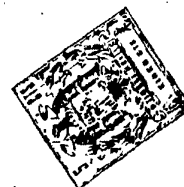


PATENTE DE INVENCION

Your Order No. ILF/522.

270779



Memoria Descriptiva

sobre:

" Perfeccionamientos en películas de materiales
" sintéticos, especialmente destinadas a la
" fotografía ".

=====

Solicitante: ILFORD LIMITED, entidad inglesa, residente en:
23 Roden Street, Ilford, Essex, Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a películas de materiales sintéticos y, mas especialmente a películas de base o soporte para utilizarse en la producción de materiales fotográficos.

5.

Es sabido que las películas auto-estables



270779

5. constituídas por poliesteres sintéticos de cadena lineal, especialmente por los poliesteres obtenidos por reacción de glicol etilénico y ácido tereftálico, pueden prepararse con propiedades mecánicas, físicas y químicas que los hacen muy adecuados, desde luego, como materiales de base sobre los cuales se depositan capas de emulsión fotográfica de haluro de plata, para la obtención de películas fotográficas.

10. Sin embargo, dado que estos materiales de base son inherentemente hidrofúgos en alto grado, y que las emulsiones gelatinosas de haluro de plata son muy hidrófilas, existe una gran dificultad para conseguir la fijación adecuada, entre
15. la película de base y la capa de emulsión, especialmente teniendo en cuenta que la fijación ha de permanecer firme durante toda la sucesión de tratamiento de la película fotográfica final.

20. Es conocido el tratar de orillar esta dificultad mediante el acoplamiento de una o más capas de fijación (llamadas capas "intercaladas") entre la película de base y la capa de emulsión, pero los materiales hasta ahora sugeridos para este objeto, en relación con otros tipos de películas de base, no han demostrado ser satisfactorios
25. cuando se aplican a películas de base de poliesteres sintéticos de cadena lineal, de naturaleza altamente hidrófuga.

30. Un objeto de este invento es proporcionar un nuevo método para preparar las películas de



base constituidas por poliesteres sintéticos de cadena lineal, con objeto de hacerlas adecuadas para aceptar y retener enérgicamente a ellas adheridas, capas que contengan una base de gelatina, tal como una capa de emulsión, gelatinosa, de haluro de plata.

De acuerdo con este invento, se proporciona una película de base consistente en una película de poliester sintético de cadena lineal, de naturaleza altamente hidrófuga, que tiene, a ella superpuestas en el orden que se indica, (1) una capa formada esencialmente por una mezcla de una resina poliamídica y una resina epóxido susceptible de "curarse", directamente adherida a la película citada; (2) una capa esencialmente constituida por un copolímero parcialmente hidrolizado de cloruro de polivinilo/acetato de polivinilo adherido a dicha capa (1), y (3) una capa esencialmente formada por un copolímero de metacrilato de metilo con ácido maleico o con ácido itáconico que contenga grupos carboxilo libres, adherida a la capa (2).

Este material de base, en película, admite una capa que contenga gelatina, sobre la capa (3), y la capa de gelatina se adhiere enérgicamente a aquella, de tal modo que todo el conjunto es elevadamente resistente al desprendimiento o al arrugado de las capas cuando se desplaza a través de los baños para el tratamiento fotográfico.



5. La película de poliéster sintético de cadena lineal, es con preferencia una película formada por un poliéster derivado del glicol etilénico y del ácido tereftálico, siendo con preferencia tal que se haya orientado molecularmente por tensado en una dirección, o en dos, en ángulo recto. Sin embargo, el material en forma de película puede ser de otro poliéster altamente hidrófugo, por ejemplo un policarbonato sintético, de

10. cadena lineal, tal como se describe en la patente británica nº 772.627. Los tipos anteriores de película poliestérica, se obtienen fácilmente en el comercio.

15. La capa (1) contiene una resina de poliamida y ésta es, ventajosamente, un producto de condensación de ácido linoleico polimerizado con una poliamina; el producto tiene un valor amínico de 80-100, determinado por titulación con ácido clorhídrico, y expresado en miligramos de

20. potasa/gramo. Esta capa (1) contiene también una resina epóxido susceptible de "curarse". Las resinas epóxido adecuadas, son las derivadas por reacción de difenil-propano con epiclorhidrina y que tienen un equivalente epóxido (gramos de resina

25. que contiene un equivalente de epóxido) de 450-525.

