

PATENTE DE INVENCION

Le. A.2790-Span. 1



227816

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

" Perfeccionamientos en material fotográfico "

=====

SOLICITANTES: A G F A, Aktiengesellschaft, entidad alemana, domiciliada en LEVERKUSEN-BAYERWERK, Alemania.

=====

Se han recomendado diferentes materiales plásticos como capas de soporte para los materiales fotográficos, pero solamente algunos de ellos han resultado satisfactorios, ya que a los soportes para la capa fotográfica se

5. les exige condiciones relativamente taxativas, por ejemplo en cuanto a sus propiedades mecánicas. Incluso la conocida sustitución de la nitrocelulosa fácilmente inflamable, por la acetilcelulosa ininflamable, ha de aceptarse contando con determinados inconvenientes, el
10. más grave de los cuales es la sensibilidad apreciablemente



mayor de la acetilcelulosa para el agua, y la inferioridad de propiedades mecánicas. El primer inconveniente resulta especialmente acusado en los tipos de películas en los que es necesario conceder valor a la estabilidad máxima de las dimensiones (exactitud de tamaño), o sea, especialmente con películas que se utilizan para la reproducción.

15. A pesar de las grandes mejoras, con respecto a las propiedades mecánicas, que pueden conseguirse con la acetilcelulosa, no se ha alcanzado jamás, todavía, las cualidades de las películas de nitrocelulosa, siendo esto especialmente apreciable en cuanto a la vida eficaz más corta de las películas cinematográficas positivas.

20. Con anterioridad se ha intentado ya hacer que la gran cantidad de perfeccionamientos en los plásticos nuevos pudieran aplicarse a su empleo en los soportes de películas fotográficas. En especial, existen dos tipos de plásticos en los que se han conseguido algunas mejoras a este respecto. Por ejemplo, como soporte que conserva sus dimensiones, se han empleado copolímeros de cloruro de polivinilo con otros componentes, tales como los ésteres de ácido meléico; estos copolímeros se conocen por distintos nombres. Estos plásticos no pueden aplicarse a películas de elevados valores mecánicos. Los inconvenientes principales de estas hojas son el poderse producir solamente con grandes dificultades en grandes rollos o bobinas, de calidad uniforme, con una superficie altamente lustrosa, y el poderse dotar muy difícilmente con una capa adhesiva que garantice una trabazón suficiente de la capa sensible a la luz.

25. 30. 35. 40. Se dá especialmente este caso, porque las hojas

227816



que "per se" se ablandan o reblandecen ya alrededor de los 80°, absorben los disolventes cuando se aplican las capas de trabazón, y estos disolventes reducen más aún el punto de reblandecimiento, de modo que únicamente con dificultades muy grandes es posible secar las hojas en grado suficiente siendo esto un requisito previo si las dimensiones se han de conservar de modo satisfactorio.

45.

Otro plástico adecuado como película de soporte a causa de sus propiedades mecánicas y, también, de sus propiedades de repulsión del agua, es el poliéster de ácido tereftálico y glicol. Las excelentes propiedades de esta hoja, se contrarrestan sin embargo, por elevadas dificultades en la fabricación, producidas especialmente por la elevada viscosidad del producto fundido, y la gran tendencia de este plástico a cristalizar. Igual que todas las películas que no se fabrican por el procedimiento de fundición, este material tiene además los defectos de espesor no-uniforme, superficie más o menos mate o desigual, y una limpieza incompleta, factor de gran importancia en las películas fotográficas.

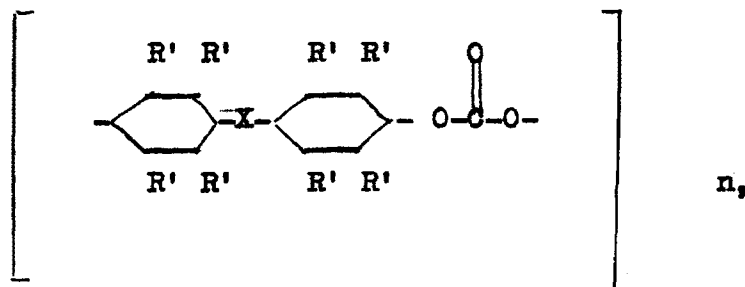
50.

55.

60.

Se ha comprobado que las hojas de policarbonatos, sobre la base de di-monohidroxi-arilen-alkanos son excelentemente adecuados como soportes para las capas de materiales fotográficos, del tipo citado. Estos policarbonatos, corresponden a la fórmula general:

65.



227816



en la que X se elige del grupo constituido por - C -
y $\begin{matrix} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{Z} \end{matrix}$, eligiéndose cada R del grupo formado $\begin{matrix} \text{R} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{R}' \\ | \\ \text{R}' \\ | \\ \text{R}' \end{matrix}$
por hidrógeno, residuos de hidrocarburos

70.

alifáticos monovalentes, no-ramificados y ramificados, de hasta 10 átomos de carbono, residuos cicloalifáticos monovalentes, residuos de hidrocarburos aralifáticos

75.

monovalentes, con hasta 4 átomos de carbono como cadenas laterales, el residuo fenilo y furilo; Z representa los átomos de carbono e hidrógeno que completan el anillo cicloalifático; cada R' representa un miembro del grupo constituido por hidrógeno, residuo de hidrocarburos

80.

alifáticos ramificados y no-ramificados, monovalentes, de hasta 5 átomos de carbono, y residuos monovalentes de hidrocarburos cicloalifáticos y aromáticos, y n representa un número superior a 20, especialmente mayor que 50.

