

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

ES	(11) NÚMERO	44 9 6 7 2	(10) A3
	(22) FECHA DE PRESENTACION		

P.- 63.490
L4j/GFCS-L/
DV

PATENTE DE INTRODUCCION

A3 449.672 770701 G03G 5/026

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL G 0 3 C 5/026
--------------------------	---

(54) TITULO DE LA INVENCIÓN "METODO DE PREPARAR UN MATERIAL FOTOGRAFICO SENSIBLE A LA RADIACION" REVOCADO 10 JUN 1977	(56) PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION Gran Bretaña, 28 de Abril de 1969, Nº 1254635
---	---

(71) SOLICITANTE (ES) KODAK KODAK COMPANY
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 343 State Street, Rochester, Nueva York 14650, E.U.A.
(72) INVENTOR (ES)
(73) TITULAR (ES)
(74) REPRESENTANTE DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

Esta invención se refiere a la producción de soportes fotográficos y a los soportes así producidos.

El papel recubierto con polímero proporciona un material impermeable conveniente para soportes fotográficos.

5 Sin embargo, la superficie es hidrófoba y los recubrimientos fotográficos hidrófilos, especialmente las emulsiones de halogenuro de plata-gelatina, no se adherirán a menos que la superficie del polímero haya sido "tratada de manera que formen un substrato" o se le haya dado un tratamiento de activación. En el "tratamiento de una superficie para que forme un substrato", ésta es recubierta con una composición, que generalmente contiene un polímero, que se adherirá al recubrimiento polímero del papel y a la cual se adherirá, a su vez, la capa de emulsión fotográfica. Cuando se da a las superficies polímeras un tratamiento de activación, utilizando una intensa descarga en corona, las emulsiones fotográficas y las capas de coloides orgánicos similares, pueden ser aplicadas como recubrimiento con buena adherencia, sobre la superficie del polímero activada por la descarga en corona. Este método de adherir las emulsiones fotográficas a la superficie del polímero, reduce materialmente el coste de producción del papel fotográfico impermeable pero ofrece varias graves desventajas. Es decir, las películas de polímero que son usualmente aislantes, y el papel recubierto con los polímeros, desarrollan fácilmente cargas estáticas durante la manipulación y deben ser provistas de material antiestático. Para evitar estos defectos se incorporan capas conductoras eléctricamente entre las capas de polímero y/o aplicadas como recubrimiento sobre las capas de polímero, para disipar las cargas estáti-

10

15

20

25

30

cas. Se ha encontrado ahora que la descarga en corona activa la superficie del polímero de los materiales que contienen capas eléctricamente conductoras o que están recubiertos con ellas, de una manera o según un diseño tal que aparece un defecto pronunciado en la emulsión fotográfica o en las otras capas aplicadas como recubrimiento sobre la superficie activada, a los cuales se han denominado "líneas cruzadas". La figura 1 proporciona una reproducción a escala real de este defecto de línea cruzada, tal como aparece en una capa de emulsión de halogenuro de plata-gelatina, típica, o en otra capa aplicada como recubrimiento sobre una superficie de papel recubierta con polietileno activado por descarga en corona. Estas líneas cruzadas son provocadas por la presencia de diseños de carga eléctrica formados sobre la superficie del polímero por la descarga en corona activadora. Las líneas cruzadas se extienden a través de la hoja. El efecto de línea cruzada de la descarga en corona es tan pronunciado que, frecuentemente, hace inutilizable al soporte activado por descarga en corona para ser aplicado como recubrimiento con emulsiones fotográficas, ya que el diseño de línea cruzada es fácilmente visible en las pruebas hechas sobre las capas de emulsión.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona el método de preparar un material fotográfico sensible a las radiaciones, que comprende primeramente activar la superficie de un soporte polímero, que lleva o contiene una capa eléctricamente conductora, mediante una descarga en corona que tiene un componente de corriente alterna y, después, aplicar como recubrimiento una capa sensible a las radiaciones desde una cinta no soportada, de una composición

de recubrimiento acuosa, caracterizado porque (1) la frecuencia del componente de corriente alterna de la descarga en corona, (2) la velocidad del movimiento de la banda durante la activación por la descarga en corona, y (3) la

5 velocidad del movimiento de la banda activada una vez que ha pasado la cinta de recubrimiento, están todas ellas correlacionadas de tal modo que el diseño de la carga electrostática pasa por la cinta a una frecuencia mayor o menor que la frecuencia natural de la cinta.

10 El efecto del tratamiento de descarga en corona activadora, sobre la cinta de recubrimiento, variará dependiendo en parte de la composición de la cinta, por ejemplo, de su volumen o inercia y de la máquina recubridora que aplica la cinta de recubrimiento a la superficie del polímero.

