

P-35.559

U.S. Serial Nº 561.432

342409

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de KODAK S.A.

entidad / ~~de nacionalidad~~ española

con domicilio en Irún 15, Madrid,

por: "METODO DE FABRICAR UN SOPORTE DE PELICULA DE POLI-
MERO" (Clase Internacional G03c).

11.8.1967

- 1 -



Esta invención se relaciona con la fotografía y en particular con películas fotográficas incluyendo una capa de emulsión fotográfica sensible a la luz adherida a un soporte pelicular polimérico colorado con ciertos compuestos de antraquinona.

5

Los elementos fotográficos sensibles a la luz incluyendo un soporte pelicular colorado son bien conocidos en el arte. La película fotográfica adaptada especialmente para usarse para tomar radiografías tiene un soporte pelicular por lo general colorado con un colorante azul que ayuda a examinar las imágenes radiográficas obtenidas en ella. El colorante que se usa para colorar el soporte debe ser estable, especialmente bajo condiciones de temperatura y humedad adversas como las existentes durante el almacenaje de la película. Además, el colorante no debe tener ningún efecto adverso sobre la emulsión fotográfica. Sin embargo, la estabilidad al calor y la actividad fotográfica de los colorantes varía considerablemente y ha sido difícil encontrar un colorante azul que se preste generalmente para este fin. Muy en particular, cuando el soporte pelicular es preparado por extrusión de una composición polimérica caliente a temperaturas entre 200 a 320°C, la estabilidad al calor del colorante es todavía más importante.

10

15

20

25

Nosotros hemos descubierto que ciertos colorantes de antraquinona imparten el color necesario a los soportes de película fotográfica y en particular a soportes de película adaptados para usarse con películas radiográficas. Estos colorantes son: antraquinona 1,4-dimesidino; antraquinona 1,5-bis-(paratoluidina)-4,8-dihid-

30

11.8.1967

- 2 -

342409



droxi; antraquinona 4-(4-anilino)-1,8-dihidroxi-5-nitro; 1,8-dihidroxi-antraquinona 5-anilino-4-amino; antraquinona 1,4-bis(2,6-dietilanilino); antraquinona 4-(4- β -hidroxietilanilino)-1,8-dihidroxi-5-nitro; antraquinona 4-(4- β -hidroxietilanilino)-1,8-dihidroxi-5-amino; antraquinona 1,5-di[p -(β -hidroxietoxietoxietoxi)fenilo]amino-4,8-dihidroxi.

Los colorantes arriba mencionados son estables bajo una amplia escala de condiciones de temperatura y humedad, como las que se encuentran en la extrusión de películas coloradas partiendo de un derretimiento polimérico caliente. Estos colorantes de antraquinona pueden mostrar una estabilidad al calor sustancialmente mejor que los colorantes de antraquinona similares, especialmente cuando se usan en la preparación de soportes pelliculares de poliéster mediante procedimientos que comprenden los pasos de la extrusión, o estiramiento a presión, y la orientación, en la presencia de calor. El color del colorante permanece sustancialmente sin cambiar en la presencia de calor y las soluciones fotográficas de revelado no tienen casi ningún efecto sobre el color del soporte de película conteniendo el colorante.

Las películas y soportes pelliculares representativos que se prestan para usarse con los colorantes de antraquinona arriba mencionados, incluyendo los polímeros sintéticos, como las poliamidas, v.g., Nylon, policarbonatos, ésteres de celulosa y ésteres de celulosa mixtos, v.g. acetato de celulosa, propionato de celulosa, acetato propionato de celulosa, acetato butirato de celulosa y poliésteres lineales especialmente los poliésteres



res que tienen un punto de fusión de cerca de 200°C., por ejemplo, tereftalato de polietileno y tereftalato de poli(1,4-ciclohexanodimetileno). El empleo de los compuestos de antraquinona en película y soportes peli-
5 culares de poliéster, representa una forma preferida de muestra invención, especialmente porque los colorantes son muy estables al calor usado en los pasos del estiramiento a presión y orientación al preparar el poliéster.