85.

Los policarbonatos preferidos son aquellos en que R' son átomos de hidrógeno y R son residuos de hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, de la clase antes indicada, pudiendo ser las dos R miembros iguales o distintos del grupo antes citado, por ejemplo un residuo de hidrocarburo alifático o cicloalifático.

90.

Como ejemplos de policarbonatos de acuerdo con este invento pueden citarse los de la fórmula anterior en la que ambas R y todas las R' son átomos de hidrógeno y en los que una R es un átomo de hidrógeno y la otra R es el residuo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, amilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, 1-metil-1-butenilo, 1-etil-1-pentenilo, ciclopentilo, ciclohexilo, bencilo, 4-metil-, etil-, propil-, isopropil-, y butil-fenileno, fenilo y furilo, y todas las R' son

95.



100. átomos de hidrógeno; en los que cada R es el mismo elemento o un elemento distinto de los residuos antes citados, y todas las R' son átomos de hidrógeno; en los que X es $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ | \\ \text{Z} \end{array}$, representando Z los átomos de carbono e hidrógeno que completan el anillo del ciclopentano o del

105. ciclohexano y R' es hidrógeno; y aquellos en que cada R representa un átomo de hidrógeno del mismo elemento o de elementos distintos de los grupos antes mencionados, y cada R' representa un miembro del grupo constituido por metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, butilo terciario, isobutilo, amilo terciario, ciclopentilo, ciclohexilo y fenilo, siendo hidrógeno la R' restante.

110.

Pueden citarse como ejemplos típicos de estos policarbonatos el poli-(2,2-(4,4'-dihidroxi-difenileno)-propano-carbonato), poli-(2,2-(4,4'-dihidroxi-difenileno)-butano-carbonato), poli-(2,2-(4,4'-dihidroxi-difenileno)-pentano-carbonato), poli-1,1-(4,4'-dihidroxi-difenileno)-ciclohexano-carbonato) y la mezcla de poli-(2,2-(4,4'-dihidroxi-difenileno)-propano- y (4,4'-dihidroxi-difenileno)-metano-carbonato).

115.

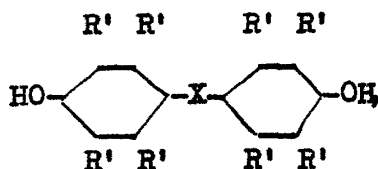
120.

Estos policarbonatos pueden prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar cantidades prácticamente equimoleculares de los di-monohidroxiarileno alkanos correspondientes con ésteres de ácidos bis-clorocarboxílicos de di-monohidroxiarileno alkanos, con fosgeno o con diésteres de ácido carbónico, por ejemplo de acuerdo con el procedimiento de la patente belga nº 532.543 y de la solicitud norteamericana nº 557.256 presentada en 4 de enero de 1956 a nombre de H.Schnell, L.Bottenbruch y H.Krimm. Los di-hidróxicompuestos en estos procedimientos son

125.



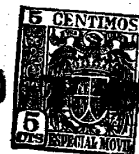
130. di-(monohidroxi-arilen)-alcanos de la fórmula general



en la que X y R' representan los mismos átomos o grupos que en la primera fórmula. Los dos radicales fenólicos pueden ser iguales o distintos.

Son di-(monohidroxi-arilen)-alcanos, adecuados, por ejemplo:

140. 4,4'-dihidroxi-difenilen-metano,
1,1-(4,4'-dihidroxi-difenilen)-etano,
1,1-(4,4'-dihidroxi-difenilen)-propano,
1,1-(4,4'-dihidroxi-difenilen)-butano,
1,1-(4,4'-dihidroxi-difenilen)-2-metil-propano,
1,1-(4,4'-dihidroxi-difenilen)-heptano,
145. 1,1-(4,4'-dihidroxi-difenilen)-1-fenil-metano,
(4,4'-dihidroxi-difenilen)-(4-metil-fenilen)-metano,
(4,4'-dihidroxi-difenilen)-(4-etil-fenilen)-metano,
(4,4'-dihidroxi-difenilen)-(4-isopropil-fenilen)-metano,
(4,4'-dihidroxi-difenilen)-(4-butil-fenilen)-metano,
150. (4,4'-dihidroxi-difenilen)-bencil-metano,
(4,4'-dihidroxi-difenilen)- α -fúril-metano,
2,2-(4,4'-dihidroxi-difenilen)-propano,
2,2-(4,4'-dihidroxi-difenilen)-butano,
2,2-(4,4'-dihidroxi-difenilen)-pentano, (punto de fusión:
149-150° C.)
155. 2,2-(4,4'-dihidroxi-difenilen)-4-metil-pentano,
2,2-(4,4'-dihidroxi-difenilen)-heptano (punto de fusión:
198-200° C., a
0,3 mm. de presión
de mercurio),



