base del peso de la acetona, fué aplicada sobre una película de acetato de celulosa, usando un aplicador de bolillas, y la película revestida fué luego secada al aire. Una capa similar fué  
10 aplicada en la otra superficie de la base y secada en forma análoga. Sobre la superficie de cada capa de copolímero se aplicó una dispersión acuosa de gelatina y la película fué luego curada a 100°C durante 10 minutos. La citada dispersión acuosa contenía los siguientes ingredientes:

|    |                                  |         |
|----|----------------------------------|---------|
| 15 | Gelatina                         | 1 parte |
|    | Agua                             | 2 "     |
|    | Acido salicílico                 | 0,5 "   |
|    | Metanol                          | 60 "    |
|    | Alcohol etílico desnaturalizado, |         |
| 20 | fórmula 2B                       | 36,5 "  |

La antedicha fórmula 2B consiste en una mezcla de 100 partes de alcohol etílico con una graduación de 95% y media parte de benceno.

25 Una emulsión de gelatino y yodo bromuro de plata fué aplicada sobre la capa inferior de gelatina, demostrando tener una buena adhesión con la base.

En calidad de prueba comparativa, un copo-



20402

5 número comercial de cloruro de vinilideno y acrilonitrilo, conteniendo una cantidad similar de cloruro de vinilideno pero careciendo de ácido itacónico, fué aplicado sobre una base de acetato de celulosa partiendo de una solución de acetona al 4%, recibiendo el mismo tratamiento indicado más arriba, con la excepción de que la dispersión de gelatina fué substituida por esta mezcla:

|    |                  |         |
|----|------------------|---------|
|    | Gelatina         | 1 parte |
|    | Agua             | 1 parte |
| 10 | Acido salicílico | 0,5 "   |
|    | Metanol          | 37,5 "  |
|    | Acetona          | 60 "    |

15 La emulsión fotográfica no se adhirió muy bien a esta base, apareciendo la falla entre la capa inferior de gelatina y el copolímero.

Ejemplo 3

Los siguientes materiales fueron introducidos en un frasco y tratados tal como se indicó en el Ejemplo 1:

|    |                                    |           |
|----|------------------------------------|-----------|
| 20 | Cloruro de vinilideno              | 75 gramos |
|    | Estil acrilato                     | 25 "      |
|    | Acido itacónico                    | 2 "       |
|    | Agua                               | 100 "     |
|    | Mezcla de dodecil sulfato de sodio |           |
| 25 | (ver Ejemplo 1)                    | 2 "       |
|    | Persulfato de amonio               | 0,33 "    |
|    | Metabisulfito de sodio             | 0,17 "    |



204920

La reacción se completó en aproximadamente una hora y media, y en ese momento se agregaron dos gramos del producto de condensación de betanaftaleno sulfonato de sodio y formaldehído, y la mezcla fué filtrada y aplicada a una base de película de acetato de celulosa. Luego fué sometida a una corta cura a 100°C, después se aplicó una solución acuosa de gelatina al 2%, dándole una cura adicional de 10 minutos a 100°C, y finalmente se aplicó una emulsión de gelatino halogenuro de plata. La emulsión presentó una adherencia adecuada. Se obtuvo esencialmente el mismo resultado cuando esta emulsión fué aplicada sobre una película de nitrato de celulosa.

Ejemplo 4

15 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1 se prepara una dispersión similar, pero conteniendo 85 gramos de cloruro de vinilideno, 15 gramos de metil acrilato y 2 gramos de ácido itacónico. Una película de triacetato de celulosa, con un espesor de 0,2 mm., fué pasada a través de esta dispersión, se la dejó escurrir, se la secó al 20 aire y se la curó durante 10 minutos a 100°C. A continuación se la revistió con gelatina acuosa diluida, fué curada nuevamente, y revestida con una emulsión de gelatino halogenuro de plata. Entre todas las capas se obtuvo una buena adhesión.

25 Ejemplo 5

Una tira de película de "nilón" (polihexametileno adipamida) con un espesor de 0,125 mm fué some-



204920

tida al mismo tratamiento usado para el triacetato de celulosa del ejemplo 4. Se obtuvo un adecuado grado de adherencia entre la capa de emulsión de gelatino halogenuro de plata y la base revestida.

