

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 06039

(54) Matière polymère photosensible, notamment pour l'obtention d'images formées par des particules de métal.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). G 03 C 1/72.

(22) Date de dépôt..... 18 mars 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 39 du 25-9-1981.

(71) Déposant : INSTITUT OBSCHEI I NEORGANICHESKOI KHIMII AKADEMII NAUK BELORUSS-
KOI SSR, résidant en URSS.

(72) Invention de : I. N. Ermolenko, V. V. Komar, G. N. Savastenko et V. D. Koshevar.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Z. Weinstein,
20, av. de Friedland, 75008 Paris.

La présente invention concerne la photographie, plus précisément les produits photographiques ne contenant pas d'agent et a notamment pour objet une matière polymère photosensible du type sur lequel l'image visible est formée
5 par des particules de métal.

L'invention peut être employée notamment pour l'obtention d'images au trait et en demi-teintes, pour l'enregistrement de rayonnements ultraviolets en présence d'une lumière visible diffuse.

10 On connaît à l'heure actuelle des produits photosensibles à base d'halogénures d'argent, sur lesquels l'image développée est constituée par des particules de métal. Toutefois, les produits photosensibles utilisant les halogénures d'argent sont inaptes à l'enregistrement des
15 rayonnements dans l'ultraviolet lointain si l'on ne met pas en oeuvre des réactifs spéciaux et ce à cause de la forte absorption inactive (parasite) du rayonnement par la gélatine entrant dans la composition de la couche d'émulsion desdits produits.

20 On connaît d'autre part des genres variés de matières polymères photosensibles sur lesquelles l'image se forme par photopolymérisation ou par transformation chimique des polymères. Sur des matières de ce genre, l'image visible se forme par l'accumulation, dans les zones exposées, de
25 liaisons pontées transversales, ou par polymérisation des monomères introduits. Le plus souvent, l'image visible se présente sous l'aspect de reliefs qui se forment du fait des différences de gonflement ou de solubilité des zones impressionnées exposées et non impressionnées, ou
30 bien elle se forme grâce à la modification des caractéristiques physiques des zones impressionnées sous l'effet d'actions physiques exercées sur la matière impressionnée, notamment sous l'effet d'un réchauffage ou de l'application d'une charge électrique : images à bulles, enregistrement

thermoplastique, électrographie.

Ces matières sont souvent compliquées à produire, exigent dans la majorité des cas des réactifs onéreux, l'image développée se compose dans certains cas de colcrants et, par conséquent, est instable au stockage. Les matières polymères photosensibles connues ne peuvent être régénérées ni après avoir été impressionnées, ni après la formation de l'image visible (à l'exception des matières thermoplastiques et des matières électrographiques).

En outre, un grand nombre de matières polymères photosensibles connues sont des systèmes hétérogènes et leur pouvoir résolvant est limité par l'hétérogénéité de l'ensemble du système.

On connaît une matière photosensible homogène composée de cellulose oxydée par des oxydes d'azote (certificat d'auteur de l'URSS n° 244 888). Quand cette matière est impressionnée par un rayonnement ultraviolet, on observe un effet de formation de centres d'image latente qui peuvent être révélés par un révélateur physique analogue à celui qui est utilisé pour le développement des matières contenant des halogénures d'argent.

Un inconvénient de cette matière connue tient à ce que la matière à base de cellulose oxydée a une faible sensibilité, qu'elle est instable au stockage ainsi que sous l'action de la chaleur ou de réactifs chimiques ; en outre, pour la préparation de ladite matière, il faut mettre en oeuvre des produits toxiques (oxydes d'azote).

Le but de la présente invention est de supprimer les inconvénients précités.

On s'est donc proposé de créer une matière polymère photosensible dont les constituants seraient choisis de façon à élever sa stabilité au stockage, sa tenue vis-à-vis des actions thermiques et chimiques, ainsi qu'à permettre sa réutilisation.