227816

- 160. 2,2-(4,4'-dihidroxi-difenilen)-~~octano~~ ²²⁷⁸¹⁶
 2,2-(4,4'-dihidroxi-difenilen)-nonano (punto de fusión: 68° C.)
 1,1-(4,4'-dihidroxi-difenilen)-1-fenil-etano,
 (4,4'-dihidroxi-difenilen)-1-(α -fúril)-etano,
 3,3-(4,4'-dihidroxi-difenilen)-pentano,
- 165. 4,4-(4,4'-dihidroxi-difenilen)-heptano,
 1,1-(4,4'-dihidroxi-difenilen)-ciclopentano,
 1,1-(4,4'-dihidroxi-difenilen)-ciclohexano,
 2,2-(4,4'-dihidroxi-difenilen)-decahidronaftaleno (punto de fusión: 181° C.)
 2,2-(4,4'-dihidroxi-3,3'-diciclohexil-difenilen)-propano
 (punto de fusión: 144-146° C.)
- 170. 2,2-(4,4'-dihidroxi-3-metil-difenilen)-propano
 (punto de fusión: 114° C.),
 2,2-(4,4'-dihidroxi-3-isopropil-difenilen)-butano,
 1,1-(4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetil-difenilen)-ciclohexano,
 2,2-(4,4'-dihidroxi-3,3'-dibutil-difenilen)-propano,
 2,2-(4,4'-dihidroxi-3,3'-difenil-difenilen)-propano,
- 175. 2,2-(4,4'-dihidroxi-2,2'-dimetil-difenilen)-propano,
 1,1-(4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetil-6,6'-dibutil-difenilen)-
 butano,
 1,1-(4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetil-6,6'-dibutil-difenilen-
 terc.)-etano,
 1,1-(4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetil-6,6'-dibutil-difenilen-
 terc.)-propano,
 1,1-(4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetil-6,6'-dibutil-difenilen-
 terc.)-butano
- 180. 1,1-(4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetil-6,6'-dibutil-difenilen-
 terc.)-isobutano
 1,1-(4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetil-6,6'-di-butil-difenilen-
 terc.)-heptano,
 1,1-(4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetil-6,6'-dibutil-difenilen-
 terc.)-1-fenil-metano,
 1,1-(4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetil-6,6'-dibutil-difenilen-
 terc.)-2-metil-2-
 pentano,
 1,1-(4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetil-6,6'-dibutil-difenilen-
 terc.)-2-etil-2-
 hexano, y
- 185. 1,1-(4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetil-6,6'-di-amil-difenilen-
 terc.)butano.

Para la formación de los policarbonatos, es



190. tambien posible emplear mezclas de varios di-mono-hidroxiarilen alkanos, con otros di-hidroxi-compuestos, tales como, por ejemplo, di-hidroxi-compuestos alifáticos, cicloalifáticos, así como di-hidroxicompuestos aromáticos, distintos de los que anteriormente han sido mencionados.

195. Como ejemplos de los dihidroxi-compuestos de adición que pueden emplearse de acuerdo con este invento, pueden citarse los siguientes:

200. Dihidroxicompuestos alifáticos tales como: glicol etilénico, glicol dietilénico, glicol trietilénico, glicol polietilénico, tioglicol, ditiodiglicol etilénico, di- y poliglicoles obtenidos de propilenóxido-1,2- o-, m-, ó p-xilileno glicol, propanodiol-1,3-, butanodiol-1,3, butanodiol-1,4 , 2-metilpropanodiol-1,3 , pentanodiol-1,5, 2-etilpropanodiol-1,3, hexanodiol-1,6, octanodiol-1,8, 1-etilhexanodiol-1,3, y decanodiol-1,10; dihidroxi-compuestos cicloalifáticos, tales como ciclohexanodiol-1,4
205. ciclo-hexanodiol-1,2, 2,2,-(4,4'-dihidroxi-diciclohexilen)-propano y 2,6-dihidroxi-decahidronaftaleno y dihidroxi-compuestos aromáticos tales como hidroquinona, resorcinol, pirocatecol, 4,4'-dihidroxi-difenilo, 2,2'-dihidroxi-difenilo,
210. 1,4-dihidroxi-naftaleno, 1,6-dihidroxi-naftaleno, 2,6-dihidroxi-naftaleno, 1,2-dihidroxi-naftaleno, 1-5-dihidroxi-naftaleno, dihidroxiantraceno, 2,2'-dihidroxi-naftil-1,1' y o-, m-, p-hidroxi-bencil alcohol. Estos policarbonatos mezclados pueden prepararse del mismo modo que los policarbonatos sencillos, o sea pueden hacerse reaccionar mezclas de los di-mono-hidroxiarilen alkanos antes citados con otros dihidroxi-compuestos del tipo mencionado, con derivados del ácido carbónico elegidos de los grupos constituidos por diésteres carbó-

215.



227816

nicos, especialmente diarilésteres, fosgeno y ésteres de dihidroxi-compuestos de ácido bis-clorocarbónico.

220.

Así, las mezclas de los dihidroxi-compuestos, pueden re-esterificarse con di-ésteres de ácido carbónico, por ejemplo con el carbonato dimetílico, dietílico, di-propílico, dibutílico, diamílico, dioctílico, diciclohexílico y, especialmente, con el difenílico y di- o-,

225.

m-, ó p-tolufílico, o con ésteres mezclados, por ejemplo con el carbonato metil-etílico, metil-propílico, etil-propílico, metil-ciclohexílico, etil-ciclohexílico, propil-ciclohexílico, metil-fenílico, etil-fenílico,

230.

propil-fenílico, etil- o-, m-, ó p-toluilico y ciclohexilfenílico, especialmente a temperaturas elevadas de 50 a 330° C. aproximadamente y sobre todo desde unos 120 a 290° C., aproximadamente, y sometidos a presión reducida, por ejemplo hasta 0,1 mm. de mercurio.

235.

Reesterificando los mencionados diésteres de ácido carbónico, se separan los alcoholes alcohólicos o cicloalcohólicos, o los fenoles correspondientes.

El procedimiento de reesterificación ha de realizarse en una atmósfera sin oxígeno. Se prefiere hacer pasar a través del material fundido un gas inerte tal como hidrógeno, nitrógeno o dióxido de carbono.

240.

