



⑫ **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet :
23.02.94 Bulletin 94/08

⑤① Int. Cl.⁵ : **G03C 1/005**

②① Numéro de dépôt : **91900839.1**

②② Date de dépôt : **07.12.90**

⑧⑥ Numéro de dépôt international :
PCT/FR90/00890

⑧⑦ Numéro de publication internationale :
WO 91/10164 11.07.91 Gazette 91/15

⑤④ **PROCEDE DE DESAERATION D'UNE COMPOSITION AQUEUSE ET DISPOSITIF DE MISE EN OEUVRE DU PROCEDE.**

③⑩ Priorité : **26.12.89 FR 8917515**

④③ Date de publication de la demande :
14.10.92 Bulletin 92/42

④⑤ Mention de la délivrance du brevet :
23.02.94 Bulletin 94/08

⑧④ Etats contractants désignés :
BE DE FR GB NL

⑤⑥ Documents cités :
EP-A- 0 058 353
CH-B- 500 507
US-A- 3 797 551
Patent Abstracts of Japan, vol. 3, no. 143,
(E-154), 27 November 1979 & JP-A-54121728
(KONISHIROKU PHOTO IND. CO. LTD) 21 Sep-
tember 1979

⑦③ Titulaire : **KODAK-PATHE**
26, rue Villiot
F-75594 Paris Cedex 12 (FR)

⑧④ **FR**
Titulaire : **EASTMAN KODAK COMPANY**
343 State Street
Rochester, New York 14650-2201 (US)
⑧④ **BE DE GB NL**

⑦② Inventeur : **BOSVOT, Jean-Claude**
Kodak-Pathé Zone Industrielle
F-71102 Chalon-sur-Saône Cédex (FR)
Inventeur : **LE FAOU, Jacques**
Kodak-Pathé Zone Industrielle
F-71102 Chalon-sur-Saône Cédex (FR)

⑦④ Mandataire : **Buff, Michel et al**
Kodak-Pathé Département des Brevets et
Licences CRT Centre de Recherches et de
Technologie Zone Industrielle
F-71102 Chalon sur Saône Cédex (FR)

EP 0 507 795 B1

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

L'invention concerne un appareil et un procédé de dégazage de substances, en particulier d'émulsions obtenues à partir de morceaux d'émulsion photographique figée.

Bon nombre de produits de l'industrie chimique, de l'industrie pharmaceutique, de l'industrie des produits alimentaires et des industries connexes, en particulier, des émulsions, des suspensions, des pâtes et des liquides de haute viscosité ou analogues contiennent de l'air ou des gaz dissous ou sous forme de petites bulles qui, lors de la fabrication, viennent inévitablement s'incorporer dans le liquide, mais qui ne doivent se trouver dans le produit final. C'est ainsi que, par exemple, dans le cas des émulsions photographiques, les bulles de gaz altèrent dans une importante mesure la qualité des pellicules ou des papiers photographiques réalisés avec ces émulsions du fait que les bulles ou les petites bulles de gaz perturbent le courant volumique dans les dispositifs d'enduction, donnant ainsi lieu à la formation de rayures qui rendent les matériaux photographiques inutilisables.

D'après le brevet GB-A-2 008 971, on connaît un procédé et un dispositif permettant de soumettre un liquide, avec lequel est simultanément acheminé un gaz, à un premier dégazage sous dépression tandis que, dans une deuxième phase, ce liquide est dégazé davantage au moyen d'un rotor centrifuge, pour s'accumuler ensuite sous forme d'une couche annulaire de liquide dans un élément de pompage et pour être ensuite expulsé par des forces centrifuges à l'encontre de la dépression régnant dans le système.