Ce problème est résolu du fait que la matière polymère photosensible pour l'obtention d'images constituées par des particules de métal est caractérisé, suivant l'invention en ce qu'elle contient au moins un échangeur de cations synthétique.

La matière photosensible ainsi constituée d'échangeurs de cations synthétiques est sensible à la partie ultraviolette du spectre, est douée d'une stabilité au stockage illimitée dans le temps, résiste bien aux actions thermiques et chimiques. La matière faisant l'objet de l'invention s'obtient d'une manière plus simple que les matières connues et son prix de revient est plus bas. Un avantage important de la matière photosensible nouvelle tient à son pouvoir résolvant élevé. L'aptitude à la formation d'une image latente étant inhérente au polymère lui-même, les matières nouvelles conformes à l'invention peuvent être préparées sous toutes les formes physiques que sont susceptibles d'assumer les matières polymères et les échangeurs de cations synthétiques, notamment sous forme de films, papiers, fils, ainsi que de vernis ou d'émulsions. Ces matières peuvent être photosensibles soit dans l'ensemble de leur volume (matières sans support), soit dans une partie déterminée de leur épaisseur.

Les échangeurs de cations peuvent être utilisés sous forme de films ou de blocs transparents et incolores. La matière photosensible dans sa masse (notamment un bloc polymère transparent) peut offrir de l'intérêt dans des domaines particuliers de la photographie, notamment dans l'holographie, ainsi qu'à titre de matière extra-mince.

Le traitement chimique de développement des matières photosensibles à base d'échangeurs de cations peut s'effectuer d'après les mêmes formulations et au moyen du même appareillage que dans le cas des matières à halogénures d'argent, largement répandues. Ledit traitement est simple à effectuer, ne nécessite pas l'emploi de réactifs difficilement disponibles et l'exécution d'opérations dangereuses. L'emploi de l'argent peut être exclu.

Tout cela permet d'utiliser les matières nouvelles sans frais supplémentaires pour le réaménagement des laboratoires de photographie. Il y est possible d'augmenter la sensibilité à la lumière des couches photosensibles à base d'échangeurs de cations synthétiques en variant les conditions du traitement chimique, notamment en choisissant des révélateurs plus efficaces.

L'image visible sur les échangeurs de cations photosensibles est hautement stable en comparaison des matières à halogénures d'argent, étant donné que l'image elle-même ne se trouve pas à la surface de la matière, mais est incorporée dans la masse de polymère, et qu'elle n'est pas susceptible de destructions lors de traitements humides, sous l'effet d'actions mécaniques ou d'un chauffage modéré. Après développement de l'image, la matière photosensible est facilement mise en teinte par des procédés ordinaires.

Les négatifs obtenus avec les matières nouvelles, notamment avec des couches d'émulsion composées de particules d'échangeurs de cations distribuées au seins de gélatine ou d'alcool polyvinylique, peuvent sans avoir à subir de traitement supplémentaires, être utilisés pour l'imprimerie sur des matières à halogénures d'argent au moyen d'appareillages classiques. Inversement, l'obtention de copies à partir de négatifs à base de matières à halogénures d'argent et d'autres matières peut se faire au moyen des matières nouvelles conformes à l'invention par les mêmes procédés que ceux utilisés jusqu'ici, à cette différence près que dans le cas d'une matière non sensibilisée il convient d'utiliser pour le négatif un support transparent aux rayons ultra-violets et que la source de lumière doit émettre son rayonnement dans l'ultra-violet.

Suivant une variante de réalisation de la présente invention, la matière polymère photosensible peut se

composer d'un mélange de polymères dont l'un au moins, est un échangeur de cations.

Il est avantageux, suivant la présente invention, que la matière polymère photosensible soit constituée
5 par un mélange d'échangeur de cations et de gélatine ou d'alcool polyvinylique.