10 Los colorantes de antraquinona son incluidos en las películas poliméricas de un modo bien conocido, por ejemplo, cuando se preparan soportes peliculares de éster de celulosa, los colorantes se pueden disolver en la emulsión de éster de celulosa antes de la formación
15 del soporte. Similarmente, los soportes peliculares de poliéster conteniendo los colorantes se pueden preparar mezclando los colorantes con poliéster en polvo seguido de la extrusión de una película derretida colorada sobre una rueda formadora para formar una película sustancial-
20 mente amorfa no orientada, y entonces orientar biaxialmente la película y tratarla a calor para realzar la estabilidad dimensional. La orientación biaxial se puede hacer estirando la película amorfa longitudinalmente como
25 2,5 a 4,5 veces su longitud original, después extendiendo la anchura de la película estirada como 2,5 a 4,5 veces su anchura original, y entonces endureciendo a calor y también, si es conveniente, relajando a calor la película orientada biaxialmente. Estos procedimientos se han descrito en la patente norteamericana No. 2.823.421
30 de Scarlett y aplicar la subcapa, conocidos en el arte,

11.8.1967

- 4 -

342409



se pueden usar para adherir la emulsión al soporte peli-
cular colorado como se ilustra en los ejemplos de más
abajo. Así, pues, es posible proveer soportes peli-
culares de éster de celulosa colorados con una subcapa como
5 la de una mezcla de gelatina y acetato de celulosa par-
cialmente hidrolizado. Los soportes de poliolefina como
el polietileno pueden ser tratados con un bombardeo de
electrones para efectuar la adhesión de las emulsiones y,
como ya se dijo, es posible aplicar la subcapa al sopor-
10 te de poliéster antes o durante los pasos de la orienta-
ción usando composiciones poliméricas para subcapa como
las divulgadas en la patente norteamericana No. 3.143.421
de Nadeau et al, comprendiendo un compuesto dihidroxar-
mático y un copolímero de cloruro de vinilideno, como se
15 ha ilustrado en el ejemplo de más abajo.

Síntesis de la antraquinona 1,4-bis (2',6'-
dietilanilino).

Una mezcla de leucoquinizarina (9,0 gramos),
ácido bórico (4,6 gramos) ácido acético gracial (12,5 ml.)
20 y 2,6-dietilanilina (40 ml.) fué agitada y calentada a
120°C bajo nitrógeno durante 1,5 horas. Se retiró el con-
densador permitiendo separar por destilación el agua y
el ácido acético y el calentamiento a 150-160°C bajo ni-
trógeno fué continuado durante 5½ horas. La mezcla de
25 reacción fué mezclada con un volumen grande de ácido
clorhídrico diluído con buena agitación, y el sólido que
precipitó fué recogido en un embudo. La torta de filtro
fué suspendida en monometiléter de etilenglicol (200 ml.)
y calentada a aproximadamente 100°C. Se añadió perborato
30 de sodio (5,0 gramos) en proporciones pequeñas y la



solución fué calentada a ebullición durante 15 minutos y filtrada en caliente. El producto que se separó al enfriar fué recogido sobre un embudo y esta torta fué extraída con hexano a la temperatura ambiente. Los extractos de hexano combinados fueron evaporados a sequedad dando antraquinona 1,4-bis (2',6'-dietilanilino) (7,35 g.) que tenía un punto de fusión de 198-200°C.

Los otros colorantes de antraquinona pueden ser preparados por métodos análogos.

Los siguientes ejemplos se ofrecen para ilustrar nuestra invención.

Ejemplo 1

A tereftalado de polietileno en polvo se añadieron 190 ppm. de uno de los colorantes de antraquinona mencionados arriba después de lo cual el polvo fué estirado a presión sobre una rueda formadora. Después una capa delgada de la siguiente composición de subcapa se revistió sobre la película poliestérica, y las proporciones dadas son a base de por ciento por peso:

7 por ciento de terpolímero comprendiendo:
15 por ciento de acrilato metílico
2 por ciento de ácido itacónico
83 por ciento de cloruro de vinilideno
0,1 por ciento de agente dispersador, sal de sodio de sulfato poliéter de alquilo y arilo (tritón 770)
0,5 por ciento de agente dispersador, saponin
91,9 por ciento de agua destilada
0,5 por ciento de resorcinol