5 Ejemplo 6

Una tira de una hoja sin estirar de un copolímero de etileno glicol ácido tereftálico, teniendo una temperatura de fusión de más de 200°C y del tipo descrito en la patente estadounidense Nº 2465319, es sometida al mismo tratamiento que la tira de triacetato de celulosa del

10 Ejemplo 4. Se obtuvo un alto grado de adherencia entre la base de la película revestida y la capa de emulsión de gelatina y halogenuro de plata.

Ejemplo 7

15 Una tira de una película de copolímero de vinil cloruro vinil acetato, de un grosor de 0,2 mm., es revestida con una capa del copolímero de tres componentes y luego con las capas restantes, de acuerdo con la manera descrita en el anterior Ejemplo 6. Como resultado se obtuvo un buen

20 grado de adherencia entre la base revestida y la capa de emulsión de halogenuro de plata.

Ejemplo 8

El copolímero de tres componentes descrito en el Ejemplo 2 es preparado en una solución al 4% de metil

25 etil quetona, y aplicado sobre una base de película de acetato de celulosa de un espesor de 0,08 mm. con ayuda de un aplicador de bolillas. Una vez aplicadas las capas de gela-

1 5 CENTIMOS  
-8 A  
6  
CDS ESPECIAL MOVIE

204-20

tina seca y gelatina halogenuro de plata, la sujeción demostró ser excelente.

Ejemplo 2

5 Los siguientes materiales fueron calentados a aproximadamente 35°C en un frasco de tres cuellos equipados con un agitador y un condensador de reflujo:

|    |                                    |      |        |
|----|------------------------------------|------|--------|
|    | Cloruro de vinilideno              | 100  | gramos |
|    | Metil acrilato                     | 12   | "      |
|    | Acido itacónico                    | 4    | "      |
| 10 | Agua                               | 200  | "      |
|    | Persulfato de amonio               | 0,7  | "      |
|    | Metabisulfito de sodio             | 0,35 | "      |
|    | Mezcla de dodecil sulfato de sodio | 4    | "      |

(ver Ejemplo 1)

15 La agitación se prolongó hasta que se hubo detenido el reflujo del cloruro de vinilideno. En este momento se agregaron 4 gramos del producto de condensación de beta naftaleno sulfonato de sodio y formaldehído disueltos en agua, y luego se enfrió la dispersión del copolímero. Una parte de la dispersión del copolímero fué disuelta con tres partes de agua. A la dispersión diluída se le agregó la mezcla de alquilsulfato de sodio descrita más arriba en una cantidad suficiente como para provocar un buen humedecimiento de la superficie de la base de película de poliéster (aproximadamente 20 5 centímetros cúbicos de una solución acuosa al 5% por cada 100 centímetros cúbicos de emulsión). La dis-

25



204920

persión fué luego aplicada sobre una película sin estirar de un poliéster de etileno glicol y ácido tereftálico, teniendo una temperatura de fusión superior a los 200°C y siendo del tipo descrito en la patente estadounidense N<sup>o</sup> 2465319. Luego del secado y curado a 100°C, la película fué revestida con una capa de emulsión de gelatina yodobromuro de plata. Entre la capa de emulsión de halogenuro de plata y la base se obtuvo una adherencia satisfactoria, tanto en estado seco como en estado húmedo.

10 Ejemplo 10

Una tira de película sin estirar de poliéster, de la clase descrita en el Ejemplo 9, fué revestida con una dispersión acuosa del copolímero descrito en tal Ejemplo. Una vez que se hubo secado la superficie de la capa de copolímero, se aplicó una solución al 2% de gelatina disuelta en agua. La tira revestida fué entonces calentada a 100°C, y luego se aplicó una emulsión acuosa de gelatino halogenuro de plata para formar una capa sensible a la luz. La adherencia de la emulsión era buena, tanto en estado seco como en estado húmedo luego del tratamiento de revelado, fijado y lavado.

