

432323

16 ENE. 1975

P.- 59.121

Case F

17 MAYO 1976

CONCEDIDA
Int. Cl. G03c

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION

a nombre de EASTMAN KODAK COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 343 State Street, Rochester, Nueva York
14650, Estados Unidos de América

por: "METODO DE FABRICAR UN SOPORTE FOTOGRAFICO"
(Clase Internacional G03c)

8-1-75

- 1 -

Esta invención se refiere a nuevos materiales
fotográficos.

En su forma más simple, el papel fotográfico
está compuesto por una hoja de papel que tiene sobre ella
5 una emulsión fotográfica de halogenuro de plata en gela-
tina. Tal papel deja mucho que desear en cuanto a bri-
llo y lisura y, en consecuencia, para obtener papeles
fotográficos de alta calidad se aplica primeramente un
recubrimiento de barita sobre la hoja o base de papel y,
10 sobre dicho recubrimiento, se aplica una capa de emulsión
fotográfica. Para obtener una estabilidad dimensional e
impermeabilidad, se ha considerado la aplicación de un
recubrimiento de polietileno transparente encima de la
capa de barita sobre la que se había aplicado una capa
15 de emulsión fotográfica. Esta capa de polietileno, aunque
no interfiere con el tono apropiado del recubrimiento de
barita, da como resultado una importante pérdida de ni-
tidez de imagen en las impresiones obtenidas a partir
de ella. Asimismo, los papeles fotográficos anteriores
20 recubiertos con barita, han necesitado un abrillantado
por ferrotipia, mediante una superficie pulida y calien-
te para darles el brillo que es ordinariamente deseado
en las impresiones fotográficas.

De acuerdo con la presente invención, se pro-
25 porciona un soporte fotográfico, que comprende una base

de papel que lleva una capa de una poliolefina por cada cara, conteniendo, por lo menos una de las capas, un pigmento blanco junto con un agente abrillantador óptico y/o un pigmento azul.

5 La presente invención proporciona papeles
fotográficos de buenas características sin necesidad
de aplicarles recubrimientos de barita. Se obtienen
papeles de características aún mejores por recubrimien-
to del papel con la capa de polietileno que contiene
10 dióxido de titanio, más una mezcla del pigmento azul
y un pigmento magenta sobre el papel, antes de aplicar
sobre éste la emulsión fotográfica. Se puede obtener
un papel fotográfico aún más mejorado si se recubre la
base de papel con una capa de polietileno que contiene
15 dióxido de titanio, pigmento azul y abrillantador óptico,
antes de aplicar sobre él una capa de emulsión fo-
tográfica.

 La base de papel empleada de acuerdo con la
invención puede ser cualquier papel que haya sido con-
siderado hasta ahora utilizable como papel fotográfico,
20 particularmente aquel que tiene un elevado contenido
de alfa-celulosa. Es particularmente deseable una base
de papel, a la que se haya comunicado resistencia en
húmedo incorporándole una resina resistente a la hume-
dad. Si la emulsión fotográfica que ha de ser aplicada
25

no es afectada adversamente por el formaldehído, la resina resistente a la humedad puede ser, por ejemplo, una resina de melamina formaldehído o de urea formaldehído. Sin embargo, si se utiliza una emulsión fotográfica que es afectada adversamente por el formaldehído, es conveniente incorporar al papel una resina resistente a la humedad de tipo no aldehídico, por ejemplo, una resina catiónica termoendurecible, de epíclorhidrina poliamida como la que se describe en la patente de Estados Unidos 2.926.154, y que puede adquirirse en el comercio bajo el nombre de "Kymene".

La poliolefina empleada puede ser polietileno o alguna otra poliolefina, tal como polipropileno o un copolímero de propileno-etileno. Aunque se ha empleado una poliolefina de densidad media, en este aspecto no se excluye el uso de poliolefinas, por ejemplo, polietileno de elevada densidad o de baja densidad, para los productos de acuerdo con la invención. El dióxido de titanio utilizado está, preferiblemente, en forma de rutilo, de un tamaño de partícula comprendido entre 0,1 y 5 micras, en particular con un tamaño de partícula medio de aproximadamente 0,23 micras. La cantidad de dióxido de titanio utilizado debe estar en el margen de 3 a 15% en peso, dándose preferencia a cantidades de dióxido de titanio mayores (tales como 10% o más) que puedan

ser acomodadas en la operación de recubrimiento utilizada. Un medio conveniente de aplicar el recubrimiento de poliolefina al papel, es mediante recubrimiento por extrusión, en el que la masa fundida de la composición poliolefina-dióxido de titanio, se extruye sobre la superficie del papel, después de lo cual la superficie recubierta se somete a presión mediante un cilindro enfriado a baja temperatura. Para asegurar una buena adherencia del recubrimiento de poliolefina al papel, es conveniente que el papel se trate primeramente para facilitar la adherencia, por ejemplo, por bombardeo de electrones o con una capa de imprimación.