30. Las proporciones relativas de la resina de poliamida y de la resina epóxido en la capa (1) pueden variar entre amplios límites, pero generalmente son adecuados los pesos prácticamente



770

iguales, por ejemplo entre los límites de 45 a 55 de una, para 55 a 45% de otra. Las proporciones de la resina de poliamida inferiores a 45% tienden a proporcionar una adherencia algo inferior, y las proporciones superiores a 55%, tienden a dar películas excesivamente mucilaginosas. Esta capa ha de secarse en condiciones que proporcionen un curado parcial, por reacción de los grupos amida y epóxido, por ejemplo calentando durante 2 minutos o más a 120°C o durante períodos menos prolongados a temperaturas ligeramente superiores, por ejemplo 130°C.

La capa (2) está constituida esencialmente por un copolímero cloruro de vinilo/acetato de vinilo, parcialmente hidrolizado de tal modo que contiene algunos grupos hidroxilo libres. Con preferencia, el análisis del producto ha de acusar de 85 a 95% aproximadamente de cloruro de vinilo, alrededor de 2 a 5% de acetato de vinilo, y de 5 a 10% de alcohol polivinílico. Un producto muy adecuado para su uso es el que contiene 91% de cloruro de vinilo, 3% de acetato de vinilo y 6% de alcohol vinílico.

La capa (3) está esencialmente formada por un copolímero de metacrilato de metilo con anhídrido maleico o ácido itáconico y, con preferencia, tal que tenga un valor de ácido de 150-200 aproximadamente, con preferencia 160-190. Las resinas de anhídrido maleico y ácido itáconico, pueden prepararse por copolimerización en solución



2-779

de acetona con peróxido de benzoilo como catalizador. Así, por ejemplo: Se copolimerizan durante 48 horas a 65°C.

5. (a) Metacrilato de metilo 1.100 ml.
Anhidrido maleico 1.100 g
Acetona 2.200 ml
Peróxido de benzoilo 27,5 g

y se polimerizan durante 18 horas a 65°C

10. (b) Metacrilato de metilo 890 ml
Acido itacónico 320 g
Peróxido de benzoilo 15 g
Acetona 1.200 ml

15. Los copolímeros de bajo valor de ácido, aunque no tan adecuados para usarse solos, pueden utilizarse en mezcla con copolímero de valor de ácido superior.

20. En una modificación de la película de base, revestida, de este invento, los componentes de las capas (1) y (2) pueden mezclarse juntos para constituir una sola capa.

25. En otra modificación de la película de base, revestida, de este invento, el copolímero de la capa (3) puede añadirse en la capa antes citada que contiene gelatina, evitando así el revestimiento separado con la capa (3) y la capa que contiene gelatina.

30. De acuerdo con otra característica de este invento, un producto tal como antes se indica, se prepara por revestimiento sucesivo de una película de poliéster, con los componentes de las capas



270779

- (1), (2) y (3) respectivamente, cada uno disuelto en un medio disolvente volátil, y secándose cada capa antes de aplicar la siguiente. De acuerdo con una modificación de este método, para la obtención de un producto modificado como antes se indica, los componentes de las capas (1) y (2), se mezclan entre sí en un solo medio disolvente y se aplican en forma de una capa de revestimiento única.
- 5.
10. En la obtención de la capa (1), los componentes de la misma se disuelven, con preferencia, en un medio disolvente que contenga cloruro de metileno, dado que este disolvente tiene en general alguna acción ligera de dilatación con respecto a la película, y esto ayuda a fijar la capa (1) a la película. Ventajosamente, los componentes se disuelven por separado para formar soluciones de repuesto, que se mezclan entre sí cuando se precisan para el uso. Los componentes
- 15.
20. de las capas (2) y (3), pueden aplicarse convenientemente de una solución en un medio disolvente que contenga ketonas inferiores, tales como acetona o metil-etil-ketona, metanol y tolueno. Los disolventes que tienen una enérgica acción de dilatación sobre la capa (1), deben evitarse, ya que pueden tender a soltar la adherencia de la capa (1) en la película de base. Las soluciones, con preferencia, se preparan en forma de concentrados en acetona, y se diluyen hasta una concentración conveniente para el trabajo, con metanol cuando se precisan
- 25.
- 30.