La reesterificación puede activarse por catalizadores reesterificadores, tal como bases inorgánicas, por ejemplo sosa cáustica e hidróxido potásico, bases orgánicas de punto de ebullición elevado, tal como la acridina, los hidruros metálicos tales como los de litio y calcio, metales alcalinos o alcalino-térreos, tales como sodio, potasio, magnesio y calcio; óxidos metálicos, tales como el óxido

245.



227816

- de cinc, el óxido de aluminio, el óxido de plomo, el
250. trióxido de antimonio, el óxido de cerio, y el óxido de boro; ácidos tales como el ácido fosfórico y el ácido para-tolueno-sulfónico; y sales tales como el benzoato sódico, el acetato cálcico y el fosfato de boro, y los alcoholatos y los fenolatos.
255. Los policarbonatos pueden obtenerse tambien introduciendo fosgeno en soluciones de mezclas de los hidroxicompuestos antes citados en bases orgánicas, tales como la dimetilánilina, dietilánilina, trimetilamina y piridina, o en disolventes orgánicos indiferentes, tales
260. como petróleo, ligroina, ciclohexano, metil-ciclohexano, benceno, tolueno, xileno, cloroformo, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, dicloroetano, acetato de metilo, y acetato de etilo, con adición de un agente de fijación del ácido, por ejemplo aminas terciarias.
265. Un procedimiento especialmente adecuado para preparar policarbonatos, consiste en introducir fosgeno en la solución o suspensión acuosa de sales de metales alcalinos o alcalino-térreos, tales como sales de litio, sodio, potasio y calcio de los dihidroxicompuestos, con
270. preferencia en presencia de un exceso de una base, tal como hidróxido ^{o carbonato} de litio, sodio, potasio y calcio. El policarbonato precipita de la solución acuosa.
275. La conversión en la solución acuosa se favorece por la adición de disolventes de reacción inertes de la clase antes citada, susceptibles de disolver el fosgeno y, eventualmente, el policarbonato producido.
- El fosgeno puede emplearse en cantidad equivalente; sin embargo, generalmente, se prefiere emplear un exceso



280. del mismo. Las temperaturas adecuadas son de 0° C. a 100° C. aproximadamente.

Finalmente, es también posible hacer reaccionar bis-clorocarbonatos de di-monohidroxiarilen alkanos, opcionalmente mezclados con algunos de los demás dihidroxi-compuestos antes citados, con los antes mencionados dihidroxi-compuestos, opcionalmente también con mezclas de esos dihidroxi-compuestos y con di-monohidroxiarilen alkanos. La condensación prosigue adecuadamente en presencia de disolventes inertes y de materiales de fijación del ácido, por ejemplo aminas terciarias.

285.

290.

Al emplear fosgeno o ésteres del ácido bisclorocarbónico, como derivados del ácido carbónico para preparar policarbonatos de acuerdo con este invento, pueden también ser ventajosos los catalizadores. Estos, por

295.

ejemplo, sus bases orgánicas terciarias o cuaternarias, o sales de las mismas, tales como trimetilamina, trietilamina, dimetil-anilina, dietil-anilina, dimetil-ciclohexilamina y piridina, o por ejemplo los cloruros correspondientes y el hidróxido de tetrametilamonio, el cloruro de

300.

trietil-octadecilamonio, el fluoruro de trimetil-bencilamonio, el cloruro de trietil-bencilamonio, el cloruro de dimetildodecilamonio, el cloruro de dimetilbencilfenilamonio, el bromuro de trimetil-ciclohexilamonio, y el cloruro de N-metilpiridinio, en cantidades de 0,05 a 5% aproximadamente, en peso. Estos compuestos pueden añadirse a la mezcla de reacción antes o durante la reacción.

305.

Además, en algunos de estos casos se prefiere añadir agentes de superficie activa, tales como sales de metales alcalinos de ácidos grasos elevados, o de ácidos sulfónicos



10
227816

310. de hidrocarburos alifáticos o aromáticos elevados, y alcoholes o fenoles polioxietilados. Las cantidades elevadas de las bases cuaternarias de amonio antes citadas, actúan también como tales agentes de superficie activa.
- En la obtención de policarbonatos de acuerdo con
315. los distintos procedimientos, resulta también ventajoso el empleo de pequeñas cantidades de agentes de reducción, por ejemplo sulfuro sódico o potásico, sulfito, y ditionito, o fenol libre y para-butilfenol terciario.
- Añadiendo compuestos monofuncionales susceptibles
320. de reaccionar con el fosgeno o con los grupos extremos de los policarbonatos constituidos por el grupo de ésteres del ácido clorocarbónico y que terminan las cadenas, tales como los fenoles, por ejemplo, el fenol, el butilfenol terciario, el ciclohexilfenol y el 2,2-(4,4-hidroxifenileno-4'-metoxifenileno)-propano, ulterior anilina y metilanilina,
325. es posible regular el peso molecular de los policarbonatos en amplios límites. (A este respecto, comparar la solicitud con el título de "Procedimiento para la obtención de policarbonatos" presentada a nombre de H.Schnell,
330. L. Bottenbruch, H. Krimm y G.Fritz).
- Se obtienen policarbonatos adecuados, partiendo de 4,4'-dihidroxidifenil-metil-etil metano, o de 4,4'-dihidroxidifenil-dimetil metano, o de una mezcla de 95% de 4,4'-dihidroxidifenil-dimetil metano y 5% de 4,4'-dihidroxidifenil metano, o de 90% de 4,4'-dihidroxidifenil-dimetil metano y 10% de 4,4'-dihidroxidifenil-1,1-ciclohexano.
- 335.
- Las hojas obtenidas de los policarbonatos mencionados, se caracterizan por propiedades que las hacen adecuadas para todos los tipos de soportes de películas fotográficas. Su resistencia a la tensión, aun sin estirar,
- 340.

