

AÑO 1959

Expediente núm.



**248774**

# REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

## CERTIFICADO DE ADICION

### MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

un **CERTIFICADO DE ADICION** en España,

a favor de **MONTECATINI, Società Generale per**

**l'Industria Mineraria e Chimica**, de nacionalidad

italiana domiciliado en **Milán (Italia)**,

calle de **F. Turati** núm. **18**

por:

«**MEJORAS**», en el objeto de la patente principal núm. **236.921**».

que fué concedida en **15 de Enero** de **1958**, por

«**PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES SOPORTE**

**PARA PELICULA FOTOGRAFICA**».

Nº **691**

Agente Sr



C E R T I F I C A D O  
D E  
A D I C I Ó N

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N° 236.921",  
por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE MATERIALES SOPORTE PA-  
RA PELÍCULA FOTOGRÁFICA", a favor de la firma italiana MONTE-  
CATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica,  
residente en MILÁN (Italia), via Filippo Turati No. 18.

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

La presente invención se refiere a películas fotográ-  
ficas que comprenden un soporte de resina sintética al que es-  
tá unida la capa fotosensible por medio de una o más capas  
adhesivas intermedias, a lo menos una de las cuales está he-  
cha de polipropileno amorfo y de baja molecularidad.

5.

En la patente principal española No. 236.921 a nombre  
de la solicitante se ha descrito una película fotográfica de  
esta clase.

10.

Es sabido que durante muchos años los soportes de pelí-  
culas fotográficas han sido preparados casi exclusivamente de



derivados celulósicos; no obstante, estos soportes tienen una pobre resistencia al agua, baja flexibilidad y tenacidad, y por tanto se ha intentado recientemente substituirlos ventajosamente con soportes de resinas sintéticas tales como cloruro de polivinilo, tereftalato de polietileno, polietileno, etc.

5.

El problema así resuelto de modo bastante satisfactorio desde ciertos puntos de vista, no ha encontrado hasta ahora una solución completamente satisfactoria en cuanto a la posibilidad de adherir establemente la emulsión fotográfica a los soportes mencionados anteriormente.

10.

El tipo de película fotográfica de acuerdo con la patente principal ha solventado el problema precedente ya que el adhesivo a base de polipropileno amorfo y de bajo peso molecular resulta particularmente eficaz para unir la capa fotosensible a la película base que tiene altas características mecánicas, tales como una película base de propileno cristalino u otro material adecuado.

15.

Además, en la mencionada patente principal también se ha divulgado la posibilidad de emplear polipropileno amorfo en mezcla con otros polímeros, por ejemplo polivinilpirrolidona.

20.

El objeto de la presente invención es, ahora, en particular, mejorar ulteriormente el poder adherente del polipropileno amorfo a fin de llevarlo a un óptimo mucho más elevado que el previsto en la patente principal.

25.

Este notable aumento en el poder adhesivo del polipropileno amorfo es obtenido adoptando dos medidas separadas o combinadas: de acuerdo con la primera medida, el polipropileno amorfo es mezclado con polímeros de diferentes tipos, tales como por ejemplo poliestireno, copolímeros de estireno-anhídrido maleico, polialkileniminas (preferiblemente polietilenimina) y poliamidas,

30.



las cuales resultan ser particularmente eficaces para exaltar el poder adherente del polipropileno amorfo y de bajo peso molecular.

- De acuerdo con la segunda medida, la capa de polipropileno amorfo, en mezcla o no con los polímeros que aumentan el poder adhesivo, es sometido a una transformación química de modo que se introduce nuevos grupos reactivos sulfónicos, de cloro o clorosulfónicos directamente en la molécula de polímero, cuyo hecho aumenta ulteriormente el poder adhesivo del polipropileno amorfo sólo o en mezcla con polímeros de adición o copolímeros. El porcentaje de azufre en el polipropileno amorfo sulfurado o clorosulfurado puede variar entre 0.5% mientras que se puede introducir hasta un 10% de cloro por cloración o sulfocloración. Con respecto a esta segunda operación, a fin de exaltar el poder adhesivo del polipropileno amorfo, es de notar que en otra solicitud de patente de la demandante se describe un método que tiene por finalidad el facilitar la unión de la capa de gelatina fotosensible directamente sobre el soporte de polipropileno cristalino, mediante una transformación química previa del polipropileno cristalino, obtenida introduciendo nuevos grupos sulfónicos, de cloro o clorosulfónicos en la molécula de polímero.