270779

para el uso.

Los ejemplos siguientes servirán para aclarar este invento. En estos ejemplos se utilizan resinas comerciales, como sigue.

5. Versamid 100. Producto de condensación de ácido linoleico y poliaminas, polimerizado, de valor amínico 80-100.
- Epikote 1001. Resina epóxido derivada de la epíclorhidrina y difenil-propano de un equivalente epóxido de 450-525.
10. Vinilita V.A.G.H. Cloruro de polivinilo/acetato de polivinilo, parcialmente hidrolizado; análisis: cloruro de vinilo 91%, acetato de vinilo 3%; alcohol etílico 6%.

15. En cada uno de los ejemplos las capas se aplican a una película basada en el poliéster sintético de cadena lineal, obtenido mediante glicol etilénico y ácido tereftálico.

EJEMPLO 1.

20. Primera capa:

Versamid 100, 2,5% en peso, en solución en cloruro de metileno	55 ml
Epikote 1001, 2,5% en peso, en solución en cloruro de metileno	45 ml

25. secada durante 1 hora a 100°C.

Segunda capa:

Vinilita VAGH	3 g
Metil-etil-ketona	50 ml
Tolueno	50 ml

30. secada durante 15 minutos a 100°C.



Tercera capa:

	Resina de Metacrilato de metilo/ácido maleico (valor de ácido 170-190)	2 g
	Acetona	35 ml
5.	Metanol	65 ml

EJEMPLO 2.

Primera capa:

Solución como en el Ejemplo 1, secada 2 minutos a 120°C.

10.

Segunda capa:

	Vinilita VAGH	0,75 g
	Metil-etil-ketona	25 ml
	Tolueno	75 ml

secada 15 minutos a 100°C

15.

Tercera capa:

	Resina metacrilato de metilo/ácido maleico (valor de ácido 170-190)	2 g
	Acetona	50 ml
	Metanol	50 ml

20.

secada 30 minutos a 80°C

EJEMPLO 3.

Primera capa:

	Verseamid 100, 2,5% en peso en cloruro de metileno	44 ml
25.	Epikote 1.001, 2,5% en peso en cloruro de metileno	36 ml
	Vinilita VAGH, 2,5% en peso en cloruro de metileno	20 ml

Capa secada durante 4 minutos a 120°C



Segunda capa:

- | | | |
|----|---|-------|
| | Resina metacrilato de metilo/anhidrido maleico (valor de ácido 170-190) | 3 g |
| | Acetona | 50 ml |
| 5. | Metanol | 50 ml |
| | Lactato de etilo | 6 ml |

Se deja secar aproximadamente durante 2 minutos a 20-25°C

EJEMPLO 4.

10. Se utilizó el procedimiento del Ejemplo 3, pero empleando para la primera capa los variantes siguientes

		<u>ml</u>		
		(a)	(b)	(c)
	Versamid 100, 2,5% en peso en cloruro de metileno	38,5	33	27,5
15.	Epikote 1.001 2,5% en peso en cloruro de metileno	31,5	27	22,5
	Vinilita VAGH, 2,5% en peso en cloruro de metileno	30	40	50

EJEMPLO 5.

20. Se siguieron los procedimientos de los Ejemplos 3 y 4, pero empleando para la segunda capa

	Resina metacrilato de metilo/ácido itacónico (valor de ácido 160-190)	3 g
	Acetona	50 ml
25.	Metanol	50 ml
	Lactato de etilo	6 ml

EJEMPLO 6.