15 Sin embargo, no es posible calcular directamente si el efecto del tratamiento activador será inaceptable para una velocidad de recubrimiento elegida.

Una cinta de emulsión fotográfica que está siendo aplicada como recubrimiento con una máquina de recubrimiento determinada, tiene una frecuencia de vibración significativa y mensurable, y responde a una energía ondulatoria, tal como ondas sonoras, a diversas frecuencias. Al resultar resonante para dicha energía ondulatoria, por ejemplo su respuesta a la energía ondulatoria comunicada a la frecuencia

20 natural de la cinta, la variación de amplitud de la vibración de la cinta produce la aparición de irregularidades rechazables en el recubrimiento. Una fuente de energía ondulatoria a la cual responde la cinta es aquella que se comunica mediante un diseño de carga electrostática sobre un

25 soporte. Así, parece que la cinta de recubrimiento resuena

30

5 con el diseño ondulatorio de la carga estática sobre las superficies de polímero activadas por la descarga en corona, provocando líneas cruzadas siempre que el diseño de carga está presente, es decir pasa por el punto de recubrimiento, a la frecuencia de vibración natural de la cinta. Dicho de otro modo, parece que a medida que la cinta se aproxima a la superficie de polímero activada, ésta responde al diseño ondulatorio electrostático sobre ella y las cargas positiva y negativa alternativas sobre la superficie activada, tienden a repeler y atraer a la cinta de recubrimiento. Cuando se alcanza la resonancia, la cinta de emulsión no recubre uniformemente a la superficie del polímero activada, y las líneas cruzadas mencionadas son visibles en la capa de emulsión una vez que ésta última ha sido sometida a tratamiento.

10 Por consiguiente, en la presente invención, la frecuencia de corriente de la descarga en corona puede ser seleccionada de tal modo que se evite la resonancia de la cinta de recubrimiento con la superficie activada, de tal manera que las líneas cruzadas no aparezcan y que se obtenga, por consiguiente, un producto excelente.

15 La frecuencia natural de la cinta de recubrimiento variará, dependiendo en parte de la composición de la cinta, por ejemplo, de su viscosidad aparente o inercia y de la máquina recubridora que aplica la cinta de recubrimiento a la superficie del polímero. Cuando es deseable medir realmente la resonancia o la frecuencia natural de una cinta de recubrimiento, esto puede efectuarse fácilmente utilizando un audiooscilador y observando la cinta a medida que varía la frecuencia del sonido. Se prefiere escoger

una frecuencia de descarga en corona comprendida entre 30.000 y 40.000 herzios y una velocidad del tratamiento ac
tivador, así como una velocidad de recubrimiento, compren-
5 un método empírico para determinar, en un caso dado, la
frecuencia de corriente útil de la descarga en corona para
diferentes velocidades de recubrimiento en una máquina.
Por ejemplo, se puede determinar primeramente si una des-
carga en corona del tipo de descarga disruptiva de 60 herzios,
10 aplicada a una superficie de polímero provista de capas an-
tiestáticas a 50.000 voltios y 30 metros por minuto, propor-
ciona un diseño de carga, el cual, cuando es recubierto con
una emulsión de halogenuro de plata a 30 metros por minuto,
provoca un diseño de línea cruzada rechazable en la capa de
15 emulsión. La frecuencia de corriente de la descarga en co-
rona puede variarse, entonces, desde 100 a 10.000 herzios,
y aplicarse sobre él la emulsión como recubrimiento, a va-
rias velocidades, observando la frecuencia de la corriente
y las velocidades para las cuales es todavía rechazable el
20 espaciamiento de la carga en corona de línea cruzada sobre
la superficie del polímero y, en particular, observando cuan-
do el espaciamiento es suficientemente pequeño para que la
cinta de recubrimiento de emulsión no responda significati-
vamente y se obtenga sobre la superficie del polímero un re-
25 cubrimiento de emulsión uniforme. Se pueden obtener datos
similares variando la velocidad de aplicación de la descar-
ga en corona a la superficie del polímero, así como la velo-
cidad de recubrimiento de emulsión.

