

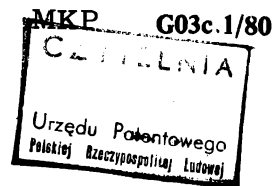
Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 57b,1/80

Zgłoszono: 08.XII.1969 (P 137 389)

Pierwszeństwo: 09.XII.1968 Wielka
Brytania

Opublikowano: 28.XII.1973

Współtwórcy wynalazku: August Jean Van Peasschen, Eric Maria Brinckman,
Wilfried Florent De Geest

Właściciel patentu: Agfa — Gevaert N.V., Mortsel (Belgia)

Sposób zwiększania adhezji hydrofilowej warstwy materiałów fotograficznych
do warstwy podkładowej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób zwiększania adhezji hydrofilowej warstwy materiałów fotograficznych do warstwy podkładowej.

Z holenderskiego opisu patentowego nr 6813952 znany jest materiał fotograficzny zawierający hydrofobowe podłoże, będące nośnikiem warstwy, która bezpośrednio przylega do hydrofobowego podłoża i składa się z 45–99,5% wagowych, co najmniej jednego zawierających chlor monomerów chlorku winylidenu i chlorku winylu, 0,5–10% wagowych hydrofilowego monomeru nienasyconego etylenowo, 0–54,5% wagowych co najmniej jednego, innego, zdolnego do polimeryzacji, nienasyconego etylenowo monomeru oraz drugiej warstwy, zawierającej mieszaninę w stosunku wagowym 1 : 3 – 1 : 0,5 żelatyny i kopolimeru z 30–70% wagowych butadienu z co najmniej jednym zdolnym do kopolimeryzacji, nienasyconym etylenowo monomerem.

W wyżej wymienionym opisie patentowym określenie „materiały fotograficzne” oznacza elementy i materiały stosowane w różnych układach fotoreprodukcji. Odpowiednim przykładem wymienionych układów są światłoczułe halogenowo-srebrne emulsje, sposoby elektrograficzne i elektrofotoğraficzne, gdzie rejestrację obrazu osiąga się za pomocą światłoczułych substancji półprzewodzących.

Nicoczekiwanie stwierdzono, że jeżeli błonę poliestrową, taką jak błonę polietylenowo-tereftalanową stosuje się jako podłoże z naniesioną pierwszą warstwą podkładową, jak to opisano w wymienionym opisie patentowym, to można nie nakładać drugiej warstwy składającej się z mieszaniny żelatyny i kopolimeru butadienu o ile po nałożeniu pierwszej warstwy podkładowej powierzchnia tej ostatniej jest poddana wyso-

2

konapięciowemu koronowemu wyładowaniu elektrycznemu.

Sposób zwiększania adhezji hydrofilowej warstwy materiałów fotograficznych do warstwy podkładowej, którą stanowi naniesiona na błonę poliestrową warstwa kopolimeru, zawierającego co najmniej jeden z zawierających chlor monomerów chlorku winylidenu i chlorku winylu według wynalazku polega na tym, że warstwę kopolimeru, przed nałożeniem warstwy hydrofilowej poddaje się działaniu wyładowania koronowego o wielkiej częstotliwości w zakresie od 10 do 100 kHz, wytwarzającego prąd o natężeniu od $0,5 \times 10^{-3}$ do $1,5 \times 10^{-3}$ A/cm.

W celu wytworzenia wyładowania koronowego o wielkiej częstotliwości warstwę podkładową wprowadza się na przykład między uziemioną rolkę a elektrodę koronową, przy czym warstwa kopolimeru jest zwrócona do tej elektrody. Wysokie napięcie przykłada się następnie do elektrody koronowej.

Napromienianie za pomocą wyładowań koronowych może być dokonane w dowolnym czasie przed nałożeniem następnych warstw na błonę poliestrową z naniesioną warstwą kopolimeru. Korzystnie napromienianie to wykonuje się bezpośrednio przed nakładaniem następnych warstw.

Hydrofobowe podłoże błony poliestrowej do stosowania w ciętym w arkuszu materiale, zawiera wysoko polimerowe liniowe poliestry, takie jak polietyleno-tereftalany. Takie podłoża są pokryte chlorkiem winylidenu i/lub kopolimerową warstwą chlorku winylu, a następnie poddane wyładowaniu koronowemu w celu polepszenia adhezji hydrofilowej układu warstwowego.