Como en los Ejemplos 3 y 4, excepto que la solución para la segunda capa contenía



- Resina de metacrilato de metilo/
anhidrido maleico (valor de
ácido 80-90) 0,75 g
5. Resina de matacrlato de metilo/
anhidrido maleico, (valor de
ácido 170-190) 2,25 g
- Acetona 50 ml
- Metanol 50 ml
- Lactato de etilo 6 ml
10. EJEMPLO 7.
Las capas siguientes se aplican en el
orden indicado a una película sobre la base de
poliester sintético de cadena lineal de glicol
etilénico y ácido tereftálico
15. Primera capa:
Epikote 1001 1,25 g
Versamid 100 1,25 g
Cloruro de metileno 100 ml
- Esta capa se cura parcialmente, por
20. caldeo, durante 3 minutos aproximadamente a 115°C.
Luego se reviste con:
Segunda capa:
Vinilita VAGH 2 g
Metil-etil-ketona 30 ml
25. Tolueno 70 ml
Lactato de etilo 6 ml
- o, como variante, con
Vinilita VAGH 2 g
Acetato de etilo 30 ml
30. Tolueno 80 ml



27

Lactato de etilo 4 ml

La segunda capa se seca a 115°C durante un tiempo suficiente para eliminar la mayor parte del lactato de etilo, por ejemplo durante 5 a 15 minutos.

5.

Luego se aplica una capa de gelatina de la composición siguiente:

	Gelatina	0,8 g
	Agua destilada	1,6 ml
10.	Acido salicilico	0,2 g
	Metanol	38,4 ml
	Acetona	40 ml
	Copolímero metacrilato de metilo (ácido itacónico, valor de ácido 70-120)	0,4-0,8 g
15.	Acetona	10 ml
	Metanol	10 ml
	Cloruro de cromo al 1% en metanol	0,2-1,0 ml
	Lactato de etilo	2-6 ml

20.

Esta capa se seca durante 30 minutos a 100-120°C.

En las fórmulas anteriores un copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo/anhídrido maleico puede sustituirse por la vinilita VAGH con efecto análogo, por ejemplo la vinilita VMCH.

25.

La capa final de cada uno de los productos de los ejemplos 1 a 6, anteriores, se revistió a continuación, con preferencia, con una capa de gelatina aplicada de la solución siguiente:



270779

	Gelatina	1 g
	Agua destilada	2 ml
	Acido salicilico	0,2 g
	Metanol	50 ml
5.	Etanol	50 ml

La solución anterior puede contener un agente endurecedor, por ejemplo 0,5-1 ml por litro de formaldehído acuoso al 40% en peso, o cloruro crómico acuoso al 1% en peso. Esta capa se secó durante 10 minutos a 80°C.

A continuación puede aplicarse a la capa de gelatina de cada uno de los productos de los ejemplos 1 a 7, una capa de emulsión fotográfica de haluro de plata gelatinoso, de tipo convencional. Se comprobó que en todos los casos las capas se adherían enérgicamente entre sí y a la película de sostén, de tal modo que la película fotográfica final podía tratarse sin peligro de separación ni arrugado de las capas. Además, las películas tratadas y secadas podían calentarse a 80°C durante media hora sin que se presentaran grietas en la emulsión fotográfica ni la separación de la capa de emulsión.

Aunque los ejemplos indican datos precisos para las composiciones, se comprenderá que las cantidades absolutas y relativas de los componentes, pueden variarse obteniéndose sin embargo resultados satisfactorios.

Debe observarse especialmente, que el método de intercalar capas, de este invento, evita



270779

5. el empleo del nitrato de celulosa, material corrientemente empleado en las fórmulas del material a intercalar. El curado de la resina epóxido se realiza durante el secado en caliente de las capas, y este puede realizarse sin el peligro, que se presenta cuando se halla presente el nitrato de celulosa, de reacción entre éste y los grupos amino, que tiene efectos adversos en la estabilidad fotográfica.

10.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamatal. También se hace constar que el invento se refiere a dos solicitudes de Patente presentadas en Inglaterra con fecha 29 de septiembre de 1.960, nº 33523/60 y de 29 de mayo de 1.961, nº 19310/61; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: " PERFECCIONAMIENTOS EN PELICULAS DE MATERIALES SINTETICOS, ESPECIALMENTE DESTINADAS A LA FOTOGRAFIA"; caracterizándose por lo siguiente:

25.

30.