- Esta transformación, no obstante, de acuerdo con la otra solicitud de patente de la demandante es proporcionada únicamente para el soporte de polipropileno cristalino y debe ser llevada a cabo cuidadosamente ya que una permanencia prolongada de la película soporte en la solución sulfonadora podría degradar las excelentes características mecánicas del polipropileno cristalino si la transformación se extendiera a todo el espesor de la película.



De acuerdo con la presente invención, por el contrario, se ha encontrado que es conveniente llevar a cabo la transformación química por sulfonación directamente sobre la capa de polipropileno amorfo solo o en mezcla con otros polímeros o copolímeros que pueden exaltar el poder de adherencia del polipropileno amorfo.

En la patente principal se ha descrito un nuevo tipo de película fotográfica que resuelve el problema precedente y comprende un soporte, preferiblemente de polipropileno cristalino, y un adhesivo a base de polipropileno amorfo de bajo peso molecular; este adhesivo resulta muy eficaz no sólo para unir la capa fotosensible a la película de polipropileno sino también a una película base de cualquier otro material sintético adecuado.

La modificación del polipropileno amorfo de acuerdo con la presente invención puede ser llevada a cabo en la práctica por varios métodos.

Un método simple, que constituye un objeto de la presente invención, consiste en preparar una solución de polipropileno amorfo en un disolvente adecuado (por ejemplo cloroformo, dicloroetano o tricloroetileno) y añadiendo el polímero modificador o el agente sulfonador o clorosulfonador a esta solución. Luego el mezclado es terminado o bien la reacción de sulfonación es completada, la película soporte de polipropileno cristalino es pasada a través de la solución a una velocidad regulada adecuadamente a fin de que se adhiera a la superficie de la película una capa adhesiva del espesor deseado.

La película así preparada es hecha pasar entonces a través de un segundo baño consistente en una solución acuosa de gelatina y es sometida finalmente al secado.



De acuerdo con una alternativa, el polipropileno amorfo puede ser modificado por adición de un polímero seleccionado del grupo mencionado anteriormente, y sometiendo la mezcla así obtenida, posiblemente ya depositada sobre la película soporte, a sulfonación o sulfocloración, llevando así a un máximo la capacidad del polipropileno amorfo para fijar fuerte y duraderamente la capa fotosensible al soporte de resina sintética.

5.

Este último método resulta particularmente útil para las mezclas de polipropileno-poliestireno.

10.

Se ha encontrado que, cuando se recurre a la sulfonación del polipropileno, es conveniente producir una modificación ulterior del producto por enlace transversal mediante amminación.

15.

En este caso, se introduce en el proceso descrito anteriormente una nueva fase, haciendo pasar la película soporte que lleva el polipropileno amorfo clorado o sulfoclorado, a través de un baño consistente en una solución de amina o diamina en un disolvente adecuado, por ejemplo dioxano; o bien el polipropileno amorfo sulfonado y aminado es preparado independientemente,

20.

es disuelto en uno de los disolventes mencionados antes (cloroformo, dicloroetileno, etc.) y es depositado sobre la película soporte. Si se prefiere llevar a cabo el revestimiento de la película de polipropileno cristalino orientada y estabilizada únicamente sobre una cara, en lugar de las dos, la marcha de la película debe ser regulada de modo que la misma no pase a través de los varios baños sino que solamente roza su superficie. En este caso, no obstante, el procedimiento es simplificado si se emplea otros métodos de revestimiento, por ejemplo

25.

recubrimiento por rociado, revestimiento partiendo de nervios

30.



adhesivos y gruesos, el revestimiento por caída desde una tolva provista de rasqueta, etc.

5. En todo caso, las soluciones de adhesivo empleadas de acuerdo con la invención contienen 0.1 a 25% en peso de polipropileno amorfo solo, mientras que la cantidad de polímero con que éste puede ser mezclado es regulada a fin de obtener una proporción comprendida entre 5 y 15% en la capa terminada, esto es, después de la evaporación del disolvente.

10. El agente sulfonador, clorador o sulfoclorador es seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en ácido sulfúrico concentrado, oleum, ácido clorosulfónico, cloruro de sulfurilo y similares.

15. Tal como se ha descrito ya en la mencionada patente principal, la capa adhesiva interpuesta entre el soporte y la gelatina fotosensible puede ser más de una y no es necesario que todas ellas consistan en polipropileno amorfo. No obstante, en el caso de la presente invención, aunque tal alternativa queda comprendida dentro del alcance del invento, tiene un valor práctico mínimo ya que el poder adhesivo aumentado del polipropileno modificado hace inútil el uso de capas adicionales.