Además de regular la frecuencia de la descarga en coro-
30 na, la intensidad de la descarga en corona debe mantenerse

a un nivel bastante alto, del orden de 25.000 a 50.000 voltios máximos, dependiendo en parte de la superficie de polímero particular que está siendo activada, del tipo de emulsión de halogenuro de plata que se aplica como recubrimiento subsiguientemente, en particular del coloide hidrofílico presente en el recubrimiento, de la velocidad de la banda y del número de electrodos, con el fin de obtener una adherencia adecuada de las capas de emulsión a la superficie activada. A estos voltajes, la descarga en corona es eficaz para dar una buena adherencia cuando se aplica a la superficie del polímero a velocidades de la banda del orden de 30 a 300 metros por minuto o superiores. Los voltajes más altos se utilizan, también, de tal manera que se pueda utilizar un espaciamiento de banda a electrodo de, por ejemplo, de 3,18 a 6,35 mm, permitiendo todavía que tenga lugar una descarga en corona. Los voltajes bajos, tales como de 10.000 voltios, pueden requerir un espaciamiento de banda a electrodo tan pequeño para producir la descarga en corona, que los empalmes de la hoja de polímero no puedan pasar a través del aparato o que solamente puedan utilizarse hojas de polímero muy delgadas. Existe la evidencia de que para voltajes por encima de los 70.000 voltios, algunas superficies de polímeros, tales como las de polietileno sobre papel, se agujerean. Se puede esperar que otras capas de polímeros resistan esta acción de la descarga en corona y pueden necesitarse voltajes por encima de los 70.000 voltios en realidad, para conseguir una adherencia apropiada de las capas fotográficas. Como se describe detalladamente a continuación, el ángulo de contacto de una gota de agua sobre la superficie del polímero activada, puede utilizarse para

predecir la adherencia de una capa de coloide orgánico hidrófilo a la superficie activada. Sin embargo, en otros casos, las emulsiones deben ser en realidad aplicadas como recubrimiento sobre la superficie activada para determinar el grado de adherencia.

Los soportes fotográficos que son activados por el tratamiento en corona, como se describe anteriormente, incluyen películas o superficies de diversos polímeros, incluyendo los polímeros de adición y de condensación que pueden ser activados por descarga en corona para llevar a cabo una adherencia de los materiales hidrófilos, tales como la gelatina. Estos polímeros incluyen poliolefinas, tales como polietilenos y polipropilenos y copolímeros de etileno-propileno, poliestireno, polibutenos, polipentenos, ésteres de ácido poliacrílico, poliésteres lineales y policarbonatos, tales como poli(tereftalatos de etileno), poliamidas, tales como nilón, ésteres de celulosa, poliacrilonitrilo, poli(cloruro de vinilideno) y otros copolímeros de los monómeros indicados, tales como copolímeros de etileno-acetato de vinilo. El papel recubierto con estos polímeros es especialmente útil.

Como se ha mencionado anteriormente, la invención es muy útil con estas películas de polímero y con el papel recubierto con los polímeros, cuando se incorpora al soporte un material eléctricamente conductor. La descarga en corona actúa en cooperación con el material eléctricamente conductor, para producir una intensificación de la carga estática que provoca el mencionado defecto de recubrimiento. Como se ilustra en los ejemplos siguientes, las capas externas eléctricamente conductoras pueden aplicarse como re

5 cubrimiento sobre la superficie opuesta del polímero que
ha de ser recubierta con la capa de emulsión fotográfica,
para reducir el efecto de las cargas estáticas. Sin embar
go, el recubrimiento del material eléctricamente conductor
propriamente dicho sobre la superficie de polímero activada
por descarga en corona, puede dar como resultado que se
forme un diseño de línea cruzada rechazable en la capa an
tiestática. Así, para evitar este defecto de recubrimien
to, debe seleccionarse también la frecuencia de la descar
10 ga en corona utilizada para activar esta superficie de po
límero, de tal modo que se evite la resonancia del mate
rial eléctricamente conductor a medida que éste está sien
do aplicado sobre la superficie de polímero activada. Las
capas eléctricamente conductoras particularmente útiles pa
15 ra fines antiestáticos, se describen con mayor detalle en
la patente británica número 1.177.149. Un material anties
tático interno puede incorporarse en el soporte de políme
ro, en el papel o sobre la superficie del papel que está
siendo recubierto con los materiales polímeros anteriores,
20 o en las capas polímeras existentes sobre el papel. Tales
capas antiestáticas internas se describen en la memoria de
la patente británica número 1.019.664.