20 Ejemplo 11

Los siguientes materiales fueron calentados a aproximadamente 35°C en un frasco de tres cuellos, equipado con un agitador y un condensador de reflujo:



-8 A

204920

|   |                                    |            |
|---|------------------------------------|------------|
|   | Cloruro de vinilideno              | 170 gramos |
|   | Metil acrilato                     | 30 "       |
|   | Acido itacónico                    | 4 "        |
|   | Agua                               | 200 "      |
| 5 | Persulfato de amonio               | 0,7 "      |
|   | Metabisulfito de sodio             | 0,35 "     |
|   | Mezcla de dodecil sulfato de sodio | 4 "        |

(ver Ejemplo 1)

10 La agitación se continuó hasta que se hubo detenido el re-  
flujo de cloruro de vinilideno. En este momento se agregan  
4 gramos del producto de condensación de beta naftaleno  
sulfonato de sodio y formaldehida, disueltos en agua, y  
luego la emulsión es enfriada.

15 Una parte de la dispersión del copolímero  
fue disuelta con tres partes de agua. A la emulsión diluí-  
da se le agrega la mezcla de dodecil sulfato de sodio en  
una cantidad suficiente como para promover un buen humedece-  
miento de la superficie de una película del tipo indicado  
en el Ejemplo 6 (aproximadamente 5 centímetros cúbicos de  
20 una solución acuosa al 5% por cada 100 centímetros cúbicos  
de emulsión). La dispersión fue luego aplicada a una pe-  
lícula sin estirar de polímero del tipo descrito en el  
Ejemplo 6. Luego de un secado y curado a 100°C, la pelícu-  
la fue revestida con una emulsión de gelatino halogenuro  
25 de plata. Entre la base de la película y la carga de emul-  
sión se obtuvo una buena adherencia.

#### Ejemplo 12

Una tira de película sin estirar de poliés-



8 AGO 1952  
204920

ter del tipo del Ejemplo 9 fué revestida con una dispersión acuosa del copolímero descrito en el Ejemplo 11. Una vez que se hubo secado la superficie del copolímero se aplicó una solución al 2% de gelatina disuelta en agua. La película tratada fué luego sometida a un calentamiento de 100°C y sobre la misma se aplicó una emulsión de gelatino yodobromuro de plata. Se obtuvo una buena adhesión de la emulsión.

#### Ejemplo 13

Una tira de película de la clase descrita en el Ejemplo 9 fué estirada en sentido lateral y longitudinal a fin de obtener una película final con dos veces y media sus dimensiones originales en ambos sentidos para orientar a la misma, y la película fué luego tratada con una solución de dioxano al 4% del copolímero de tres componentes descrito en el Ejemplo 11 (coagulado, lavado y secado). Una vez que se hubo secado la superficie del copolímero, sobre la misma se aplicó una solución al 2% de gelatina disuelta en agua. La tira tratada fué calentada a 100°C y sobre la misma se aplicó una capa de emulsión de gelatina yodobromuro de plata. La emulsión exhibió una buena adherencia.

#### Ejemplo 14

Una tira de película estirada de la clase descrita en el Ejemplo 9 fué tratada con la solución de dioxano del copolímero de tres componentes descrito en el Ejemplo 13. Una vez que se hubo secado la superficie de la capa de copolímero, se aplicó una capa inferior de gelatina obtenida de la siguiente solución:



204920

|                  |        |
|------------------|--------|
| Gelatina         | 1.0 %  |
| Agua             | 1.0 %  |
| Acido salicílico | 0.5 %  |
| Metanol          | 97.5 % |

5 La muestra fué calentada a 100°C y sobre la misma se aplicó una capa de emulsión de gelatino yodobromuro de plata. La emulsión mostró una buena adherencia.

Ejemplo 15

10 Una tira de película sin estirar de la clase descrita en el Ejemplo 9 fué tratada con la dispersión acuosa indicada en el Ejemplo 11. La tira fué a continuación estirada lateralmente (hasta llegar al triple de su ancho original) y sobre la superficie del copolímero se aplicó una solución al 2% de gelatina disuelta en agua. La  
15 tira revestida fué calentada a 100°C y se aplicó una capa de emulsión de gelatina yodobromuro de plata. La emulsión presentó una buena sujeción. El contenido de ácido itacónico del copolímero de cloruro de vinilideno fué variado de aproximadamente 1/4% a 4%, obteniéndose una buena adhe-  
20 sión a través de este orden. Los ejemplos que siguen a continuación sirven para aclarar este punto.