20. El espesor total del revestimiento está comprendido dentro de la gama de 1.25 a 25 micras, preferiblemente de entre 2.5 y 5 micras.

25. La capa fotosensible, finalmente, comprende una dispersión usual de sales de plata en gelatina y también puede contener composiciones adecuadas para obtener fotografías en color.

30. Los ejemplos siguientes y no limitativos sirven para ilustrar mejor las características de la nueva película fotográfica descrita por nosotros y los detalles operativos del procedimiento empleado para producir la misma.



E J E M P L O 1.

10 partes en peso de polipropileno amorfo que tiene una viscosidad intrínseca de 0.38 son disueltas en 100 partes de tricloroetileno; se añade 2 partes de ácido clorosulfónico a la solución; luego la mezcla es calentada a 50°C durante 10 minutos y luego es enfriada a temperatura ambiente.

5. Se hace pasar una película de polipropileno cristalino, orientada y estabilizada, de un espesor de 130 micras a través de esta solución de modo que permanece sumergida durante 0.5 segundos. La película es mantenida entonces a 25°C durante 20 segundos y secada mediante una corriente de aire caliente; entonces es hecha pasar a través de un baño consistente en una solución de 5 partes de gelatina fotográfica en 95 partes de agua, a la temperatura de 40°C, operando todavía de modo que el tiempo de inmersión suma 0.5 segundos y entonces es secada.

15. Los ensayos de abrasión llevados a cabo sobre la película así preparada han demostrado que la capa de gelatina queda fijada de modo estable a la película de polipropileno cristalino.

20. E J E M P L O 2.

Una película de polipropileno cristalino orientado, que tiene un espesor de 130 micras es hecha pasar a través de un baño consistente en una solución de polipropileno amorfo preparada según se ha descrito en el Ejemplo 1, operando de modo que el tiempo de inmersión sea de 0.5 segundos. Luego, sin secado previo, la película es hecha pasar a través de otro baño consistente en una solución de 2 partes de isobutilamina en 98 partes de dioxano.

25. También en este caso resulta suficiente una permanencia de 0.5 segundos para que tenga lugar y se complete la reac-  
30.



ción de aminación del polipropileno clorosulfonado.

- Después del secado rápido en una corriente de aire caliente, la película es sumergida en una solución al 3% de gelatina a una temperatura de 40°C, y es secada ulteriormente,
5. obteniéndose así una película fotográfica en la que la adherencia entre la capa de gelatina y el soporte de polipropileno cristalino es muy buena.

E J E M P L O 3.

- Una película de polipropileno cristalino es hecha pasar sucesivamente a través de cuatro baños, manteniéndola durante 0.5 segundos en cada baño. El primer baño consiste en una solución de 5 partes de polipropileno amorfo en 95 partes de tricloroetileno; el segundo baño consiste en una solución de 2 partes de ácido clorosulfónico en 98 partes de tricloroetileno; el tercer baño es una solución de 2 partes de isobutilamina en 98 partes de dioxano, y el cuarto baño en una solución de 5 partes de gelatina en 95 partes de agua.
- 10.
- 15.

- Entre el tercer y cuarto baño se interpone una fase de secado con aire caliente. Después del secado final se obtiene una película cuyas características son perfectamente similares a las de la película obtenida de acuerdo con los Ejemplos precedentes.
- 20.

E J E M P L O 4.

- Se dispersa 10 partes de polipropileno amorfo tal como el del Ejemplo 1, mientras se agita moderadamente, a 50°C, en 100 partes de ácido fosfosulfónico. Al cabo de 10 minutos el polipropileno es separado por filtración, lavado con nitrometano, y es dispersado en 100 partes de dietanolamina durante 10 minutos a 50°C.
- 25.

- Después de la separación el polipropileno amorfo así
- 30.



tratado es disuelto en 200 partes de cloroformo, y esta solución clorofórmica es utilizada para la preparación de una base fotográfica sobre película de polipropileno cristalino tal como se ha descrito en el Ejemplo 1.

5. EJEMPLO 5.

Se esparce una solución que tiene la siguiente composición: 5 partes (en peso) de polipropileno amorfo, 1 partes de polietilenimina, 100 partes de cloroformo y 20 partes de etanol, sobre una película orientada de polipropileno cristalino (espesor 130-140 micras).

10.

Después del secado se esparce directamente sobre este soporte una solución de 5 partes de gelatina en 100 partes de agua, y luego, se estratifica sobre ella una emulsión acuosa de un halogenuro de plata y gelatina.

15.

La película así preparada es sometida a la operación de desarrollo y fijado; incluso después de estas operaciones, la adherencia de la capa fotosensible sobre la película soporte queda inalterada.