Warstwa hydrofilowa obrobionej elektrycznie warstwy podkładowej materiału fotograficznego pociętego w arkusze, może być albo przeniesiona z innego materiału lub wytworzona na tym materiale na mokro (w płynie). Warstwa hydrofilowa może zawierać jedną lub więcej z następujących substancji: półprzewodzące substancje w odpowiednim środku wiążącym, elektroprowadzące substancje w odpowiednim środku wiążącym, barwniki w fotoutwardzalnym lub fotorozpuszczalnym środku wiążącym, środki matujące lub nieprzezroczyste białe barwniki w odpowiednim środku wiążącym, substancje światłoczułe zawierające halogenek srebra, substancje fotoprzewodzące i inne światłoczułe składniki, na przykład sole dwuazoniowe, sulfoniary dwuazowe, rozpuszczalny barwnik, na przykład barwnik mogący ulec wybleśnieniu składową sprzęgającą barwnika, na przykład składową sprzęgającą barwnika, która jest używana w fotografii barwnej na halogenku srebra oraz wywoływacz nukleinowy używany w produkcji obrazów srebrowych zgodnie z odwracalnym procesem dyfuzyjnym srebro-halogenowym.

Przy naświetlaniu lub reprodukcji w celu utworzenia hydrofilowego wzoru reliefowego, warstwę hydrofilową przenosi się z podłoża chwilowego na podłoże stałe materiału wytworzonego sposobem według wynalazku. Warstwa hydrofilowa zawiera ewentualnie składniki światłoczułe półprzewodzące, kompozycje lub materiały, które są odwracalnie aktywowane, w celu utworzenia obrazu utajonego wywołwanego w wodnym roztworze wywoływacza (patrz „Niekonwencjonalne systemy fotograficzne” Drugie Sympozjum Paźdz. 26–28, 1967, Waszyngton D.C. str. 116–117).

Materiał w postaci arkuszy może być użyty jako materiał zwijany, w szczególności gdy są na nim nałożone warstwy przeznaczone do nanoszenia na nich druku. Ewentualnie stosuje się materiał w postaci pociętej błony.

Materiały z nałożonym barwnikiem hydrofilowym, na przykład barwione pokrycia żelatynowe, przeznaczone do produkcji obrazów reliefowych, które wytwarza się za pomocą reakcji fotoutwardzającej lub fotorozpuszczającej, stosuje się korzystnie do rejestrowania. Nakładanie barwnika jest stosowane w grafice i w szczególności znane jako „próba koloru”. Materiały do próby kolorów umożliwiają dokonanie widocznej próby, która daje wielokolorową półtonową reprodukcję, wytwarzaną przez kolejne nadruki w rejestrze za pomocą oddzielnych standardowych atramentów: żółtego, magenta(karmazyn), cyjanu i czarnego w sposób przedstawiony w holenderskich opisach patentowych nr 6907436 i 6909129.

Warstwę składającą się z kopolimeru chlorku winylidenu i/lub chlorku winylu określa się jako warstwę „kopolimeru chlorku winylidenu”.

Kopolimer chlorku winylidenu zawiera 0,5–10% wagowych hydrofilowych monomerowych jednostek nienasyconych etylenowo. Jednostki te otrzymuje się z kwasów jedno- lub dwukarboksylowych, jak na przykład kwasu akrylowego, kwasu metakrylowego i kwasu itakonowego. Mogą również występować inne jednostki hydrofilowe, na przykład otrzymane z N-winylopirolidyny.

Kopolimer chlorku winylidenu może być utworzony z chlorku winylidenu i/lub chlorku winylu i monomerowych jednostek hydrofilowych, jedynie w stosunku określonym powyżej i zawierać korzystnie do 54,5% wagowo innych jednostek, na przykład akrylamidów, metakrylamidów, estrów kwasu akrylowego, estrów kwasu metakrylowego, estrów maleinowych, N-alkiloimid kwasu maleinowego i/lub ewentualnie butadien. Przykładem odpowiednich kopolimerów chlorku winylidenu są:

Kopolimer chlorku winylidenu, N-III-butyloakryloamid, akrylan n-butyli i N-winylopirolidyna (70 : 23 : 3 : 4)

– kopolimer: chlorku winylidenu, N-III butyloakryloamid, akrylan n-butyli i kwas itakonowy (70 : 21 : 5 : 4)

– kopolimer: chlorku winylidenu, N-III butyloakryloamid i kwas itakonowy (88 : 10 : 2)

– kopolimer: chlorku winylidenu, N- butyloakryloamid, akrylan n-butyli i kwas metakrylowy (65 : 15 : 3 : 17)

– kopolimer: chlorku winylidenu, n- butyloimid kwasu maleinowego i kwas itakonowy (90 : 8 : 2).