Ejemplo 16

Una tira de película estirada de la clase descrita en el Ejemplo 9 fué tratada con una solución al 4%  
25 de dioxano de un copolímero de cloruro de vinilideno preparado exactamente igual al copolímero del Ejemplo 11, con



204820

5 La excepción de que sólo se usó 0,5 gramos de ácido itacónico. Una vez que se hubo secado la superficie del copolímero, se aplicó una solución al 2% de gelatina disuelta en agua. La película tratada fué luego calentada a 100°C durante 15 minutos y después fué revestida con una emulsión de gelatino yodobromuro de plata. La emulsión acusó una buena adherencia.

Ejemplo 17

10 Una tira de película, estirada en los dos sentidos, de la clase descrita en el Ejemplo 13 fué tratada con una solución al 4% de dioxano de un copolímero de cloruro de vinilideno preparado exactamente igual al copolímero del Ejemplo 11, con la excepción de que se usaron 8 gramos de ácido itacónico. Una vez que se hubo secado la superficie del copolímero, sobre la misma se aplicó una solución al 2% de gelatina disuelta en agua. La tira tratada fué calentada a 100°C durante 15 minutos y sobre la misma se aplicó una emulsión de gelatino yodobromuro de plata. La emulsión demostró tener una buena adhesión.

Ejemplo 18

20 Una película de copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo fué revestida con una dispersión acuosa de un copolímero de cloruro de vinilideno del tipo descrito en el Ejemplo 9 a fin de formar una capa de poco espesor. Una vez seca la película fué tratada con una solución acuosa al 2% de gelatina, calentada a 100°C durante 15 minutos y revestida con una capa de emulsión de gelati-



204920

no yodobromuro de plata. La adherencia era perfecta.

Ejemplo 19

Una hoja de papel hecho transparente (impregnado con un copolímero obtenido por medio de la polimerización directa de un estileno glicol metacrilato), fué revestida con una dispersión acuosa de un copolímero de tres componentes de cloruro de vinilideno del tipo descrito en el Ejemplo 17. Una vez secada, la capa de copolímero fué revestida con una solución acuosa al 2% de gelatina, calentada a 100°C durante 15 minutos y revestida con una emulsión de gelatino yodobromuro de plata. Se obtuvo una buena unión entre las capas de gelatina y emulsión de halogenuro de plata.

Ejemplo 20

Una hoja de papel revestido con barita fué tratada con una dispersión acuosa de un copolímero de cloruro de vinilideno del tipo descrito en el Ejemplo 11. Luego de un calentamiento a 100°C durante 15 minutos, la capa de copolímero fué revestida con una emulsión de gelatino de halogenuro de plata. La emulsión estaba bien adherida y el papel así tratado mostró una excelente resistencia a la humedad. No resulta necesario tener una separada capa inferior de gelatina, lo que constituye una característica ventajosa en la fabricación de papeles fotográficos.

Ejemplo 21

Una hoja de papel blanco, rugoso y de acabado regular (con un peso de 24 kg por cada 1000 hojas de



204920

43 cm por 56 cm) fué sumergida en la dispersión de polí-  
re descrita en el Ejemplo 11 y secada a 100°C. Sobre este  
papel revestido se aplicó directamente una emulsión de gela-  
tino halogenuro de plata. La flexibilidad y la sujeción de  
5 la emulsión demostraron ser excelentes.

Ejemplo 22

Una hoja de cartulina blanca y lisa (con un  
peso de 150 kg por cada 1000 hojas de 57 cm por 89 cm) fué  
tratada de la misma manera indicada en el Ejemplo 21. La  
10 adherencia de la emulsión fué excelente.