La mise en oeuvre d'un mélange de polymères (dont un présente les propriétés d'un échangeur de cations) permet d'élargir sensiblement la gamme des matières
10 photosensibles à base d'échangeurs de cations synthétiques et d'obtenir des matières photosensibles ayant l'ensemble de caractéristiques physiques, chimiques et mécaniques requis, étant donné qu'il existe à l'heure actuelle une large gamme d'échangeurs de cations parmi lesquels il y
15 a des agents de sorption doués de propriétés variées (résistance mécanique, résistance chimique aux milieux corrosifs, etc..).

La matière polymère photosensible constituée par un mélange d'un polymère doué des propriétés d'un
20 échangeur de cations et d'alcool polyvinylique se distingue par sa haute élasticité, sa résistance élevée à la chaleur, son aptitude à supporter de longs séjours dans le vide (10^{-4} mm de Hg).

Il est avantageux, suivant la présente invention, qu'à titre d'échangeur de cations soit utilisé un
25 copolymère en greffe de polypropylène et d'acide acrylique.

Les matières à base d'échangeurs de cations synthétiques conformes à l'invention, peuvent, quand elles ne sont pas développées, être facilement régénérées en vue
30 de leur réutilisation, ce qui est particulièrement intéressant quand on veut réaliser un enregistrement prolongé d'un processus, suivi d'un développement uniquement de la partie intéressante de la matière impressionnée. Au contraire un certain nombre de matières photosensibles
35 connues ne peuvent être régénérées après avoir été impressionnées.

La conservation des groupements acides dans la composition de la matière photosensible à base

d'échangeur de cations synthétique après le traitement chimique rend possible la réutilisation de la matière après le développement. C'est ainsi que la mise en oeuvre de certaines matières photosensibles à base d'échangeurs de cations synthétiques, par exemple à base d'un copolymère de polypropylène et d'acide acrylique, permet, vu leur haute stabilité chimique, d'obtenir des images qui peuvent être traitées dans des conditions dures, notamment par des bases et acides forts, ce qui à son tour permet d'utiliser les matières à plusieurs reprises après suppression de l'image développée, notamment par traitement à l'acide nitrique 3N. Après la suppression de l'image visible il est possible de procéder à une nouvelle exposition et à un nouveau traitement chimique. Cela permet, en cas de besoin, d'obtenir des images par impression mixte, d'apporter des corrections, d'imprimer une nouvelle image sur les zones non impressionnées ou peu impressionnées. La plupart des matières photosensibles connues perdent leur sensibilité à la lumière après développement, ou bien se dégradent sous l'effet des actions chimiques dures indispensables pour la suppression de l'image développée.

Suivant une autre variante de réalisation de l'invention, la matière polymère photosensible peut se composer d'un échangeur de cations sous forme saline.

La mise en oeuvre d'échangeurs de cations synthétiques sous forme de sels pour l'obtention de la matière photosensible augmente leur sensibilité globale à la lumière et étend leur domaine de sensibilité spectrale. Par ailleurs, la mise en oeuvre d'échangeurs de cations sous des formes salines contenant des ions de métaux susceptibles de réduction dans les conditions du développement exclut la mise en oeuvre d'un développement physique.

La matière impressionnée peut être développée par

voie chimique, sous l'action d'une solution réductrice.

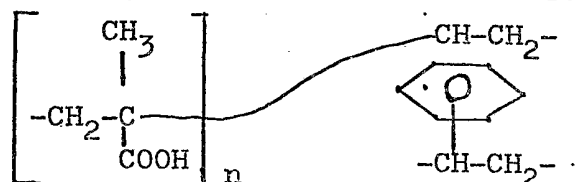
Suivant encore une autre variante de réalisation de la présente invention, la matière polymère photosensible peut être appliquée sur un support solide, ce qui étend sensiblement la gamme des matières faisant l'objet de l'invention.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention seront mieux compris à la lecture de la description détaillée, qui va suivre de différents modes non limitatifs et de plusieurs exemples concrets mais non limitatifs de mise en oeuvre de l'invention.