Ce dispositif et ce procédé présentent des inconvénients importants, car le liquide s'accumule et s'écoule entre le rotor centrifuge et les parois du logement, ainsi qu'entre les rotors des pompes et les parois, ce liquide étant ainsi exposé à d'importantes forces de cisaillement. De la sorte, la friction provoque un dégagement de chaleur qui n'est pas contrôlable. La chaleur dégagée conduit à la formation d'agréats incrustés et, lorsque ces derniers se détachent, ils forment de petits grumeaux qui, dans le cas d'émulsions photographiques, présentent des inconvénients plus importants encore que de petites bulles. Dans le cas d'un échauffement trop important, la qualité de l'émulsion photographique en souffre dans une importante mesure. Par suite de la sortie du liquide à la périphérie de la pompe, il se produit, dans l'écoulement, d'importantes perturbations qui peuvent à nouveau conduire à la formation de petites bulles.

De même, d'après le brevet DE-C-2 147 124, on connaît un dispositif de dégazage de liquides, dispositif dans lequel le liquide est traité sous vide dans une centrifugeuse, ce liquide s'étalant en une pellicule qui s'écoule sur la paroi intérieure du rotor de la centrifu-

geuse, pour être ensuite réparti en une fraction pauvre en bulles et une fraction riche en bulles. Afin que la fraction riche en bulles puisse alors être séparée de la fraction pauvre en bulles, à l'endroit où le liquide quitte le rotor en se dirigeant vers l'extérieur, on prévoit un élément de trop-plein en forme de lame sur un côté duquel passe le liquide riche en bulles, qui est à nouveau introduit dans le rotor pour y être traité tandis que, de l'autre côté, le liquide est évacué à une vitesse périphérique allant en diminuant, ce liquide devant être relativement pauvre en bulles. En fait, comparativement au liquide qui est introduit dans le rotor avant le dégazage, le liquide évacué à cet endroit est plus pauvre en bulles, mais on n'atteint pas une absence de bulles suffisante.

Toutes ces techniques concernent en réalité le dégazage de substances à l'état liquide. Or depuis quelques temps, en particulier dans le domaine des produits photographiques, les techniques de fabrication de l'émulsion utilisent des mélanges au froid et à l'état figé solide des divers constituants d'une composition aqueuse de couchage.

Ainsi, la demande de brevet FR-A-2 626 088 décrit un procédé d'obtention d'une composition photographique apte à former une couche sur un support, ladite composition contenant au moins une émulsion aux halogénures d'argent, ainsi que les additifs chimiques de finition nécessaires. Le procédé suivant cette demande consiste à :

- 1) préparer séparément, ou par groupe de composés compatibles, divers constituants de la couche souhaitée, comprenant au moins une émulsion aux halogénures d'argent et des solutions ou des dispersions contenant un ou plusieurs des additifs de finition et/ou de la gélatine, et refroidir ces constituants, pour les figer chacun à l'état solide,
- 2) les couper en morceaux,
- 3) mélanger au froid, à l'état solide, les constituants choisis en fonction de la formulation de la couche souhaitée, ou d'une partie de cette couche,
- 4) liquéfier la composition solide obtenue en vue de son introduction dans le poste d'enduction.

Les constituants préparés séparément à l'étape (1) peuvent être conservés au froid séparément, soit après l'étape (1), soit après l'étape (2) sous forme de morceaux, soit à la fois après l'étape (1) et après l'étape (2).

Le volume moyen des morceaux ne doit pas dépasser 2 cm³, de façon à assurer l'homogénéité du mélange à l'état solide subséquent, et il est de préférence inférieur à 0,5 cm³.

Dans cette demande de brevet, la composition est liquéfiée au moyen d'un dispositif comportant par exemple une vis d'archimède et une pompe faisant passer la composition solide dans un échangeur de chaleur. Cependant avec un tel procédé, afin d'éviter

les bulles à la sortie de l'émulsion fondue, il faut mettre en oeuvre un dispositif de désaération, tel que celui décrit dans la demande EP-A-58 353. Cette demande EP-A-58 353 décrit un procédé et un appareil dans lequel on étale le liquide en une mince pellicule en lui faisant subir une brusque dépression. La pression en valeur absolue à laquelle on soumet la pellicule de liquide est de l'ordre de 8100 Pa. Mais dans ces conditions de pression, même si on réduit la formation de bulles, l'émulsion fondue comporte une grande quantité d'air dissous selon un taux atteignant pratiquement la saturation.