Las capas fotográficas que son aplicadas como recubri
miento sobre las superficies de polímero activadas por des
25 carga en corona, de la manera descrita anteriormente, in
cluyen toda clase de capas de coloides orgánicos, tales co
mo intercapas de gelatina, capas de filtro de gelatina y
capas de emulsión de halogenuro de plata-gelatina. El ha
logenuro de plata puede ser, por ejemplo, bromuro de plata,
30 yoduro de plata, cloruro de plata o cristales mixtos de es-

5 tos halogenuros de plata, por ejemplo, clorobromuro de plata. El coloide orgánico hidrófilo de estas capas es, preferiblemente, gelatina, pero puede ser reemplazada por completo o en parte, por nuevos derivados de gelatina conocidos, por polímeros solubles en agua, tales como acetato de celulosa parcialmente hidrolizado, éter metílico de celulosa, poli(alcohol vinílico), copolímeros de acetato de vinilo hidrolizados, copolímeros de alcohol vinílico-acetato de vinilo, y copolímeros de acrilato de alcohol-ácido

10 acrílico.

15 Los materiales representativos para fotografía en color comprenden, superpuestos sobre la superficies activadas por descarga en corona, capas de emulsión de halogenuro de plata sensibles a la luz roja, verde y azul, que contienen, respectivamente, un copulador formador de cian (por ejemplo, un compuesto fenólico), un copulador formador de magenta (por ejemplo, un compuesto de 5-pirazolina) y un copulador formador de amarillo (por ejemplo, un compuesto de cetometileno de cadena abierta). En las patentes de Estados Unidos números 2.407.293, 2.640.776 y 2.956.876, se describen copuladores no difusores, adecuados. Los copuladores pueden incorporarse a las capas de emulsión de acuerdo con procedimientos bien conocidos, por ejemplo, utilizando disolventes de copuladores, como se describe en la patente de Estados Unidos 2.322.027.

20

25

30 Los materiales fotográficos de la invención, preparados como se ha descrito, por recubrimiento de una o varias capas de emulsión sobre las superficies polímeras activadas por descarga en corona, después de exposición a un objeto, son sometidos a tratamiento de la manera usual, me-

diante el uso de soluciones reveladoras de halogenuro de plata y soluciones fijadoras o soluciones estabilizadoras. Los materiales sensibles que tienen las capas de emulsión de copulador incorporadas y superpuestas, pueden ser ex-

5 puestas a transparencias en color negativas o positivas, y ser tratados directamente a positivos en color, mediante el uso de soluciones reveladoras convencionales, que contienen agentes reveladores de halogenuro de plata y amina aromática primaria, de la manera conocida, para métodos

10 negativos o de inversión. Seguidamente, las imágenes de plata se blanquean y se eliminan junto con el halogenuro de plata residual, dejando en las capas imágenes de colorante coloreadas substractivamente.

La aplicación como recubrimiento de las capas fotográficas sobre la superficie de polímero activada no debe re-

15 trasarse demasiado, o se reducirá la adherencia. En general, no tiene lugar ningún problema de deterioro de la adherencia cuando las operaciones de activación y de recubrimiento tienen lugar, sucesivamente. La figura 2 muestra

20 el cambio de adherencia de una emulsión de halogenuro de plata-gelatina y copulador incorporado a una superficie de polietileno activada por descarga en corona, cuando se retrasó la aplicación de la emulsión como recubrimiento durante periodos de tiempo comprendidos entre 0,01 y 100 ho-

25 ras. Otras emulsiones en color de halogenuro de plata pueden aplicarse como recubrimiento, con buena adherencia, durante un tiempo tan prolongado como de 7 días después de la activación por descarga en corona y, ordinariamente, se puede esperar que las emulsiones ordinarias de blanco y negro

30 se adhieran, si se aplican como recubrimiento un año des-

pués de la activación de la superficie del polímero. En la figura 2, el "ángulo de contacto" en grados, es una medida de la adherencia de la capa de emulsión a la superficie de polímero activada por descarga en corona. En el caso de la superficie de polietileno, si la superficie activada por descarga en corona tiene un ángulo de contacto inferior a 76° , por ejemplo de 40 a 75° , es usualmente adecuada la adherencia en seco y en húmedo de las capas de gelatina. El término "ángulo de contacto" es el ángulo formado entre una gota de agua destilada colocada sobre una superficie horizontal de la capa de polímero activada, y la capa. El ángulo de contacto se mide proyectando la imagen de la gota sobre una pantalla adecuada, utilizando un proyector de contorno y midiendo el ángulo de una línea tangente a la imagen de la gota en el punto en que el borde de la gota toca a la muestra. En la obtención de los datos de la figura 2, un rollo de papel recubierto de polietileno, fue activado por descarga en corona, utilizando una descarga en corona de 60 hercios, del tipo de descarga disruptiva, a un voltaje alto (de más de 50.000 voltios) a aproximadamente 37 metros por minuto, de tal manera que se obtenga una adecuada adherencia de la emulsión. Seguidamente, se envejecieron las muestras durante hasta 100 horas, y se aplicó sobre ellas, como recubrimiento, una emulsión de halogenuro de plata y copulador incorporado, se sometieron a exposición y se trataron mediante las operaciones usuales de revelado en color. Como resultado de ello, las muestras activadas por descarga en corona que habían sido mantenidas hasta 48 horas, tuvieron todas ellas una buena adherencia de la emulsión.