La matière photosensible conforme à l'invention contient au moins un échangeur de cations synthétique. Les échangeurs de cations synthétiques recommandés sont obtenus par des procédés connus. C'est ainsi qu'il est possible d'obtenir un échangeur de cations synthétique ayant un groupement sulfonique, en soumettant à une sulfochloruration un copolymère granulé de styrène et de divinylbenzène, avec saponification subséquente du produit obtenu. La structure de cet échangeur de cations est la suivante :

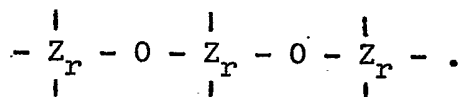


On obtient un échangeur de cations carboxylé par saponification alcaline d'un copolymère d'ester méthylique d'acide méthacrylique et de divinylbenzène. La structure de cet échangeur de cations est la suivante :



On obtient un échangeur de cations inorganique tel que l'antimoniate de zirconium, en mélangeant des solutions d'oxy-chlorure de zirconium avec un excès de solution à

l'acide chlorhydrique de pentoxyde d'antimoine. La structure de cet échangeur de cations n'a pas été établie d'une façon précise, mais on sait que le zirconium en solution est capable de former des chaînes polymères du type suivant :



de sorte qu'il est possible de supposer que le polymère se forme par substitution des liaisons latérales de l'ion zirconium ZrO^{+2} par des radicaux acides capables de dissociation et déterminant la capacité d'échange. Le composé ZrSb est suffisamment stable dans l'acide nitrique concentré, il ne se dégrade pas d'une façon marquée dans l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, la soude caustique, en concentration de 2M. On obtient le copolymère greffé de polypropylène et d'acide acrylique par polymérisation sous rayonnement.

Il est possible, suivant la présente invention d'utiliser des échangeurs de cations obtenus par modification chimique des polymères de départ, notamment par saponification (avec de la soude caustique à 20%) de polyacrylonitrile par un procédé connu en soi.

Les auteurs de la présente invention, en étudiant les transformations photochimiques des échangeurs de cations synthétiques sous l'action de rayons ultraviolets, ont observé un effet de formation d'une image latente qui peut être rendue visible par développement physique.

L'effet ainsi observé est une propriété, inconnue jusqu'ici, des échangeurs de cations, qui a permis d'obtenir des matières photographiques photosensibles à base d'échangeurs de cations synthétiques. Par ailleurs, l'étude d'échangeurs de différentes natures chimiques, aussi bien fortement acides que faiblement acides, aussi bien organiques qu'inorganiques, contenant des groupements ionogènes de types variés, notamment des groupements

sulfoniques, des groupements carboxyliques, à montré que l'image se formait de l'exposition de différents genres d'échangeurs de cations c'est-à-dire que cette propriété, inconnue jusque là, était suffisamment commune aux
5 différents échangeurs de cations synthétiques.

Les centres d'image latente se formant lors de l'exposition des échangeurs de cations peuvent être révélés en utilisant des groupements ionogènes acides du polymère pour la sorption des ions métaux capables d'être
10 réduits et pour la réduction subséquente avec formation d'une image visible constituée de métal libre dans la structure du polymère.

Pour l'obtention d'une image sur les matières photosensibles faisant l'objet de l'invention, peut importent
15 la présence dans le polymère échangeur de cations impressionné, de liaisons $-C=C-$ polarisées par des groupements voisins analogues à des groupements carbonyles, et la présence de groupements diazoïques, de résidus de pyridine, de liaisons pontées transversales, de propriétés
20 thermoplastiques. La formation de l'image lors de l'exposition des échangeurs de cations synthétiques est déterminée par la présence de groupements acides. En l'absence de groupements acides aucune image du type considéré ne se forme sur les polymères correspondants.