1ª.- Perfeccionamientos en películas de materiales sintéticos, especialmente destinadas a la fotografía, caracterizados porque estas com-



270779
270779

- prenden una película de base de poliéster de cadena lineal, sintético, de naturaleza altamente hidrófuga, en la que están superpuestas, por el orden siguiente, (1) una capa constituida esencialmente por una mezcla de una resina de poliamida y una resina epóxido susceptible de curado, directamente adherente a la película citada; (2) una capa formada esencialmente por un copolímero parcialmente hidrolizado de cloruro de vinilo/acetato de vinilo, adherente a la capa (1), y (3) una capa constituida esencialmente por un copolímero de metacrilato de metilo con ácido maleico o con ácido itacónico, que contiene grupos carboxilo libres, adherente a la capa (2).
5. 2ª.- Perfeccionamientos, según reivindicación 1ª, caracterizados por comprender, en adición, una capa que contiene gelatina, superpuesta a la capa (3).
10. 3ª.- Perfeccionamientos, según reivindicación 1ª o 2ª, caracterizados por una modificación en la que los componentes de las capas (1) y (2) se mezclan entre sí constituyendo de este modo una capa única.
15. 4ª.- Perfeccionamientos, caracterizados por una modificación de la reivindicación 1ª, en la que la gelatina está incluida en la capa (3).
20. 5ª.- Perfeccionamientos, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizados porque la película de base está formada por un poliéster derivado del glicol etilénico y el ácido
- 25.
- 30.



tereftálico.

5. 6ª.- Perfeccionamientos, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizados porque la película de base está formada por un policarbonato sintético de cadena lineal.

10. 7ª.- Perfeccionamientos, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizados porque la resina de poliamida es un producto de condensación de ácido linoleico y una poliamina, polimerizado y tiene un valor de amina de 80-100 mg KOH/g.

15. 8ª.- Perfeccionamientos, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizados porque la resina epóxido es un producto de reacción del difenil-propano con epiclorhidrina, y tiene un equivalente, epóxido de 450-525.

20. 9ª.- Perfeccionamientos, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizados porque la resina de poliamida constituye de 40 a 55% en peso del peso combinado de la resina de poliamidas y de la resina epóxido.

25. 10ª.- Perfeccionamientos, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizados porque el copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo, tiene un contenido de cloruro de vinilo de 85 a 95% en peso.

30. 11ª.- Perfeccionamientos, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizados porque el copolímero de la capa (3) es tal que tiene un valor de ácido de 150 a 200.



5. 12ª.- Perfeccionamientos, según reivindicación 1ª, caracterizados por comprender el cubrir sucesivamente una película de poliéster, con los componentes de las capas (1), (2) y (3) citadas en dicha reivindicación, cada uno de ellos disueltos en un medio disolvente volátil, y secándose cada capas antes de aplicar la siguiente; siendo tales las condiciones de secado, para la capa que contiene las resinas de poliamida y epóxido,
10. que se realiza un curado parcial de la capa, por reacción de los grupos amida y epóxido.

15. 13ª.- Perfeccionamientos, según reivindicación 12ª, caracterizados porque la etapa citada de curado térmico, se realiza durante 2 minutos a 120°C o durante un período más corto a temperaturas superiores a 130°C.

20. 14ª.- Perfeccionamientos, según reivindicación 12ª o 13ª, caracterizados porque los componentes de la capa (1) se disuelven en cloruro de metileno.

25. 15ª.- Perfeccionamientos, según cualquiera de las reivindicaciones 12ª a 14ª, caracterizados porque los componentes de las capas (2) y (3) se disuelven en medios disolventes que contienen ketonas inferiores, metanol y tolueno.

30. 16ª.- Perfeccionamientos, variación del de las reivindicaciones 12ª a 15ª, caracterizados porque los componentes de las capas (1) y (2) se mezclan entre sí y se aplican en forma de



capa única.

5. 17ª.- Perfeccionamientos, según cualquiera de las reivindicaciones 12ª a 16ª, caracterizados porque la gelatina está comprendida en la capa (3).

18ª.- Perfeccionamientos en películas de materiales sintéticos, especialmente destinadas a la fotografía; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 de Mayo de 1901

ILFORD LIMITED.

CONSEJEROS Y ADMINISTRADORES