La descarga en corona aplicada a las superficies del polímero se suministra mediante fuentes de energía bien conocidas. La fuente de energía del tipo de descarga disruptiva para la descarga en corona ha suministrado corriente a los electrodos mediante un oscilador excitado de descarga disruptiva de una manera bien conocida. La variación de la frecuencia de la corona se obtiene cambiando la frecuencia de la energía primaria del oscilador que modula la salida del oscilador. Esta frecuencia de suministro será modulada adicionalmente por el ritmo de encendido de la descarga disruptiva, usualmente de una frecuencia de 4 a 10 veces más alta, y la frecuencia resonante del circuito sintonizado, frecuentemente de 200 kilohertzios a 500 kilohertzios. Para obtener una adherencia adecuada de la capa de emulsión a la superficie activada por descarga en corona se usan de 25.000 a 50.000 voltios o voltajes mayores. Los voltajes de este margen son adecuados para la activación por descarga en corona de polímeros a velocidades de banda de 30 a 300 metros por minuto o superiores. Este voltaje de salida se varía espaciando las descargas disruptivas y variando el voltaje primario suministrado al oscilador.

Como alternativa del generador de descarga disruptiva, se puede utilizar uno del tipo llamado de "onda continua". Los grupos simples de motor rotativo-generador, o los osciladores de lámpara, proporcionan tales salidas. El control de frecuencia se obtiene mediante control de la velocidad del motor accionador, en el caso de los generadores a motor y mediante la elección de parámetros de circuito con los osciladores de lámpara. La frecuencia es, preferible-

mente, mayor de 200 hercios. El voltaje del generador de onda continua es aumentado de valor mediante un transformador de derivación múltiple, y es variado mediante control del campo en el caso de los generadores a motor, desde

5 5.000 voltios a 30.000 voltios o más, para velocidades de banda de 30 a 300 metros por minuto. La descarga en corona puede aplicarse a la superficie polimérica de un soporte, por ejemplo, por medio de varios electrodos metálicos colocados próximos a la superficie polimérica, cuando la superficie polimérica está pasando por encima de un rodillo

10 metálico conectado a tierra y recubierto con un material dieléctrico, tal como un poliéster lineal. De manera similar, se puede utilizar un rodillo metálico para soportar la banda, estando la otra disposición de electrodo en situación planetaria y equidistante de la superficie del rodillo metálico, y estando cada uno de ellos recubierto con un dieléctrico, por lo menos, por la superficie más próxima al rodillo metálico. Como se ha mencionado anteriormente, el espaciamiento de los electrodos respecto de la superficie del polímero y del rodillo conectado a tierra debe ser adecuada para producir la descarga en corona para

20 el voltaje utilizado y permitir aún así el libre paso de la hoja polimérica a través de la zona activadora. Se puede utilizar una descarga en corona suministrada por una corriente que tenga un componente alterno, por ejemplo, una corriente alterna de onda continua o una corriente continua modulada, por ejemplo, una combinación de corriente alterna superpuesta a una corriente continua. Sin embargo, parece no existir ninguna ventaja en la utilización de la descarga en

30 corona con corriente continua, debido a que la descarga en

corona con corriente alterna requiere mucha menos energía y, por lo tanto, es considerablemente menos cara de utilizar.

Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar la invención.

Ejemplo I

Efecto del material antiestático.

Muestra 1.

Se utiliza un papel recubierto de polietileno, exento de material antiestático, que tiene sobre cada una de sus superficies aproximadamente 4 kg de polietileno/100 m². Una superficie de polietileno se activa a 37,5 metros por minuto con una descarga en corona proporcionada por una fuente de energía del tipo de descarga disruptiva, de 60 hercios, a 50.000 voltios de corriente alterna, para obtener un ángulo de contacto inferior a 75°. Sobre la superficie activada se aplica como recubrimiento una emulsión de halogenuro de plata-gelatina, a la misma velocidad y desde una tolva de recubrimiento del tipo convencional para material granular. Se expone la capa de emulsión y se revela con una solución reveladora para blanco y negro. La imagen de plata obtenida en la capa de emulsión muestra que la capa de emulsión es bastante uniforme y está firmemente adherida a la superficie activada, pero la capa es menos uniforme que cuando se utiliza una descarga en corona de por lo menos 200 hercios.

Muestra 2.