227816



345.

es prácticamente igual a la de una película de acetilcelulosa. La extensibilidad y resistencia al impacto son incluso apreciablemente superiores. Por tensión, es posible conseguir cargas de ruptura que, con buena extensibilidad y resistencia al impacto, se aproximan a las de los poliésteres

350.

de ácido tereftálico. Además, debe observarse especialmente que éstas buenas propiedades mecánicas se mantienen también en el estado no-estirado, incluso cuando se someten durante un tiempo relativamente largo a temperaturas de hasta 160° aproximadamente. Así, después de conservarse en el aire a 140° durante seis semanas, no se pudo todavía descubrir ningún descenso en las propiedades mecánicas.

355.

Otra importante característica es la excelente estabilidad con respecto a la acción de la luz, incluso la radiación ultravioleta, así como para el aire y la humedad. La absorción de agua es extraordinariamente reducida (0,5% e inferior) de modo que las películas conservan su tamaño especialmente bien aun en estado húmedo.

360.

Dado que los policarbonatos a usar de acuerdo con este invento, se disuelven bien, además en una serie de disolventes tales como los hidrocarburos alifáticos clorados y aromáticos, (por ejemplo benceno, xileno, tolueno, cloruro de metileno, ésteres tales como alcoholacetatos, ketonas, tales como acetona, o en mezclas de estos disolventes), las hojas pueden fabricarse por el procedimiento

365.

convencional de fundición en una máquina de correa o tambor, obteniéndose por completo las ventajas de este método, a saber la producción de un espesor uniforme y de una claridad óptica en la transmisión y en la superficie.

370.

La materia prima completamente seca puede disolverse



- en una vasija provista de un mecanismo agitador, con preferencia de velocidad elevada, por ejemplo en algun disolvente de baja temperatura de ebullición, tal como cloruro de metileno, hasta una solución de, aproximadamente, 50,000 cp. Es tambien posible añadir pequeñas cantidades de disolventes de punto de ebullición elevado (tales como cloroformo, acetato de propilo y acetato de butilo) que no han de ser necesariamente buenos disolventes para el plástico. Es tambien recomendable la adición de pequeñas cantidades de plastificantes, tales como el fosfato de tricresilo, de acuerdo con la calidad que se precise. Después de eliminar el aire, la solución se vierte en una máquina de fundir de acuerdo con el espesor necesario y, tambien con la velocidad acostumbrada para las hojas de acetilcelulosa. Si es necesario, los poliésteres a emplear de acuerdo con este invento, pueden tambien prepararse en forma de películas, desde el material fundido, de un modo conocido en esencia. Desde luego, a las soluciones o fusiones de los policarbonatos pueden añadirseles colorantes o pigmentos antes de su moldeo.
- 375.
- 380.
- 385.
- 390.

Antes de aplicar las capas fotosensitivas, especialmente las capas de emulsión de haluro de plata o las capas de auxiliares fotográficos, a la capa de soporte, ésta se dota generalmente de capas adecuadas para la fijación o trabazón, que pueden prepararse de distintos modos.

- 395.
- 400.
- Por ejemplo, antes de la aplicación de las capas de coloides hidrófilos a los soportes de las mismas, éstos pueden tratarse con una solución adhesiva que contenga un acetal mezclado de alcohol polivinílico y



aldehydos, con grupos acuo-solubilizadores y aldehydos sin grupos de esta naturaleza; siendo dicho acetal mezclado soluble en disolventes orgánicos, y susceptible de hincharse o dilatarse en alto grado en agua, solo o en combinación con otras capas intermedias.

405.

Con esta capa de resina sintética, las películas antes citadas pueden prepararse sin capa adicional intermedia. El empleo de una capa intermedia, puede ser conveniente en algunos casos para obtener un buen efecto de fijación. Para la preparación de estas capas intermedias, han dado buenos resultados los copolímeros de cloruro de vinilo, por ejemplo copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo.

410.

Los acetales mezclados que se ha visto daban buenos resultados, se preparan por un método corriente para la obtención de los mismos, por ejemplo calentando los componentes durante varias horas, en solución metanólica, con ácido sulfúrico como catalizador. Son ejemplos de aldehydos con grupos solubilizadores en agua, los aldehydos aromáticos en cuyo núcleo aromático existen grupos de

415.

sustitución ácido sulfónico, carboxilo o hidroxilo, tales como la sal sódica del ácido benzaldehído-2-sulfónico, la sal sódica del ácido benzaldehído-2,4-disulfónico, y el p-hidroxilo-benzaldehído; constituyen ejemplos de aldehydos sin grupos solubilizadores en agua, los aldehydos aralifáticos y aromáticos, tal como el benzaldehído, el aldehído toluílico, el para-cloro-benzaldehído, y el ácido aldehído hidro-cinámico.

420.

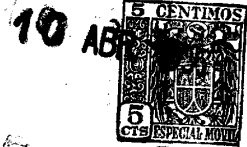
Para el efecto de fijación que ha de producirse, es de importancia decisiva que los dos componentes hidrófilo

425.

430.