La composición de la subcapa fué aplicada para



17 A

5 cubrir aproximadamente a razón de 10 a 50 gramos por
93 metros cuadrados de superficie poliestérica para ren-
dir una subcapa de poco más o menos 0,5 a 2 micrones de
espesor. La película de la subcapa resultante entonces
es orientada biaxialmente como se describió más arriba,
seguido de la aplicación de una subcapa de gelatina del-
gada revestida partiendo de una solución acuosa de gela-
tina y alumbre de cromo. Después se aplica una capa de
emulsión de bromoyoduro de plata y gelatina sobre la sub-
10 capa en el soporte pelicular, del modo bien conocido en
la técnica. La inspección de la película antes y después
del revelado en soluciones fotográficas reveladoras, mos-
tró que el color del soporte pelicular permanece prácti-
camente sin ningún cambio. También el color resultó es-
15 table en almacenaje de la película antes y después del
revelado, en condiciones de temperatura y humedad adver-
sas. Además, los pasos de la orientación empleados en la
preparación del soporte pelicular no alteraron el color del
soporte. En la Figura 1 se muestra esencialmente la peli-
20 cula antes del revelado en sección transversal.

Ejemplo 2.

Se preparó una película que se presta especial-
mente para radiografía, del mismo modo descrito en el
Ejemplo 1, excepto que la emulsión de bromoyoduro de pla-
25 ta y gelatina apropiada para fines radiográficos es re-
vestida por ambos lados del soporte de poliéster, al cual
se le había aplicado previamente una subcapa con la compo-
sición del terpolímero seguido de la subcapa de la compo-
sición de gelatina. Esta película se presta especialmente
30 para fines radiográficos ya que el colorante de antraqui-



17
nona presente en el soporte facilita la inspección visual de la imagen radiográfica en las capas de la emulsión.

5 Es posible preparar otras películas fotográficas del modo descrito en los ejemplos incluyendo el colorante de antraquinona en el material del soporte pelicular polimérico, como por ejemplo, acetato de celulosa conteniendo alrededor de 44 por ciento de acetilo, seguido de la aplicación de la subcapa al soporte colorado y
10 sensibilizando con la emulsión de haluro de plata y gelatina, deseada. Como ya se dijo, el vehículo de coloide de la emulsión puede comprender otros materiales coloidales hidrófilos además de la gelatina, incluyendo ésteres de celulosa parcialmente hidrolizados.

15 La invención se ha descrito con lujo de detalles con referencia especialmente a ciertas formas preferidas de la misma, pero se hace constar que es posible hacerle variaciones y modificaciones dentro del espíritu y alcance de la invención como se ha descrito más arriba y hasta aquí y como se define en las reivindicaciones
20 adjuntas.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 29 de junio de 1966, bajo el nº 561.432, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.
25

342409



N O T A

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

5 1.- Método de fabricar un soporte de película de polímero mezclando un material colorante con un polímero pulverizado, fundiendo y extruyendo el polímero para formar una lámina amorfa y después de ello orientando biaxialmente la lámina para formar una película, caracterizado porque la temperatura de fusión está comprendida entre 200°C y 320°C y el material colorante es 1,4 dimesidino antraquinona, 1,5-bis-(paratololuidina)-4,8-dihidroxi antraquinona, 4-(4-anilino)-1,8-dihidroxi-5-nitro-antraquinona, 5 anilino-4-amino-1,8 dihidroxiantraquinona, 1,4-bis(2-6-dietilanilino)-antraquinona, 4-(4-beta-hidroxi-etilanilino)-1,8-dihidroxi-5-nitro-antraquinona, 4-(4-beta-hidroxi-etilanilino)-1,8-dihidroxi 5-amino antraquinona, 1,5- di[\bar{p} -(beta-hidroxi-etoxi-etoxi-etoxi)-fenil] amino-4,8-dihidroxi antraquinona.

15 2.- El método según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero es un poliéster de ácido tereftálico y etilenglicol o ciclohexanodimetanol.

20 3.- El método según la reivindicación 2, caracterizado porque el soporte de película es recubierto sobre al menos un lado con un material fotográfico de halogenu-



ro de plata sensible a las radiaciones.

4.- Método de fabricar un soporte de película de polímero.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 AGO. 1967

P.A.

Alberto de Elzabara
Por

RM

342409

11.8.1967

- 10 -