Al anterior papel recubierto de polietileno, que contiene 4 kg de polietileno/100 m², sobre cada una de sus superficies, se le dota de una capa interna eléctricamente

conductora, de una mezcla de sílice coloidal y del compuesto para-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenoxietoxietilsulfonato sódico, como se describe en el Ejemplo 3 siguiente, habiendo sido primeramente activada la superficie de polietileno con la descarga en corona, como se ha descrito anteriormente. La otra superficie de polietileno se trata con una descarga en corona, como se ha descrito en relación con la muestra 1, después de lo cual se aplica una composición viradora electrostática, para revelar el diseño electrostático de línea cruzada mostrado a escala en la figura 1. Después de sensibilizar la superficie de polietileno activada con la emulsión de halogenuro de plata, a la misma velocidad a que se aplicaba la descarga en corona, el mismo diseño de línea cruzada es débilmente visible sobre la superficie seca de la capa de emulsión. Después de una exposición uniforme de la capa a la luz y de tratarla en la composición reveladora para blanco y negro, se obtiene una imagen de plata por toda la capa, que tiene un diseño de línea cruzada similar al mostrado en la figura 1. Cuando se sacan copias sobre la capa de emulsión, la calidad no es aceptable.

Se realiza el procedimiento de la muestra 2, a excepción de que la frecuencia de corriente de la descarga en corona es de 400 hercios en lugar de 60 hercios, cuando se activa la superficie de polietileno a 37,5 metros por minuto. La aplicación del virador electrostático inmediatamente después de la activación de la superficie de polietileno, mostraba la presencia de un diseño electrostático de línea cruzada, cuyas líneas estaban espaciadas solamente de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,6 mm entre sí. Una vez

que se hubo aplicado como recubrimiento la emulsión de halogenuro de plata sobre la superficie activada a 37,5 metros por minuto, ésta se adhiere firmemente, en húmedo y en seco, y al someterla a tratamiento no muestra ninguna evidencia del mencionado diseño de línea cruzada. Como se ha mencionado anteriormente, éste y el subsiguiente trabajo sobre la máquina de recubrimiento, indican que, en general, cuando se aplican como recubrimiento soluciones de coloides orgánicos, tales como soluciones de gelatina acuosas, dispersiones de halogenuro de plata-gelatina, soluciones decolorantes, emulsiones de halogenuro de plata que contienen copuladores de color y disolventes de copulador, y se aplican como recubrimiento dichas soluciones sobre las superficies de polímeros activadas por descarga en corona generada por una corriente de por lo menos 400 hercios, utilizando las apropiadas velocidades de recubrimiento, resulta una cinta de recubrimiento que no responde efectivamente al diseño de descarga en corona, obteniéndose de este modo un recubrimiento uniforme sobre la superficie de polímero activada.

EJEMPLO 2.

Se prepara de la manera siguiente, un material en color, fotográfico, de capas múltiples:

Un papel fotográfico se recubre con una solución de gelatina de sal conductora, para proporcionar una capa interna antiestática, eléctricamente conductora, y se recubre por extrusión, por ambas caras, con polietileno en una proporción de 4 kg/100 m². Desde una dispersión acuosa de hidroxietilcelulosa, sílice coloidal y el compuesto para-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenoxietoxietilsulfonato sódico,

se aplica como recubrimiento una capa externa, antiestática, eléctricamente conductora, sobre la cara inferior o revés del papel recubierto de polietileno, como se describe en la patente número 1.177.149, habiendo sido activado primero, preferiblemente, el polietileno por descarga en corona, preferiblemente, de frecuencia diferente que la sensibilidad a la frecuencia de la capa antiestática. Seguidamente, la otra superficie de polietileno se activa con un tipo de descarga en corona del tipo de descarga disruptiva de 400 hercios, a un voltaje de 50.000 voltios, y a una velocidad de banda de 37,5 metros por minuto. Se utiliza una tolva doble para aplicar una capa de emulsión de gelatina, sensible al azul, que contiene un copulador formador de amarillo, y una intercapa de gelatina simultáneamente, como una cinta no soportada, a la superficie de polietileno activada, a una velocidad de 37,5 metros por minuto. Otros pares adicionales de capas son capas de emulsión de halogenuro de plata y gelatina, destinadas a un revelado en color por inversión y sensibles principalmente, respectivamente, a la luz verde y roja, y que contienen, respectivamente, copuladores formadores de magenta y de cian, y que tienen una intercapa de gelatina, son aplicadas como recubrimiento de la misma manera. El primer par de capas es aplicado como recubrimiento a 37,5 metros por minuto, a continuación de la activación por descarga en corona.