Ejemplo 23

Una dispersión de pigmentos fué preparada  
por medio de la mezcla de los siguientes componentes:

|    |  |            |
|----|--|------------|
|    | Dióxido de titanio   | 100 partes |
| 15 | silíce de diatomeas  | 20 "       |
|    | Producto de condensación de<br>beta-etilnaftaleno sulfonato<br>de sodio y formaldehida | 2 "        |
|    | Agua   | 250 "      |

20 Los componentes arriba citados se mezclan juntos y son tra-  
tados en un molino de bolas durante aproximadamente 20 horas,  
a fin de que los pigmentos se conviertan en partículas de  
tamaño muy pequeño. Se prepara a continuación una mezcla  
de partes iguales de esta dispersión de pigmentos y la dis-  
25 persión de copolímero de cloruro de vinilideno del Ejemplo  
I, dejándosela estacionar durante un período de 16 a 24  
horas. La dispersión estable fué aplicada luego como un re-



20482

5  
vestimiento en ambas caras de una tira continua de papel, del tipo descrito en el Ejemplo 1 con ayuda de un dispositivo aplicador a cuchilla y a una temperatura de 140°C y a una velocidad de 60 cm por minuto. El papel fué luego secado. Sobre la capa de copolímero se aplicó una emulsión de gelatino yodobromuro de plata, que luego se dejó secar. La emulsión exhibió una buena sujeción con la capa de copolímero pigmentada.

10 Las capas inferiores de copolímero y gelatina pueden ser depositadas sobre la película o base de soporte con ayuda de cualquiera de los métodos usados acostumbradamente en la fabricación de elementos fotográficos, por ejemplo mediante la inmersión de las superficies de la película en una solución del material de revestimiento, por medio de la pulverización, o con ayuda de una tolva de suministro equipada con una cuchilla distribuidora, etc. El grosor de la capa puede variar a través de un orden bastante amplio, de por ejemplo 0,0012 mm a 0,025 mm o más. Sin embargo, por lo general resulta más conveniente aplicar capas de un grosor de desde 0,0025 mm a 0,0050 mm.

15  
20 Se pueden usar diversos agentes humedecedores o dispersadores en lugar de aquéllos descritos en los ejemplos anteriores, en los cuales la capa de copolímero se aplica partiendo de una solución acuosa.

25 Las dispersiones pueden ser obtenidas directamente del medio de reacción de polimerización en los casos en que el copolímero se prepare siguiendo la técnica

-8 AGO-



204920

de la polimerización por emulsión. Las dispersiones pueden  
contener varios agentes humedecedores y dispersadores, como  
por ejemplo sales de ácidos n-alcano sulfónicos y sulfúri-  
cos de metal alcalino, sales de amonio y aminas con 10 a  
5 18 átomos de carbono, las sales de ácidos metil, etil e iso-  
propil naftaleno sulfónicos y metales alcalinos, etc. Por  
lo general resulta suficiente emplear de desde 0,05 a 2%  
en peso de agente dispersante.

El invento no está limitado a los particu-  
10 lares halogenuros de plata sensibles a la luz descritos  
más arriba. Es así que las capas sensibles a la luz pue-  
den estar compuestas por halogenuros simples o mezclados y  
dispersados en diversos tipos de agentes conglomerantes  
impermeables al agua. Por lo tanto los revestimientos pue-  
15 den contener cloruro de plata, bromuro de plata, clorobro-  
muro de plata y yodobromuro de plata en gelatina u otros  
equivalentes materiales coloidales impermeables al agua.

Cuando para aplicar la capa de copolímero  
se emplean soluciones de este último en disolventes orgá-  
20 nicos, es preferible usar un disolvente volátil, que prefe-  
riblemente "muerda" en el soporte de la película. Entre  
los disolventes adicionales y útiles figuran la metil pro-  
pil cetona, metil isobutil cetona y butil acetato, y  
mezclas de tales disolventes. Con estos disolventes tam-  
25 bién se puede emplear el etil acetato.

Estas capas inferiores no se emplean nece-  
sariamente para sólo unir el soporte con la capa sensible



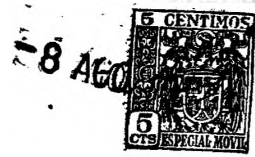
28 AG

2 4920

5 a la luz, pues si se desea pueden ser usadas conjuntamente con otras capas inferiores tales como capas de gelatina, ésteres celulósicos sensibles al agua, capas impermeabilizadoras y capas de filtro. También es posible incorporar en estas capas plata blanqueable o eliminable y anilina antihalo.