La cantidad de pigmento coloreado de azul utilizada se mantiene pequeña ordinariamente, no siendo superior al 1%, preferiblemente, una fracción del 1%. Los pigmentos utilizados deben ser del tipo que no emigran y que sean compatibles con la emulsión fotográfica, de tal manera que no afecten a la sensibilidad de la emulsión y que no emigren desde la capa de poliolefina, bien sea a la capa de emulsión o al soporte de papel. Asimismo, estos pigmentos deben ser estables frente a la luz y, cuando se utilice el recubrimiento por extrusión, deben mostrar resistencia al calor.

Algunos pigmentos que son ejemplos de pigmentos de este tipo y que son utilizables en los recubri-

mientos de dióxido de titanio-poliolefina de acuerdo con la invención, son:

Pigmentos azules: Ultra-Marine "EBEX"

Fabricante: Ultramarine Chemical Co.

5 **Composición:** Dióxido de silicio 37-50%
Oxido de aluminio 23-29%
Oxido de sodio 19-23%
Azufre 8-14%

Descripción: Vendor Nº 59-3805

10 **Pigment Blue 29** Índice de color 77007
Shepard Cobalt Blue Nº 3

Fabricante Shepherd Co.

Composición: Mezcla estequiométrica de óxido de cobalto e hidrato de aluminio

15 **Descripción:** Pigment Blue 28.
Cobalt Aluminated Blue V-3285

Fabricante: Ferro Colors Corp.

Composición: Mezcla de óxido de cobalto y óxido de aluminio.

20 **Pigmentos magenta:**

Raspberry V-6260

Fabricante: Ferro Colors Corp.

Composición: Mezcla de óxido de cobalto y fosfato óxido.

25 **"Hostaperm" Pink E-13-7000**

Fabricante: American-Hoechst Co.

Composición: Rojo tipo quinacridona

Descripción: Pigment Red-122

5 Además de los pigmentos enumerados, la capa de poliolefina puede contener también, si se desea, pigmentos tales como sulfato de bario, sílice coloidal y carbonato cálcico, aunque la inclusión de estos pigmentos adicionales puede dispensarse sin afectar adversamente al producto obtenido.

10 Alternativamente, o del mismo modo que el pigmento azul, la capa de poliolefina puede contener un agente abrillantador óptico, varios de los cuales son asequibles actualmente, usado preferiblemente en cantidades comprendidas en el margen de 0,02 a 0,50%
15 en peso. Algunos agentes abrillantadores ópticos de que se dispone para ser utilizados en las poliolefinas, se describen en la patente de Estados Unidos 2.784.184 y los vende la Geigy Industrial Company bajo las marcas registradas "Tinopal" TCRP, "Tinopal SFG, y "Tinopal" C. Los agentes abrillantadores ópticos que han
20 resultado ser especialmente utilizables en las capas de poliolefina de acuerdo con la invención comprenden compuestos de bis benzoxazol-2-il tiofeno, tales como el material comercial vendido bajo el nombre "Uvitex OB", que tiene la estructura química siguiente
25

2,5-bis(5-ter butil benzoxazol-2-il) tiofeno. Este material suministrado por la Ciba Chemical & Dye Company se describe en las memorias descriptivas de las patentes británicas números 835.891, 942.518 y 947.981. Otros
5
abrillantadores que han sido mencionados como utilizables en los productos fotográficos, se describen en la patente de los Estados Unidos número 2.639.990.

Una vez que la base de papel ha sido recubierta con la capa que comprende la poliolefina, el dióxido de titanio y el pigmento azul o el agente abrillantador
10
óptico, se aplica sobre ésta una capa de emulsión fotográfica. Para obtener una buena adherencia de la capa de emulsión a la superficie del papel recubierta con poliolefina; es conveniente que el papel recubierto con
15
poliolefina se bombardee con electrones, como se describe en la patente británica número 971.058. Para preparar la base de papel a la cual se aplica la emulsión, la capa de poliolefina se aplica sobre el papel en la proporción de 20 a 60 gramos por metro cuadrado. Con el
20
mismo grado de cubrición se aplica a la cara inversa de la hoja de papel el recubrimiento de poliolefina transparente. En los casos en que el recubrimiento de poliolefina se aplica por el método de recubrimiento por extrusión, se ha encontrado conveniente incluir en ella
25
un material que facilite la operación de recubrimiento,

tal como la amida de un ácido graso, saturado o insaturado. Se obtiene una mejora adicional por bombardeo de la superficie del papel con electrones, como se describe en la memoria de la patente británica número 1.053.631.