- e hidrófugo, se usen conjuntamente. El grado de acetalización, puede variar entre amplios límites, pero los mejores resultados se obtienen con productos en los que estén acetalizados del 50 al 65% de todos los grupos hidroxilo del alcohol polivinílico. La relación más favorable entre los aldehídos con grupos de solubilización en agua, y los que carecen de estos grupos, depende, naturalmente, de la naturaleza de los aldehídos. Sin embargo, se ha comprobado que, generalmente, un exceso molar de aldehído sin grupos de solubilización en agua, resulta adecuado para producir un grado suficiente de solubilidad en disolventes orgánicos.
- 435.
- 440.
- Para obtener la solución inicial, los acetales mezclados se disuelven con preferencia en una proporción de 0,75 a 1,25% en una mezcla de metanol y uno o más disolventes orgánicos distintos, tales como acetona, tetrahidrofurano o dioxano. Para mejorar el efecto de fijación, se recomienda añadir una pequeña proporción de un copolímero parcialmente saponificado de cloruro de vinilo y de un éter orgánico de vinilo, tal como acetato vinílico, propionato vinílico, hitorato vinílico, o un ácido orgánico carboxílico α - β -etilénicamente no-saturado, tal como un copolímero parcialmente saponificado de cloruro y acetato de vinilo. Estos copolímeros parcialmente saponificados, se preparan por métodos conocidos, mediante la saponificación en solución metanólica, con ácido sulfúrico como catalizador; solamente se saponifican parcialmente los grupos éster orgánico.
- 445.
- 450.
- 455.
- 460.



preferencia, empleando uno de los métodos convencionales de sumersión o bañado.

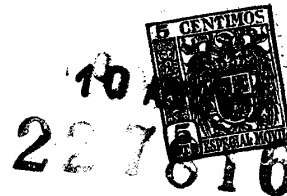
465. Además, el soporte de las capas puede dotarse tambien de una capa intermedia adhesiva de copolímeros de cloruro de polivinilo y nitrocelulosa o ésteres orgánicos de celulosa, colocándose una delgada capa adicional intermedia de ésteres de celulosa encima de la misma y sobre ésta una delgada capa que contenga gelatina, como tercera capa.
470. El copolímero de cloruro de vinilo de la primera capa es, con preferencia, un copolímero de, aproximadamente, 40 a 70 partes en peso de cloruro de vinilo, con unas 30 a 60 partes en peso de componentes copolimerizables, elegidos del grupo constituido por ésteres alifáticos inferiores de ácidos carboxílicos etilénicamente no-saturados, y ésteres vinílicos de ácidos grasos inferiores, tales como ésteres metílicos, etílicos, propílicos y butílicos de los ácidos acrílico, metacrílico, crotonico, maléico y además, acetato de vinilo, propionato de vinilo y butirato de vinilo.
475. Los ésteres orgánicos adecuados de celulosa, son, por ejemplo, ésteres mezclados de celulosa con ácido acético y ácidos grasos de 3-4 átomos de carbono, tales como el acetopropionato y el acetobutirato de celulosa. Para la producción de la primera capa, los ésteres de celulosa se aplican con preferencia en cantidades de hasta 30 a 70% en peso con respecto a la cantidad total de polímeros y ésteres de celulosa. (A este respecto comparar la solicitud pendiente nº 533.036 presentada en 7 de septiembre de 1955, a nombre de A.Ossenbrunner y J.Geiger).
480. Para el tratamiento inicial del soporte de las
- 485.
- 490.



127816

- capas, es tambien posible emplear una capa adhesiva constituida esencialmente por "ácido de gelatina", un copolímero parcialmente hidrolizado de 40 a 60 partes en peso de cloruro de vinilo y de 60 a 40 partes en peso de acetato de vinilo y
495. que con preferencia contenga de 45 a 70% en peso de cloruro de vinilo, 5 a 30% de hidróxido de vinilo en peso, y de 10 a 40% en peso de acetato de vinilo. La proporción de gelatina con respecto al copolímero puede variar entre amplios límites, aunque se prefieren proporciones de 2 a 3 partes en peso de
500. gelatina para 3 a 2 partes en peso de copolímero. Además , en las mencionadas capas adhesivas, pueden incorporarse agentes endurecedores para la gelatina, tales como formaldehído, glioxal etc. Los componentes antes citados se disuelven en los
505. disolventes orgánicos corrientes y las soluciones se aplican al soporte empleando uno de los métodos convencionales de sumersión o bañado.

- Otras capas adhesivas adecuadas, están constituidas por ejemplo por nitrocelulosa y una resina "epóxido" encima de las cuales se coloca otra segunda capa de
510. gelatina. Entre la capa de gelatina y resina epóxido, y la segunda capa de gelatina, puede aplicarse otra capa de nitrocelulosa. Las resinas epóxido preferidas son las que se obtienen por reacción de la epiclorhidrina, con los
515. di-monohidroxiarilen alkanos empleados para la fabricación de los policarbonatos de la película de sostén (comparar "Modern Plastics" 1.954, pág. 242 y siguientes) . En lugar de la resina epóxido, en la capa de base es tambien posible emplear un éster policarbonato de un di-monohidroxiarilen alcano, tambien mezclado con nitrocelulosa. Para la
520. aplicación de las capas intermedias, pueden usarse los



dispositivos corrientes de revestimiento.