– kopolimer: chlorku winylidenu, N-III butyloakryloamid, butadien i kwas itakonowy (70 : 18 : 10 : 2)

– kopolimer: chlorku winylidenu, chlorku winylu i kwas metakrylowy (65 : 30 : 5)

– kopolimer: chlorku winylidenu i chlorek winylu i kwas itakonowy (70 : 26 : 4)

– kopolimer: chlorku winylu, akrylan n- butyli i kwas itakonowy (66 : 30 : 4)

– kopolimer: chlorku winylidenu, akrylan n- butyli i kwas itakonowy (80 : 18 : 2)

– kopolimer: chlorku winylidenu, akrylan metyli, kwas itakonowy (90 : 8 : 2)

– kopolimer: chlorku winylu, chlorek winylidenu, N-III butyloakryloamid, kwas itakonowy (50 : 30 : 18 : 2)

– kopolimer: chlorku winylu, chlorek winylidenu, akrylan n- butyli, kwas itakonowy (63 : 30 : 5 : 2)

Wszystkie proporcje podane w nawiasach oznaczają stosunki wagowe składników.

Powyższe kopolimery są jedynie przykładami połączeń jakie można wykonać z różnymi monomerami i ich wyliczenie nie ogranicza zakresu wynalazku.

Wymienione powyżej monomery mogą być kopolimerizowane różnymi metodami. Polimeryzacja mieszana może być przeprowadzona w rozproszonej wodnej fazie zawierającej katalizator i aktywator. Polimeryzacja składowych monomerowych może być wykonana w masie bez dodanego rozcieńczalnika, lub też monomery mogą reagować w odpowiednich rozpuszczalnikach organicznych.

Kopolimery chlorku winylidenu nanosi się na błonę poliestrową znany sposób, na przykład przez zanurzanie powierzchni błony w roztworze materiału nanoszonego. Ewentualnie rozpyla się je, nanosi pędzlem, wałkiem, nożem oczyszczającym, pędzlem powietrznym lub za pomocą wcięcia. Grubość suchej warstwy wynosi od 0,3 do 3.

Jeżeli warstwa kopolimeru chlorku winylidenu jest nakładana z roztworu wodnego stosuje się różne środki nawilżające lub dyspergujące. Dyspersję uzyskuje się bezpośrednio, gdy kopolimer został otrzymany w emulsyjnym sposobie polimeryzacji. Nanosząc kopolimer chlorku winylidenu w postaci dyspersji wodnej na podłoże błony polietylenowo-tereftalanowej, uzyskuje się dużą przyczepność do podłoża, zwłaszcza gdy dyspersja jest naniesiona przed lub podczas naprężenia błony polietylenowo-tereftalanowej.

Dyspersję wodną stosuje się do jednej powierzchni nie napiętej błony, a także do polietylenowo-tereftalanowej błony, która jest zorientowana dwuosiowo. Kopolimer chlorku winylidenu nakłada się ewentualnie na jedną powierzchnię błony poliestrowej, która została napięta tylko w jednym kierunku, na przykład wzdłuż, a następnie błonę napina się w kierunku prostopadłym, w tym przypadku poprzecznie.

Poniższe przykłady ilustrują przedmiot wynalazku. Kopolimery chlorku winylidenu, stosowane w tych przykładach wytwarza się sposobem opisanym w holenderskim opisie patentowym nr 6813952.

P r z y k ł a d I. Na jedną powierzchnię dwuosiowo zorientowanej błony polietylenowo-tereftalanowej o grubości $180\ \mu$ nakłada się warstwę w ilości $1,4\ \text{g/m}^2$, składającą się z kopolimeru chlorku winylidenu, n-III-butyloakryloamidu, akrylanu n-butyli i N-winylopirolidyny (70 : 23 : 3 : 4) w ilości

	5 g,
chlorek metylenu w ilości	60 ml,
1,2-dwuchloroetanu w ilości	35 ml,
alkoholu metylowego w ilości	5 ml.

Następnie warstwę suszy się, a jej powierzchnię poddaje czterem kolejnym wyładowaniom koronowym ze źródła energii o wielkiej częstotliwości. To źródło podaje napięcie pulsujące, przy czym kształt fali zawierał wąski impuls o wartości napięcia 500 kV, poza którym znajdowała się płaska część o wartości napięcia 5 kV. Częstotliwość powtarzania wynosiła około 35 kHz. Gęstość prądu dla każdej elektrody wynosiła $1,5 \times 10^{-5}$, a szybkość przesuwu błony wynosiła 10 m/min.