5 Una ventaja de los papeles fotográficos y de la base de papel utilizable como base para papeles fotográficos, es que se pueden obtener con ellas impresiones brillantes sin el uso de la ferrotipia. Por ejemplo, el uso de un cilindro enfriado a baja temperatura
10 y muy pulimentado, proporcionará impresiones con un buen brillo sin necesidad de aplicar calor a la impresión.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

15 EJEMPLO 1.

Un papel de alta resistencia en húmedo, que había sido bombardeado con electrones, se recubrió por extrusión con una composición constituida por 89,29 partes en peso de un polietileno de densidad media, vendido bajo la marca registrada "Tenite" 2908, 0,162 partes
20 en peso de Ultramarine Blue "EBEX", 0,45 partes en peso de Raspberry Violet V-6260, 0,1 parte en peso de "Armid" 0, una oleilamida, y 10 partes en peso de Du-
25 Pont Tipure R-100, dióxido de titanio en forma de ruti-

lo, con un tamaño de partícula medio de 0,1 a 0,35 micras, y se trató con un cilindro metálico altamente pulimentado y enfriado a baja temperatura. La base de papel fotográfico obtenida se bombardeó con electrones y se recubrió con una emulsión fotográfica de halogenuro de plata en gelatina. Se encontró que el producto, después de exposición y revelado, daba impresiones fotográficas que tenían buen brillo y, generalmente, características aceptables.

EJEMPLO 2.

Un papel de alta resistencia en húmedo, que había sido bombardeado con electrones, se recubrió por extrusión con una composición constituida por 89,26 partes en peso del polietileno de densidad media utilizado en el ejemplo 1, 0,165 partes en peso de Ultramarine Blue "EBEX", 0,47 partes en peso de Raspberry Violet V-6260, 0,1 parte en peso de "Armid" O, una oleilamida, y 10 partes en peso de "Cabot" RF-1, dióxido de titanio en forma de rutilo, cuyo tamaño de partícula medio estaba comprendido en el margen de 0,1 a 0,35 micras, y se trató con un cilindro metálico altamente pulimentado y enfriado a baja temperatura. La base de papel fotográfico así obtenida fue bombardeada con

electrones y se recubrió con una emulsión fotográfica de halogenuro de plata en gelatina. El producto obtenido, después de exposición y revelado, resultó que daba impresiones fotográficas, que tenían buen brillo y características generalmente aceptables.

EJEMPLO 3.

Un papel de alta resistencia en húmedo, que había sido bombardeado con electrones, se recubrió por extrusión con una composición constituida por 89,73 partes en peso del polietileno de densidad media utilizada en el Ejemplo 1, 0,1640 partes en peso de Ultramarine Blue "EBEX", 0,0011 partes de "Hostaperm" Pink E, 0,10 partes en peso de "Armid" O, una oleilamida, y 10 partes en peso de dióxido de titanio DuPont R-100 y se trató con un cilindro metálico altamente pulimentado y enfriado a baja temperatura. La base de papel fotográfico así obtenida fue bombardeada con electrones y se recubrió con una emulsión fotográfica, para blanco y negro, de halogenuro de plata en gelatina. El producto obtenido, después de exposición y tratamiento, se encontró que daba excelentes impresiones fotográficas, que tenían buen brillo.

EJEMPLO 4

Un papel de alta resistencia en húmedo, que
había sido bombardeado con electrones, se recubrió por
5 extrusión con una composición constituida por 89,18 par-
tes en peso del polietileno de densidad media utiliza-
do en el Ejemplo 1, 0,1652 partes en peso de Shepard
Cobalt Blue Nº 3, 10 partes en peso de dióxido de tita-
nio DuPont R-100 y 0,7559 partes en peso de Raspberry
10 Violet V-6260, y se trató con un cilindro metálico
altamente pulimentado y enfriado a baja temperatura. La
base de papel fotográfico así obtenida se bombardeó con
electrones y, seguidamente, se recubrió con una emulsión
fotográfica de halógeno de plata en gelatina. El pro-
15 ducto obtenido, después de exposición y tratamiento, re-
sultó que daba excelentes impresiones fotográficas,
que tenían buen brillo.