10 Los elementos de película fotográfica del presente invento tienen una amplia aplicación en el campo general de la fotografía y presentan varias ventajas en virtud de su buena estabilidad de dimensiones y la adherencia obtenible entre las capas coloidales permeables al agua y las nuevas capas inferiores de copolímero para sujeción. Las películas para trabajo en color y que usan una multiplicidad de capas, cuando incluyen esta capa inferior son especialmente útiles pues no contienen compuestos acídicos migratorios o volátiles que puedan provocar el desvanecimiento de los colores. Las películas litográficas y las películas de rayos X preparadas depositando una o más capas de emulsión de gelatina halogenuro de plata sobre un soporte hidrófobo, que tiene ambas caras revestidas con las capas de copolímero descritas más arriba, presentan una buena estabilidad de dimensiones. En el caso de los papeles fotográficos, la o las capas de copolímero de tres componentes que puedan estar presentes en cada cara del papel imparten excelentes propiedades de impermeabilidad al agua y al mismo tiempo confieren una excelente adherencia con una capa de emulsión de gelatina halogenuro de plata. De

15  
20  
25



204920

esa manera se elimina la necesidad de una separada capa inferior de gelatina, lo que significa una economía en la fabricación.

5 Dado que el presente invento puede ser llevado a la práctica en realizaciones muy diferentes, sin con ello apartarse del espíritu y alcance del mismo, se deberá comprender que el invento está limitado sólo por el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

- O - N O T A - O -

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

15 1ª. - Mejoras introducidas en la preparación de elementos fotográficos que comprenden un soporte que tiene la forma de una hoja delgada que por lo menos en una de sus caras presenta una capa de un copolímero de tres componentes cuyo contenido de monómeros es de 35% a 94% de cloruro de vinilideno, 3,5% a 40% de éster acrílico, y 0,5 a 25% de ácido itacónico, y una capa coloidal impermeable  
20 al agua depositada sobre dicha capa de copolímero, conteniendo dicho elemento por lo menos una capa de halogenuro de plata sensible a la luz.



204920

2ª. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que la base de la película es transparente e hidrófoba.

5 3ª. - Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizadas por el hecho de que el éster acrílico del copolímero es un alquile éster de ácidos acrílico o metacrílico teniendo de 1 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo, acrílico nitrilo, metacrilonitrilo y cloruro de vinilo.

10 4ª. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizadas por el hecho de que dicha base está compuesta por un éster celulósico de ácido carboxílico.

15 5ª. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación 4, según las cuales, dicho éster es acetato de celulosa.

6ª. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que la base de la película comprende una hoja de papel.

20 7ª. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizadas por el hecho de que la base de la película es una hoja de papel revestida con barita.

8ª. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizadas por el hecho de que la base de la película es un hoja de cartulina.

25 9ª. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizadas por una capa de gelatina aplicada sobre dicha capa de copolímero y una capa de emulsión de



204920

5  
Gelatinó halogenuro de plata sobre dicha capa de gelatina.

10<sup>a</sup>. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizadas por el hecho de que el copolímero de tres componentes tiene un contenido de monómeros de 60% a 94% en peso de cloruro de vinilideno, 5% a 35% de acrilonitrilo y 1% a 5% de ácido itacónico.

11<sup>a</sup>. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizadas por el hecho de que incluye una base de película hidrófoba de éster celulósico de ácido carbo-  
10 xílico.

12<sup>a</sup>. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizadas por el hecho de incluir una base de película compuesta por un éster elevadamente polimérico de etileno glicol y ácido tereftálico, con una temperatura  
15 de fusión por encima de los 200°C.

13<sup>a</sup>. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizadas por una hoja de papel que tiene por lo menos en una cara una capa de un copolímero de tres  
20 componentes con un contenido de monómeros de 30% a 96% de cloruro de vinilideno, 3,5% a 40% de acrilonitrilo y 0,5% a 25% de ácido itacónico, todo en peso, habiendo uniformemente dispersado a través del copolímero un pigmento blanco finamente desmenuzado y una capa de emulsión de gelatinó halogenuro de plata sobre dicha capa de copolímero.

25  
14<sup>a</sup>. - Mejoras introducidas en la preparación de elementos fotográficos.

Tal y

-8



204920

como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintisiete hojas y la presente, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

-8 AGO. 1952

P. A.

de Elaburo  
*E. A. Elaburo*