Po obróbce wyładowaniem koronowym, na warstwę kopolimeru nakłada się tlenek cynku w ilości około 2 g tlenku cynku na m^2 w kompozycji przygotowanej jak niżej. 80 g tlenku cynku miesza się z 550 ml odmineralizowanej wody, do której dodano 1,5 g sześciometafosforanu sodowego. W temperaturze 40°C do 45 ml etylenochlorohydryny dodaje się roztwór 53 g żelatyny w 550 ml odmineralizowanej wody, 7 ml 12,5% wagowo roztworu saponiny w odmineralizowanej wodzie, oraz 7 ml 20% wagowo roztworu formaldehydu w odmineralizowanej wodzie.

Wysuszony światłoczuły materiał naświetla się przez oryginał-transparent i następnie zahurza w poniżej wymienionych kąpielach. W czasie 5 sekund w 5% roztworze azotanu srebra w odmineralizowanej wodzie. W czasie 5 sekund w 0,6% roztworze siarczynu p-monometyloaminofenolu w odmineralizowanej wodzie. W czasie 30 sekund w kwaśnym utrwalczu zawierającym w litrze 200 g pentahydratu tiosiarczynu sodu i 25 g piosiarczynu potasu. Następnie materiał płucze się w ciągu 5 minut w bieżącej wodzie, po czym suszy. Otrzymano negatywową obraz oryginału.

Przyleganie warstwy światłoczułej do podłoża z warstwą podkładową było bardzo dobre zarówno w stanie suchym, jak i mokrym. W przypadku pominięcia obróbki wyładowaniem koronowym przyleganie warstwy światłoczułej było gorsze.

P r z y k ł a d II. Na jedną powierzchnię nie napiętej błony polietylenowo-tereftalanowej nałożono warstwę podkładową z wodnej zawiesiny kopolimeru chlorku winylu, chlorku winylidenu, akrylanu n-butyli i kwasu itakonowego (63 : 30 : 5 : 2) przy czym błona polietylenowo-tereftalanowa została zorientowana. Po czym warstwa została poddana czterem kolejnym koronowym wyładowaniom elektrycznym w sposób opisany w przykładzie I, jednakże gęstość prądu zmniejszono do $0,6 \times 10^{-5}\ \text{A/cm}$.

Po obróbce wyładowaniem koronowym warstwa kopolimeru chlorku winylidenu została pokryta zdyspergowanym barwnikiem przygotowanym w sposób opisany poniżej.

35 g dwutlenku tytanu o cząstkach mających wymiar 15–35 nm i powierzchnię właściwą około $50\ \text{m}^2/\text{g}$, miesza się w ciągu 2 minut w 150 ml odmineralizowanej wody i 0,75 g sześciometafosforanu sodowego za pomocą mieszadła ultra-Turrax. Podczas mieszania dodaje się w temperaturze 35°C roztwór 35 g żelatyny w 500 ml odmineralizowanej wody i 100 ml etylenochlorohydryny w 250 ml wody, a następnie 5 ml 4% roztworu formaldehydu w odmineralizowanej wodzie. Tak zdyspergowany barwnik nakłada się na warstwę

kopolimeru chlorku winylidenu w takiej ilości, aby otrzymać 2 g dwutlenku tytanu na jeden m^2 warstwy.

Wysuszony materiał naświetla się przez oryginał-transparent i zanurza kolejno w następujących kąpielach: 30 sekund w 10% wagowo roztworze azotanu srebrowego w odmineralizowanej wodzie, następnie 30 sekund w 3% wagowo siarczynie p-monometyloaminofenolu w odmineralizowanej wodzie, a następnie 60 sekund w kąpeli utrwalczącej, zawierającej w litrze 200 g pięciowodnego tiosiarczynu sodu i 25 g piosiarczynu potasu.

Po wypłukaniu, osuszeniu otrzymuje się ostry, czarny negatywową obraz srebrowy naświetlonego oryginału. Warstwa dwutlenku tytanu przylegała bardzo dobrze do warstwy kopolimeru chlorku winylidenu. Bez wyładowania koronowego warstwa dwutlenku tytanu oddziela się łatwo od błony poliestrowej.