Les brevets US-A-3 797 551 et CH-B-500 507 décrivent un procédé de solidification d'émulsions de gélatine dans lequel on applique aux émulsions liquides une dépression comprise entre 933 et 1560 Pa à environ 11°C. Un tel procédé pose des problèmes relatifs à la variation de la concentration des émulsions due à la quantité relativement importante d'eau qui est enlevée du produit par évaporation sous vide.

Aussi est-ce un des objets de la présente invention que d'améliorer la désaération d'une composition avant de l'envoyer au poste d'enduction.

C'est encore un autre objet de la présente invention que de réaliser un dispositif de désaération plus simple et plus fiable que ceux utilisés jusqu'à présent dans la technique.

C'est encore un autre objet de la présente invention, que de réduire au minimum la quantité d'air interstitiel (c'est-à-dire entre les morceaux solides) et de diminuer également la quantité d'air dissous dans la composition elle-même.

D'autres objets apparaîtront au cours de la description plus détaillée qui suit.

Les objets de la présente invention sont réalisés par un procédé de désaération d'un mélange de divers constituants d'une composition aqueuse, sous forme de morceaux solides, caractérisé en ce que l'on applique au mélange et avant refonte dudit mélange une pression voisine de la tension de vapeur d'eau correspondant à la température dudit mélange, lesdits morceaux solides ayant un volume inférieur ou égal à 2.0 cm³.

L'invention concerne également un dispositif d'alimentation d'un poste d'enduction photographique au niveau duquel une composition photographique liquide est appliquée sur un support caractérisé en ce qu'il comprend des moyens (4, 9, 10) permettant la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 et disposés juste en amont du dispositif de refonte alimentant ledit poste d'enduction.

La description plus détaillée qui suit sera illustrée en faisant référence à une unique figure représentant un dispositif de liquéfaction comprenant un dispositif de désaération selon la présente invention.

Le dispositif représenté en Fig. 1 comprend principalement une trémie d'alimentation 1, un dispositif

de désaération 4, des dispositifs de convoyage 2 et 3 pour transporter le mélange et un dispositif de refonte 5.

On alimente la trémie d'alimentation (1) avec un mélange de divers constituants d'une composition aqueuse, sous forme de morceaux solides. Dans un mode de réalisation particulier, ce mélange consiste en une composition photographique aux halogénures d'argent, apte à être appliquée sur un support pour former une couche. Le procédé d'obtention de ces morceaux solides consiste, ainsi que décrit dans la demande de brevet FR-A-2 626 088, à préparer séparément les divers constituants de la couche à obtenir, comprenant au moins une émulsion aux halogénures d'argent, et des solutions ou des dispersions contenant un ou plusieurs des additifs de finition et/ou de la gélatine, à refroidir ces constituants, pour les figer chacun à l'état solide, à les couper en morceaux, à mélanger au froid, à l'état solide, les constituants choisis en fonction de la formulation de la couche désirée. La trémie d'alimentation est munie à sa base d'un dispositif à pales rotatives (8) pour éviter la formation d'un pont à la sortie de ladite trémie.

Le premier dispositif (2) assure le transport du mélange de la trémie d'alimentation (1) vers le dispositif de désaération (4) dont on reparlera plus en détail par la suite. Le second assure le transport du mélange du dispositif de désaération (4) vers un dispositif de refonte du mélange (5) dont on reparlera également en détail par la suite. Selon un mode de réalisation ces dispositifs de convoyage sont constitués d'une vis d'Archimède conventionnelle. Ces deux vis d'Archimède (2), (3) sont entraînées en rotation par les moteurs respectifs (6) et (7) et se terminent respectivement par un dispositif étanche (13) qui peut être, par exemple une pompe du type MOINEAU.