EJEMPLO 1.-

525. Se disuelven 100 kg. de policarbonato de 4,4'-di-
hidroxifenil-dimetil metano en una mezcla de 600 kg. de
cloruro de metileno. La solución se filtra, se le extrae
el aire calentado a 50° C. y luego se vierte para formar una
película transparente de un espesor de 0,1 mm. Se aplican
tres capas a ambos lados de la película, en un aparato
adecuado de revestimiento, por el método de bañado o
530. enrollado o calandrado; dichas capas están constituidas
por las soluciones siguientes:
- 1ª capa -
- 20 g. de un copolímero que contenga 60% en
peso de cloruro de vinilo, y 40% en peso
de acetato de vinilo,
535. 3 g. de nitrocelulosa (contenido de nitrógeno 12,1%
300 cc. de cloroformo, y
700 cc. de acetato de etilo.
- 2ª capa -
540. 15 g. de nitrocelulosa,
250 cc. de acetato de butilo,
150 cc. de acetato de etilo, y
600 cc. de etanol.
- 3ª capa -
545. 10 g. de gelatina,
1,6 g. de ácido ftálico o salicílico,
0,7 g. de gliosal,
60 cc. de agua,
50 cc. de acetato de butilo, y
550. 890 cc. de metanol.

10 ABR



- 20 -

227816

Después de secar por completo, se obtiene una película transparente que se reviste con emulsión gelatinosa de haluro de plata, y si es preciso, también una capa antihalo. La adherencia de las capas, es suficiente, aun en los baños fotográficos.

555.

La alteración de longitud de la película a 20°C. y 60% r.F. es de 0,01 a 0,03% después de sumergirse en agua durante 16 horas. (La de una película de triacetato de celulosa es de 0,4 a 0,6%).

560.

EJEMPLO 2 -

Una película de 0,14 mm. de espesor y obtenida como se indica en el ejemplo 1, se trata por una de sus caras con la solución siguiente:

565.

1 g. de alcohol polivinílico acetal mezclado de alcohol polivinílico, benzaldehído y sal sódica de ácido benzilaldehído-2,4-disulfónico, empleado en la relación molar 3:1 ; grado de acetalización, 57,3%.

570.

20 cc. de metanol
10 cc de dimetil-formamida.
70 cc. de cloruro de metileno.

575.

0,3 g. de un producto de saponificación de un copolímero de cloruro y acetato de vinilo (1:1 en peso). Los productos de saponificación, contienen 65,7% en peso de cloruro de vinilo, 22,7% en peso de hidróxido de vinilo, y 11,6% en peso de acetato de vinilo.

580.

La segunda cara puede dotarse de una de las capas antiestáticas, corrientes para la película cinematográfica y, si es preciso, con un lubricante además. La película

10



227816

así obtenida, tiene las siguientes características mecánicas:

	Carga de rotura kg./cm ²	Elongación %	Resistencia al choque cm. kg./cc
585.	8,8	120	800
Película de acetilce- lulosa	9,0	35	350

590. Puede revestirse con una emulsión positiva de haluro de plata para cinematografía, cuyo agente de fijación sea la gelatina. La película tiene, en un proyector, el mismo resultado que una película de acetilcelulosa.

EJEMPLO 3 -

595. Se disuelven 100 kg. de policarbonato de 4,4'-dihidroxi-difenil-metil-etil-metano, en una mezcla de 550 cc. de cloruro de metileno y 20 kg. de acetato de butilo, con adición de 5 kg. de éster ftálico de dibutilo, y se vierte para formar una hoja con un espesor de 0,2 mm.

600. Esta hoja se estira hasta 1,8 veces su longitud a 80° C., en una máquina tensora y luego transversalmente hasta 1,5 veces su anchura. La hoja se trata luego de acuerdo con el ejemplo 2.

605. La película, en la dirección longitudinal, tiene las siguientes características mecánicas:

Carga de rotura kg.	Elongación %	Resistencia al choque cm.kg./cc.
15	30	400

610. Después de revestirse con una emulsión positiva cinematográfica, el resultado de la película en un proyector



227816

aumenta en un 30% aproximadamente.

EJEMPLO 4 -

A ambos lados de una hoja se aplican, como en el ejemplo 1, dos capas constituidas por las soluciones siguientes:

615.

1ª capa :

4% de nitrocelulosa,

2% de resina epóxido (producto de reacción de epiclorhidrina y 4,4'-dihidroxi-difenildimetil metano que contenga 0,05 mol. de epóxido y 0,36 mol. de hidróxilo por 100 g. de resina. Son productos adecuados las resinas que se encuentran en el mercado con la marca "Epikote").

620.

94% de acetato de etilo.

625.

2ª capa :

2,3% de gelatina,

22,7% de ácido acético,

75,0% de alcohol metílico.

630.

A continuación se aplican por derrame la capa de gelatina y haluro de plata sensible a la luz, y una capa adecuada de refuerzo. En lugar de las capas gelatinosas de haluro de plata, pueden aplicarse también otras cuyo agente de fijación contiene o consiste en otros agentes de fijación corrientes, naturales o sintéticos, tales como alcohol polivinílico, acetato de polivinilo parcialmente hidrolizado, y polivinilpirrolidona. En lugar de halogenuros de plata, pueden usarse también otras sustancias sensibles a la luz tales como diazo-compuestos.

635.

640.

De acuerdo con este ejemplo, se obtiene también una película de excelente exactitud de dimensiones, con



buena fijación de las capas.

EJEMPLO 5 -

A las dos caras de una hoja, como en el ejemplo 1, se aplican tres capas de las soluciones siguientes:

645.

1ª capa:

2% de nitrocelulosa.

2% de resina epóxido (como se indica en el Ejemplo 4).

96% de acetato de etilo.

650.

2ª capa :

2% de nitrocelulosa,

68% de acetato de etilo,

30% de alcohol metílico.

3ª capa :

655.

2,3% de gelatina,

22,7% de ácido acético,

75,0% de alcohol metílico.