El material resultante se expone a un original en color, y se trata por métodos de revelado en color por inversión, conocidos, con el resultado de que el defecto de línea cruzada mencionado no aparece en las imágenes coloreadas positivas. La adherencia de las capas a la superficie

de polietileno activada por descarga en corona, es excelente. Cuando las capas se aplican como recubrimiento de la misma manera sobre la superficie de polietileno activada con una descarga en corona de 50.000 voltios y 600 herzios, a 37,5 metros por minuto, el defecto de línea cruzada era pronunciado y el producto no aceptable.

EJEMPLO 3

Un papel fotográfico que contiene un material eléctricamente conductor, es recubierto por extrusión, por cada cara, con 4 kg/100 m² de poli(tereftalato de etileno), y se le dota de una capa externa antiestática, sobre la cara inferior, tal como se describe en el Ejemplo 2. La activación de la superficie de polímero opuesta a la capa antiestática, con la descarga en corona de 60 herzios a 37,5 metros por minuto, provoca una fuerte adherencia de las capas de emulsión de halogenuro de plata-gelatina con copulador incorporado, aplicadas simultáneamente. Sin embargo, el diseño de línea cruzada mencionado aparece en todas las capas de emulsión. Cuando se aumenta la frecuencia de línea de descarga en corona hasta 400 herzios, y se aplica a 37,5 metros por minuto, y las emulsiones se aplican como recubrimiento a la misma velocidad, el defecto de línea cruzada no se observa. Inesperadamente, no aparece ningún velo o turbidez en la capa de emulsión sensible al azul, y la capa de emulsión sensible al verde no contiene ninguna mancha de agua. Esto es contrario al efecto del papel recubierto de polietileno activado por descarga en corona, sobre las emulsiones.

EJEMPLO 4

Se aplica una descarga en corona desde una fuente de

energía de onda continua de 3.000 hercios y de un voltaje de 28.000 voltios, a una velocidad de 90 metros por minuto, sobre la superficie de polietileno, en lugar de la descarga en corona de tipo de descarga disruptiva del procedimiento del ejemplo 2, y las emulsiones se aplican como recubrimiento en línea o sucesivamente, a la misma velocidad, con el resultado de que no era visible el defecto de la línea cruzada en las capas de emulsión superpuestas. Las indicaciones son de que esta descarga en corona de onda continua permite una latitud algo mayor en la frecuencia de la descarga en corona para una determinada velocidad de recubrimiento de la emulsión, ya que se tiende a obtener una carga estática más al azar sobre la superficie de polímero activada. Asimismo, la fuente de energía de onda continua es materialmente menos cara de utilizar que la fuente de energía del tipo de descarga disruptiva, debido a que el coste del equipo es más bajo y a que este equipo tiene más altos rendimientos.

EJEMPLO 5

En el ejemplo 2 se utiliza un material laminar de polietileno pigmentado, que contiene un material antiestático, en lugar del papel recubierto de polietileno. La descarga en corona de 250 hercios aplicada a la superficie del polietileno a la velocidad de recubrimiento con emulsión de 21 metros por minuto, da como resultado una buena adherencia de las capas de emulsión y no se pone de manifiesto ningún defecto de línea cruzada.

EJEMPLO 6

Se realiza el procedimiento del Ejemplo 2, a excepción de que se utiliza una descarga en corona de onda continua,

de 3000 hercios a 28.000 voltios y a 37,5 metros por minuto, siendo las emulsiones aplicadas como recubrimiento a la misma velocidad sobre la superficie de polietileno, activada a una velocidad de 37,5 metros por minuto. No está presente el defecto de línea cruzada y las emulsiones se adhieren bien.

EJEMPLO 7

Un papel recubierto de polietileno, preparado como en el Ejemplo 2, se activa con una descarga en corona de onda continua de 10.000 hercios a una velocidad de 240 metros por minuto y a un voltaje de 50.000 voltios. Sobre ella se aplica como recubrimiento una capa de emulsión de halógeno de plata y gelatina, a 240 metros por minuto. Después de revelar la emulsión en una composición reveladora de hidroquinona, no se advierten irregularidades de recubrimiento y la emulsión se adhiere fuertemente.

EJEMPLO 8

Se realiza el procedimiento del Ejemplo 2, a excepción de que se utiliza polipropileno en lugar de polietileno y, preferiblemente, se activa la superficie de polipropileno en un mayor grado, bien sea utilizando una descarga en corona de más alto voltaje, o aplicando ésta a una velocidad de la banda inferior. Así, la emulsión de gelatina se adhiere satisfactoriamente cuando el ángulo de contacto obtenido por la activación de descarga en corona es inferior a aproximadamente 54° , mientras que en el caso del polietileno, es adecuado un ángulo de contacto inferior a 76° , aproximadamente. Como resultado de regular la frecuencia de la descarga en corona y la velocidad de recubrimiento, la emulsión se adhiere bien a la superficie de polipropileno;

no se observa el defecto de línea cruzada.