Suivant l'invention on dispose un dispositif de désaération constitué d'une enceinte de dépression (4) entre les deux dispositifs de convoyage et en amont du dispositif de refonte (5) du mélange. A l'intérieur de cette enceinte on applique au mélange une pression voisine de la tension de vapeur d'eau correspondant à la température du mélange, ladite enceinte comprenant un orifice d'entrée par lequel le mélange solide provenant de la trémie d'alimentation et entraîné par ledit premier dispositif de convoyage (2) est introduit dans ladite enceinte de dépression (4) et un orifice de sortie par lequel le mélange solide est évacué de ladite enceinte et est entraîné au moyen dudit second dispositif de convoyage (3) vers le dispositif de refonte du mélange (5). La pression absolue à l'intérieur de l'enceinte de dépression est comprise entre 1000 et 2000 Pa et de préférence est comprise entre 1000 et 1500 Pa. L'enceinte de dépression (4) est, selon un mode de réalisation, mise en dépression par l'intermédiaire d'une pompe (9) reliée à l'enceinte par un tube (10). L'enceinte (4) est munie d'un dispositif de brassage (11) à pales rotatives. Le dispositif de

convoyage (3) ainsi que le dispositif de brassage (11) sont montés à rotation par l'intermédiaire de paliers (non représentés) permettant la mise en dépression de l'enceinte (4). Le rôle de cette enceinte de dépression (4) est de réduire au minimum la quantité d'air interstitiel (c'est-à-dire, entre les morceaux formant le mélange) et de diminuer la quantité d'air dissous dans la composition elle-même.

Le dispositif de refonte du mélange (5) est situé en aval de l'enceinte de dépression et comprend un échangeur de chaleur alimenté, par exemple, par une circulation (14) d'un liquide thermique. L'émulsion est refondue à environ 40°C et sort par le tuyau (15). Selon un mode de réalisation particulier l'échangeur de chaleur est du type multitubulaire. Sa surface d'échange est de 3,2 m². Le fluide chauffant est de l'eau dont on ajuste la température en fonction du débit de composition à refondre, mais de préférence inférieure à 60°C pour assurer un réchauffage plus régulier.

Dans un mode de réalisation préférentiel, le moteur entraînant en rotation le dispositif de convoyage (3) est asservi au débit du mélange fondu sortant par le tuyau (15). De même, le moteur entraînant en rotation le dispositif de convoyage (2) peut être asservi au volume contenu dans l'enceinte de dépression (4) au moyen d'une sonde (16). On peut également utiliser un dispositif d'alarme (17) indiquant un niveau de remplissage insuffisant de la trémie d'alimentation (1).

Les essais ont montré que de tels dispositifs étaient susceptibles de fonctionner à des débits pouvant aller de un litre à vingt litres de mélange par minute. Il est possible avec de tels dispositifs de diminuer le taux d'air dissous dans le mélange à moins de 50 % du taux de saturation à la pression atmosphérique. Les essais ont également montré que les meilleurs résultats étaient obtenus pour un temps de passage, du mélange solide dans l'enceinte de dépression, compris entre 5 et 10 mn.

Exemple 1

On utilise une dispersion photographique analogue à celle utilisée pour le papier couleur.

La viscosité de la composition une fois fondue est de l'ordre de 100 cp à 40°C.

On règle la vitesse des vis d'Archimède de manière à obtenir un débit de dispersion une fois liquéfiée de 4 l/mn. On règle la pression absolue de l'enceinte 4 à une valeur de 1500 Pa.

Lorsqu'on a appliqué cette pression à l'enceinte 4, on mesure après refonte à 40°C, le taux d'air entraîné et le taux d'oxygène dissous qui sont respectivement égaux à 0,04 % et 1,6 ppm.

Exemple 2

On utilise un bouillon de gélatine à 15 % de gélatine sèche. Le débit est de 4 l/mn et la pression de 1500 Pa. La viscosité de la composition une fois fondue est de l'ordre de 70 cp à 40°C. L'oxygène dissous est égal à 1,4 ppm à 40°C.

Exemple 3

On utilise un bouillon de gélatine à 7 % de gélatine sèche. Le débit est de 12 l/mn et la pression comprise entre 1200 Pa et 1400 Pa. La viscosité de la composition une fois fondue est de l'ordre de 7 cp à 40°C. L'oxygène dissous est égal à 3,2 ppm à 40°C et le taux d'air entraîné à 0,01 %.