P r z y k ł a d III. Postępuje się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie drugim, z tą różnicą, że zamiast warstwy kopolimeru chlorku winylidenu stosuje się mieszaninę 3 części wagowych kopolimeru chlorku winylidenu, N-III butyloakryloamidu, akrylanu n-butyli i kwasu metakrylowego (65 : 15 : 3 : 17) oraz 2,5 części wagowo kopolimeru chlorku winylidenu, N-III butyloakryloamidu, akrylanu n-butyli i N-winylopirolidyny (70 : 23 : 3 : 4) rozpuszczonej w 80 częściach wagowych dwuchlorometanu i 20 częściach wagowych glikolu metylowego. Przeprowadza się cztery kolejne wyładowania koronowe, przy czym gęstość prądu obniżono do $1,3 \times 10^{-5}\ \text{A/cm}$.

Bez obróbki wyładowaniem koronowym warstwa dwutlenku tytanu nie przylega w stanie mokrym do warstwy kopolimeru chlorku winylidenu. Z wyładowaniem przyleganie było doskonałe.

P r z y k ł a d IV. Postępuje się w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I, z tą różnicą, że stosuje się 5% wagowo roztworu kopolimeru chlorku winylidenu, N-III butyloakryloamidu, butadienu i kwasu itakonowego (70 : 18 : 10 : 2) w 60 częściach objętościowych dwuchlorometanu, 35 częściach objętościowych dwuchloroetanu i 5 częściach objętościowych alkoholu metylowego.

Po wyładowaniu koronowym, przeprowadzonym w sposób opisany w przykładzie III, przyleganie warstwy barwnika było bardzo dobre, a warstwa barwnika nie poddana opisanemu powyżej wyładowaniu nie przylegała do warstwy chlorku winylidenu w stanie mokrym lub suchym.

P r z y k ł a d V. Na napiętą błonę polietylenowo-tereftalanową nanosi się wodną zawiesinę kopolimeru chlorku winylidenu, akrylanu metylowego i kwasu itakonowego (88 : 10 : 2). Następnie błonę polietylenowo-tereftalanową zorientowuje się. Warstwę chlorku winylidenu poddaje się czterem koronowym wyładowaniom elektrycznym w sposób opisany w przykładzie I, jednak gęstość prądu zmniejsza się do $1,0 \times 10^{-5}\ \text{A/cm}$, a następnie nakłada się warstwę barwnika. Przyleganie zarówno w stanie mokrym i suchym było bardzo dobre.

P r z y k ł a d VI. Na jedną powierzchnię nie napiętej błony polietylenowo-tereftalanowej nakłada się warstwę podkładową o zawartości 20% wagowo lateksu kopolimeru chlorku winylu, chlorku winylidenu, akrylanu n-butyli i kwasu itakonowego (63 : 30 : 5 : 2) zawierającego 3% (wagowo) formamidu.

Błonę zorientowuje się dwuosiowo, a następnie warstwę kopolimeru chlorku winylidenu poddaje się czterem koronowym wyładowaniom w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I.

Po czym na materiał nakłada się warstwę emulsji z żelatyny halogenku srebrowego, jakiej zazwyczaj używa się w materiałach rentgenograficznych. Przyleganie warstwy emulsji do podłoża było doskonałe. Wielkość zadymienia i czułość emulsji fotograficznej były bardzo zależne od wyładowania koronowego.

P r z y k ł a d VII. Na nie napiętą polietylenowo-tereftalową błonę nakłada się wodną zawiesinę kopolimeru chloru winylu, chlorku winylidenu, akrylanu n-butylu, akrylanu β -chloroetylu i kwasu itakonowego (43 : 30 : 5 : 20 : 2). Następnie błonę napina się dwuosiowo i jedną część błony poddaje się wyładowaniu koronowemu w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I, podczas gdy druga część nie była w ten sposób obrabiana. Następnie na obydwie podłoża nakłada się warstwę emulsji z żelatyny halogenku srebrowego dla celów litograficznych. Przyleganie warstwy emulsji do powierzchni błony poddanej działaniu wyładowania korono-

wego było dobre w stanie suchym i mokrym, podczas gdy na części błony nie obrabianej wyładowaniem koronowym, warstwa nie przylegała.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób zwiększania adhezji hydrofilowej warstwy materiałów fotograficznych do warstwy podkładowej, którą stanowi naniesiona na błonę poliestrową warstwa kopolimeru, zawierającego co najmniej jeden z zawierających chlor monomerów chlorku winylidenu i chlorku winylu, znamienny tym, że warstwę kopolimeru, przed nałożeniem warstwy hydrofilowej, poddaje się działaniu wyładowania koronowego o wielkiej częstotliwości w zakresie od 10 do 100 kHz, wytwarzającego prąd o natężeniu od $0,5 \times 10^{-5}$ do $1,5 \times 10^{-5}$ A/cm.