5

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 preparar un material fotográfico sensible a la radiación, que comprende, primeramente, activar la superficie de un soporte polímero, que lleva o contiene una capa eléctricamente conductora, con una descarga en corona que tiene un componente de corriente alterna y, después, aplicar como recubrimiento una capa sensible a la radiación, desde una cinta no soportada, de una composición de recubrimiento acuosa, caracterizado porque (1) la frecuencia del componente de corriente alterna de la descarga en corona, (2) la velocidad del movimiento de la banda durante la activación por la descarga en corona, y (3) la velocidad de movimiento de la banda activada, pasada la cinta de recubrimiento, están todas ellas relacionadas de tal modo que el diseño de la carga electrostática pasa por la cinta a una frecuencia mayor o menor que la frecuencia natural de la cinta.

30

2ª.- Método como se ha reivindicado en la reivindicación 1ª, en el que la capa sensible a la radiación es una capa de emulsión de halogenuro de plata.

5 3ª.- Método como se ha reivindicado en la reivindicación 1ª o reivindicación 2ª, en el que la cinta o la composición de recubrimiento acuosa comprendían dos o más láminas, una de las cuales, por lo menos, es una capa de emulsión de halogenuro de plata.

10 4ª.- Método como se ha reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el soporte polímero es papel que tiene superficies poliméricas sobre cada cara.

15 5ª.- Método como se ha reivindicado en la reivindicación 4ª, en el que las superficies poliméricas son polietileno, polipropileno, un copolímero de etileno-propileno o un poliéster lineal.

20 6ª.- Método como se ha reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la descarga en corona de corriente alterna es suministrada por una fuente de energía de descarga disruptiva, accionada por corriente alterna, y la frecuencia de la corriente alterna es mayor de 200 hercios.

25 7ª.- Método como se ha reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que la descarga en corona de corriente alterna es suministrada por una fuente de energía de onda continua, a una frecuencia fundamental mayor de 200 hercios.

30 8ª.- Método como se ha reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que una cara no sensibilizada del soporte lleva una capa antiestática,

eléctricamente conductora.

5 9ª.- Método como se ha reivindicado en la reivindicación 8ª, en el que la capa antiestática es una mezcla de sílice coloidal y, por lo menos, una sal de metal alcalino de ácido 2,5-naftalendisulfónico, un sulfonato de poliéster alcohol-arílico o un ácido carboxílico polímero.

10 10ª.- El método como se ha reivindicado en la reivindicación 8ª, en el que la capa antiestática es una mezcla de sílice coloidal y para(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenoxietilsulfonato de sodio.

11ª.- Método como se ha reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes 4ª a 9ª, en el que el papel contiene sulfato sódico.

15 12ª.- Método como se ha reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el soporte es recubierto simultánea o sucesivamente con dos o más capas de emulsión de halogenuro de plata, que contienen agentes de copulación formadores de color.

20 13ª.- Método como se ha reivindicado en la reivindicación 11ª, en el que el soporte está recubierto con tres capas de emulsión de halogenuro de plata, sensibles a las regiones roja, verde y azul del espectro, y que contienen, respectivamente, agentes de copulación formadores de color cian, magenta y amarillo.

25 14ª.- "MÉTODO DE PREPARAR UN MATERIAL FOTOGRÁFICO SENSIBLE A LA RADIACIÓN".

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan, y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 10. AGO. 1976

P. A.

Fernando de Elizaburu
Per' Poder.

5

10

15

20

25

30

FIG. 1.

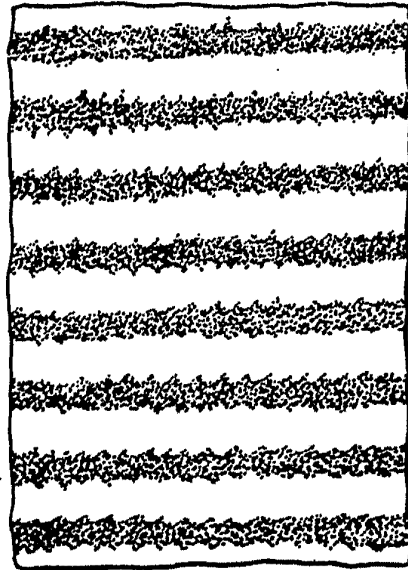


FIG. 2.