Exemple 4

On utilise la même composition que celle utilisée dans l'exemple 3 mais cette fois on applique aucune dépression à l'intérieur de l'enceinte 4. L'oxygène dissous est égal à 6,3 ppm à 40°C (saturation) et le taux d'air entraîné est de 5 %.

Revendications

1. Procédé de désaération d'un mélange de divers constituants d'une composition aqueuse, sous forme de morceaux solides, caractérisé en ce que l'on applique au mélange et avant refonte dudit mélange une pression voisine de la tension de vapeur d'eau correspondant à la température dudit mélange, lesdits morceaux solides ayant un volume inférieur ou égal à 2.0 cm³.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les morceaux ont un volume inférieur à 0,5 cm³.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que la pression absolue appliquée au mélange est comprise entre 1000 et 2000 Pa.
4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que la pression absolue appliquée au mélange est comprise entre 1000 et 1500 Pa.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que la pression est appliquée au mélange avant refonte pendant une durée variant entre 5 et 10 mn.
6. Dispositif d'alimentation d'un poste d'enduction photographique au niveau duquel une composition photographique liquide est appliquée sur un support caractérisé en ce qu'il comprend une enceinte de dépression (4), une pompe (9) reliée à

l'enceinte (4) par un tube (10) comme moyens permettant la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 et disposés juste en amont d'un dispositif de refonte (5) alimentant ledit poste d'enduction.

Patentansprüche

1. Entgasungsverfahren für ein Gemisch aus verschiedenen Bestandteilen, die sich in Form fester Klumpen in einer wässrigen Lösung befinden, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch vor dem Schmelzen einem Druck unterworfen wird, der nahe dem Dampfdruck liegt, der der Temperatur des Gemischs entspricht, wobei die festen Klumpen ein Volumen von nicht mehr als 1,0 cm³ besitzen. 10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die festen Klumpen ein Volumen besitzen, das unter 0,5 cm³ liegt. 15
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der auf das Gemisch ausgeübte absolute Druck im Bereich von 1000 bis 2000 Pa liegt. 20
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der auf das Gemisch ausgeübte absolute Druck im Bereich von 1000 und 1500 Pa liegt. 25
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck auf das Gemisch ausgeübt wird, bevor dieses 5 bis 10 min lang geschmolzen wird. 30
6. Zuführvorrichtung für eine fotografische Beschichtungsmaschine zum Beschichten eines Trägers mit einer flüssigen fotografischen Masse, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung eine Vakuumkammer (4) und eine über eine Rohrleitung (10) mit der Vakuumkammer verbundene Pumpe (9) als Mittel für die Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 5 enthält und daß die Zuführvorrichtung direkt vor einer Schmelzvorrichtung (5) angeordnet ist, die die Beschichtungsmaschine mit flüssiger Masse beliefert. 35 40 45 50

Claims

1. Degassing method for a mixture of various components in an aqueous composition, in the form of solid chunks, characterized in that a pressure near the steam pressure corresponding to the 55

temperature of the mixture is applied, before melting, to said mixture, said solids chunks exhibiting a volume equal to or lower than 2.0 cm³.

2. Method according to claim 1, wherein said solids chunks exhibit a volume lower than 0.5 cm³. 5
3. Method according to claim 1 characterized in that the absolute pressure applied to the mixture ranges from 1000 to 2000 Pa. 10
4. Method according to claim 3 characterized in that the absolute pressure applied to the mixture ranges from 1000 to 1500 Pa. 15
5. Method according to any of the claims 1 to 4, characterized in that the pressure is applied to the mixture before melting for a period of time ranging from 5 to 10 mn. 20
6. Feeding device for a photographic coating machine wherein a liquid photographic composition is deposited on a support, characterized in that it comprises a vacuum chamber (4), a pump (9) connected to said chamber via a pipe (10) as means for operating the process of any of the claims 1 to 5, said feeding device being located just upstream a melting device (5) feeding said coating machine. 25 30 35 40 45 50