EJEMPLO 5

20 Un papel de alta resistencia en húmedo, que ha-
bía sido bombardeado con electrones, se recubrió por
extrusión con una composición constituida por 89,83 par-
tes en peso del polietileno de densidad media utiliza-
25 do en el Ejemplo 1, 10 partes en peso de dióxido de ti-

tanio DuPont R-100, 0,16520 partes en peso de Shepard Cobalt Blue N° 3, y 0,00495 partes en peso de "Hosta-perm" Pink E, y se trató con un cilindro metálico altamente pulimentado y enfriado a baja temperatura. La base de papel fotográfico así obtenida fue bombardeada con electrones y, seguidamente, se recubrió con una emulsión fotográfica, para blanco y negro, de halogenuro de plata en gelatina. El producto obtenido, después de exposición y tratamiento, resultó que daba excelentes impresiones fotográficas, que tenían un buen brillo.

En cada uno de los anteriores ejemplos 1 a 5, el papel se había recubierto, por la cara inversa, con un recubrimiento de polietileno transparente.

EJEMPLO 6

Un papel de alta resistencia en húmedo, que había sido bombardeado con electrones, se recubrió por extrusión con la siguiente composición:

Polietileno de densidad media	89,75%
TiO ₂ , DuPont R-100	10,00%
Ultramarine Blue "EBEX"	0,10%
"Armid" O	0,10%
"Uvitex" OB	0,125%

Todos los porcentajes están dados en peso.

El recubrimiento se aplicó al papel en la proporción de 37 gramos por metro cuadrado y se trató con un cilindro metálico altamente pulimentado y enfriado a baja temperatura. Sobre la cara inferior o reverso del papel, se aplicó por extrusión un recubrimiento de polietileno transparente en la proporción de 22 gramos por metro cuadrado. El recubrimiento pigmentado se bombardeó con electrones y se aplicó sobre él una capa de una emulsión fotográfica de halogenuro de plata en gelatina. El producto fue sometido a exposición y tratado. Se obtuvieron impresiones fotográficas de buena calidad.

EJEMPLO 7

Un papel de alta resistencia en húmedo, que había sido bombardeado con electrones, fue recubierto por extrusión con la siguiente composición:

Polietileno de densidad media	89,6375%
Dióxido de titanio, R-100	10,0000%
Ultramarine Blue "EBEX"	0,1125%
Raspberry V-6260	0,0300%
"Uviter" OB	0,2200%

Todos los porcentajes están dados en peso.

El recubrimiento se aplicó al papel en la proporción de 37 gramos por metro cuadrado y se trató con

un cilindro metálico altamente pulimentado y enfriado a baja temperatura. Sobre la cara inferior del papel se aplicó por extrusión un recubrimiento de polietileno transparente, en la proporción de 22 gramos por metro cuadrado. El recubrimiento pigmentado fue bombardeado con electrones y, sobre él, se aplicó una capa de una emulsión fotográfica de halogenuro de plata en gelatina, para blanco y negro. El producto fue sometido a exposición y tratado. Se obtuvieron impresiones fotográficas de buena calidad.

El "Uvitex" OB es un abrillantador excelente para productos de acuerdo con la invención, en combinación con dióxido de titanio, debido a que no depende de la luz ultravioleta para su excitación máxima y, por ello, su eficacia no queda disminuida por la presencia de dióxido de titanio.

Las palabras "Kymene", "Armid", "Cabot", "Hostaperm" y "Uvitex" son marcas registradas.

REIVINDICACIONES

10

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada, ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Método de fabricar un soporte fotográfico, que comprende recubrir una base de papel con una capa de poliolefina por cada cara, caracterizado porque al menos una capa de poliolefina contiene un pigmento blanco, junto con un agente abrillantador óptico y/o un pigmento azul.

20

2ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque la poliolefina es polietileno.

25

3ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el agente abrillantador óptico-

co es un compuesto de bis benzoxazol-2-il-tiofeno.

4*.- Método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque la capa pigmentada contiene hasta un 1% en peso de pigmento azul.

5 5*.- Método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque la capa pigmentada contiene de 0,02 a 0,050% en peso del agente abrillantador óptico.

6*.- Método de fabricar un soporte fotográfico.

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

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

Madrid,

16 ENE. 1975

P.A.

Alberro de Elizaburu
Por Poder

15

20

25

8-1-75

- 17 -

RRA