EJEMPLO 6.

20.

Se esparce una solución que tiene la composición siguiente: 8 partes (en peso) de polipropileno amorfo, 0.4 partes de copolímero de estireno-anhídrido maleico, 100 partes de  $\text{CHCl}_3$ , sobre una película de polipropileno cristalino. La gelatina fotográfica se adhiere a una película tratada de esta manera, de modo que no puede ser separada de ella por abrasión, corte o desgarro.

25.

EJEMPLO 7.

Se hace pasar una película de polipropileno cristalino a través de un baño que tiene la siguiente composición; 8 par-



tes de polipropileno amorfo, 0.4 partes de poliestireno y 100 partes de  $\text{CH}_2\text{Cl}$ .

Luego la película es hecha pasar a través de otros dos baños que tienen, respectivamente, las siguientes composiciones: el primero consiste en una solución de 2 partes de ácido clorosulfónico en 98 partes de tricloroetano; el segundo consiste en una solución de 2 partes de isobutilamida en 98 partes de dioxano. La película es sumergida en cada uno de los baños mencionados anteriormente durante 0.5 segundos. Después de secarla es sumergida en una solución de 5 partes de gelatina en 95 partes de agua y luego es secada nuevamente; la película fotográfica así obtenida no sufre ninguna separación o alteraciones de las varias capas que forman la película y se adhiere las unas a las otras, por abrasión, corte o sacudida.

15. E J E M P L O 8.

Se trata una película orientada de polipropileno cristalino (espesor 130 micras), tal como se ha descrito en el Ejemplo precedente.

20. Ahora el segundo baño está constituido por ácido fosfosulfúrico puro y el tercero por monoetanolamina pura. El producto final, después de secado, presenta todas las características de adhesividad entre la película soporte y la gelatina, descritas en el Ejemplo precedente.

25. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

30.



N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana núm. 367, depositada el día 10 de Enero de 1.959:

5. 1. Mejoras en el objeto de la patente principal núm. 236.921, por "Procedimiento para la obtención de materiales soporte para película fotográfica", del tipo que comprenden un soporte de resina sintética al que se fija la capa fotosensible por medio de una o más capas adhesivas intermedias, a lo menos una de las cuales está constituida substancialmente en polipropileno amorfo de bajo peso molecular, c a r a c - t e r i z a d a s porque consisten en aumentar la adhesividad de la capa que consiste substancialmente en polipropileno amorfo, por adición de sustancias poliméricas, miscibles con el mismo polipropileno amorfo, y/o sustancias que tienen una acción sulfonadora o clorosulfonadora sobre él.
10. 2. Mejoras según la reivindicación 1, consistentes en aumentar la adhesividad de las capas substancialmente basadas en polipropileno amorfo por adición de un polímero o copolímero de estireno.
15. 3. Mejoras según la reivindicación 1, consistentes en aumentar la adhesividad de las capas constituidas substancialmente en polipropileno amorfo por adición de poliamida.
20. 4. Mejoras según la reivindicación 1, consistentes en aumentar la adhesividad de las capas constituidas substancialmente en polipropileno amorfo por adición de una polial-
- 25.



kilenimina.

5. Mejoras según la reivindicación 1, consistentes en aumentar la adhesividad de la capa constituida substancialmente en polipropileno amorfo por adición de una substancia que tiene una acción sulfonadora o clorosulfonadora, tal cual o en solución en un disolvente orgánico clorado y, posiblemente, por adición ulterior de una amina alifática inferior.

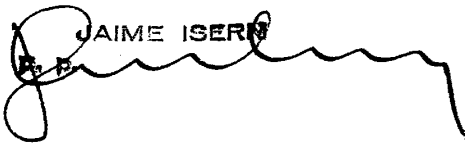
10. 6. Mejoras según la reivindicación 1, consistentes en aumentar la adhesividad de las capas constituida substancialmente en polipropileno amorfo por adición de un polímero o copolímero de estireno y, sucesivamente, de una substancia que tiene una acción sulfonadora o clorosulfonadora y, en caso deseado, de una amina alifática inferior.

15. 7. Mejoras en el objeto de la patente principal núm. 236.921, por "Procedimiento para la obtención de materiales soporte para película fotográfica.

Según se describe y reivindica en la presente memoria, la cual consta de doce hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

20. Barcelona, para Madrid, a 9 de Enero de 1.959.  
MONTECATINI, Societá Generale per l'Industria  
Mineraria e Chimica.

p. a.

J A I M E I S E R N  


tr:mo  
mr.-m.m.