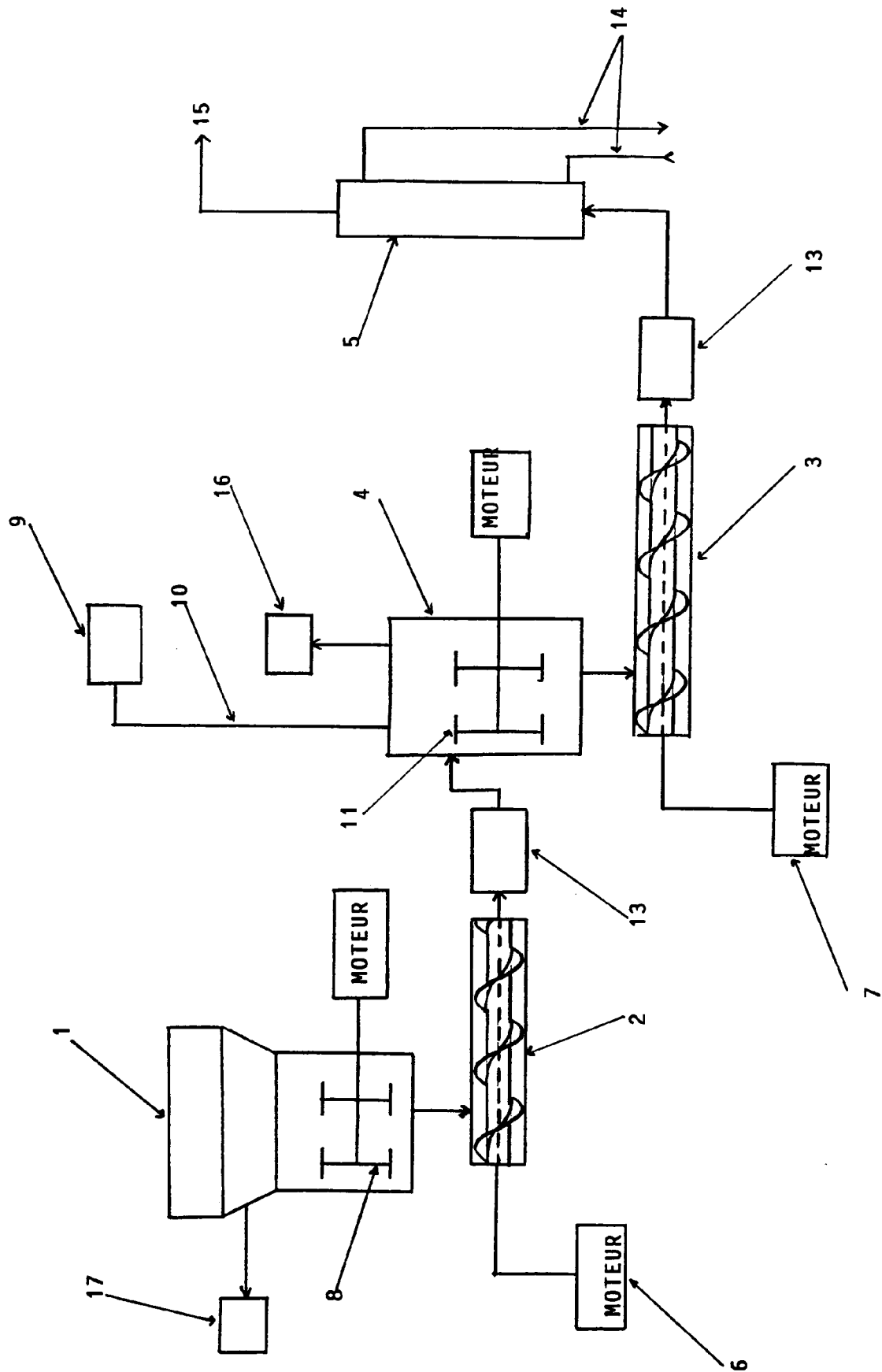


FIG. 1