La película obtenida después de aplicar las capas fotográficas necesarias, corresponde, en cuanto a sus propiedades, a la obtenida de acuerdo con el ejemplo 1.

660.

EJEMPLO 6 -

A ambas caras de una hoja de acuerdo con el ejemplo 1, se aplican tres capas de las soluciones siguientes:

665.

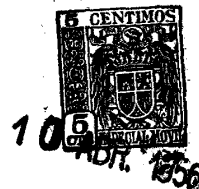
1ª capa :

2% de éster de ácido policarbónico , de 2,2-(4,4'-dihidroxidifenilo)-pentano (valor K. 45),

2% de nitrocelulosa

670.

96% de acetato de etilo.



2ª capa :

2% de nitrocelulosa,
68% de acetato de etilo,
30% de alcohol metílico.

227-16

675.

3ª capa:

2,3% de gelatina,
22,7% de ácido acético,
75,0% de alcohol metílico.

680.

Tambien en este caso, después de la aplicación de las capas fotográficas necesarias, se obtiene una película con buena trabazón de las capas y excelente conservación de las dimensiones.

EJEMPLO 7 -

685.

Una película obtenida por el procedimiento del ejemplo 1 se trata con la siguiente solución auxiliar:

9 g. de gelatina
19 cc. de etilencloridrina,
30 cc. de anhídrido de ácido ftálico (solución metanólica al 10%),

690.

100 cc. de acetona.
75 cc. de solución de glioxal al 1%,
450 cc. de cloruro de metileno,
150 cc. de metanol,
100 cc. de tetracloroetano,

695.

75 cc. de una solución acetónica al 10% de un copolímero de 1 parte en peso de cloruro de vinilo y 1 parte en peso de acetato de vinilo, que se saponifica a un producto de la composición siguiente:

700.

65,7 partes en peso de cloruro de vinilo reaccio-

7816



nado, 22,7% de hidróxido de vinilo, reaccionado y 11,6% en peso de acetato de vinilo. Sobre esta película previamente tratada, se coloca la emulsión corriente y gelatinosa de haluro de plata para fotografía.

705.

En el dibujo, la fig. 1 es un corte parcial de un material fotográfico constituido por un soporte 1 de policarbonato, una capa intermedia 2 dispuesta sobre el soporte y una capa de emulsión gelatinosa 3 de haluro de plata, distribuida sobre la mencionada capa intermedia.

710.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, y la manera de realizarlo en la práctica, se hace constar nuevamente que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de variaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, con fecha 14 de abril de 1955, nº A 22.482 IVa/57

715.

b, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del mismo y por lo que se solicita

720.

Patente de invención, por 20 años en España: "PERFECCIONAMIENTOS EN MATERIAL FOTOGRAFICO"; caracterizándose por lo siguiente.

725.

1º.- Perfeccionamientos en material fotográfico, caracterizándose porque éste está constituido por un soporte y una capa sensible a la luz, dispuesta sobre aquel y el mencionado soporte está formado por un policarbonato de di-monohidroxiarilen alkanos.

730.

2º.- Perfeccionamientos en material fotográfico caracterizándose porque éste está constituido por un

227816



un soporte de/policarbonato de di-monohidroxiarilen alkanos, una capa intermedia o auxiliar sobre dicho soporte y una capa fotosensible distribuida sobre la intermedia.

735.

3^a.- Perfeccionamientos, segun lo especificado en la reivindicación 2^a, caracterizados porque la capa intermedia contiene como agente de fijación, un acetal mezclado de alcohol polivinílico y aldehidos orgánicos con grupos de solubilización en agua, y aldehidos orgánicos sin grupos de solubilización en agua.

740.

4^a.- Perfeccionamientos, segun lo especificado en la reivindicación 2^a, caracterizados porque la capa intermedia contiene como agente de fijación una mezcla de gelatina y un copolímero parcialmente hidrolizado de cloruro y de acetato de vinilo.

745.

5^a.- Perfeccionamientos, segun lo especificado en la reivindicación 2^a, caracterizados porque la capa intermedia contiene como agentes de fijación una mezcla de nitrocelulosa y un policarbonato de di-monohidroxiaril alkanos.

750.

6^a.- Perfeccionamientos, segun lo especificado en la reivindicación 2^a, caracterizándose porque la capa intermedia contiene como agentes de fijación una mezcla de nitrocelulosa y una resina epóxido.

755.

7^a.- Perfeccionamientos, segun lo especificado en la reivindicación 2^a, caracterizándose porque la capa intermedia está constituida por una capa de un copolímero de cloruro de polivinilo y un éster de celulosa; y tienen otra capa dispuesta encima de la anterior y formada esencialmente por ésteres de celulosa, y otra

760.

capa dispuesta sobre la segunda y que contiene gelatina.

227816



82.- Perfeccionamientos en material fotográfico; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, e ilustrado en el adjunto dibujo.

Esta memoria consta de veintisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 ABR 1956

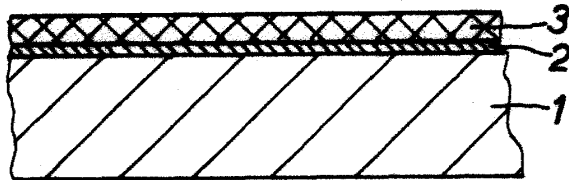
A G F A, Aktiengesellschaft.

J. GÓMEZ ARBO Y MODET

ESCALA VARIABLE.



227816



Madrid, 10 ABR 1956

J. GONZALEZ MARTINEZ Y CAJALAN
S. A.