25 La formation d'une image latente lors de l'impression de la matière photosensible à base d'échangeurs de cations synthétiques sous forme acide montre que les composés de métaux ne prennent pas part à la formation de l'image latente. Toutefois, comme on l'a déjà indiqué, il est
30 significatif que l'image latente puisse être révélée par un effet physique comprenant des réactions d'échange d'ions et de réduction avec formation d'une image visible composée de métal incorporé dans le volume de la matière photosensible. Avec un tel traitement chimique, la
35 visualisation de l'image obtenue intervient non pas directement à cause des produits du processus photochimique

primaire ou des actions physiques ou chimiques subséquentes dans lesquels l'image visible se compose soit de la matière du polymère lui-même, soit des produits du processus photolytique, mais grâce à l'utilisation, dans la composition de l'échangeur d'ions impressionné, de centres d'image latente qui jouent le rôle d'un catalyseur vis-à-vis des réactions au cours desquelles se forme l'image visible.

Comme l'ont montré les recherches expérimentales, les matières polymères photosensibles faisant l'objet de la présente invention peuvent être fabriquées à partir d'échangeurs de cations de types des plus variés : à différentes matrices avec ou sans liaisons pontées, organiques aussi bien qu'inorganiques contenant dans leur macromolécule des résidus acides variés. La propriété constatée par les auteurs de l'invention et consistant en la formation, sous l'action de rayons ultraviolets, de centres d'image latente est inhérente aux échangeurs de cations non seulement sous forme acide mais aussi sous forme saline. Par ailleurs, l'utilisation des formes salines des échangeurs de cations à partir d'ions de métaux capables de réduction dans les conditions du développement, permet d'appliquer le traitement chimique sans mise en oeuvre de révélateurs physiques, mais par action de solutions de réducteurs comme pour les produits (matières) photographiques à base d'halogénures d'argent.

La mise en oeuvre, en tant que matières photosensibles de formes salines d'échangeurs de cations synthétiques, notamment de sels de mercure ou de plomb, permet d'élever la sensibilité globale à la lumière et d'étendre le domaine de la photosensibilité spectrale. La teneur en ions de métal de l'échangeur de cations sous forme saline est de 10^{-3} à 10^3 g/m².

Les matières photosensibles conformes à la présente invention peuvent comporter soit un seul polymère échangeur de cations synthétique, soit un mélange de polymères dont

au moins l'un possède des propriétés d'échangeur de cations. La fabrication de ces mélanges n'exige pas elle non plus, un équipement spécial.

- On obtient lesdits mélanges en mettant en présence et
- 5 en mélangeant un échangeur de cations synthétique avec un autre polymère, par exemple : alcool polyvinylique, gélatine, cellulose, carboxyméthylcellulose, après quoi on forme par coulée une couche de mélange ainsi obtenu. Les proportions des composants du mélange peuvent varier.
- 10 C'est ainsi que lorsqu'on veut préparer un mélange d'échangeur de cations synthétique et d'alcool polyvinylique les proportions de ces composants sont de préférence de 0,05 g à 1,0 g de cationite pour 0,26 g d'alcool polyvinylique. Pour l'obtention d'une matière photosensible à
- 15 base d'un mélange d'échangeur de cations et de gélatine, les proportions de ces composants est de préférence de 0,05 g à 1,0 g d'échangeur de cations pour 0,1 à 0,2 g de gélatine. L'introduction dans la couche photosensible de dérivés de cellulose contenant des groupements acides
- 20 améliore dans certains cas les propriétés hydrophiles des échangeurs de cations synthétiques, ce qui influe favorablement sur les conditions du traitement chimique de développement de la matière photosensible impressionnée.

- Suivant la présente invention, la matière photosensi-
- 25 ble obtenue par exemple sous forme de l'un des mélanges précités peut être appliquée sur un support solide, notamment sur du verre ou sur un film de cellulose.

- Pour obtenir une image photographique sur la matière photosensible proposée on peut effectuer son impression
- 30 (exposition) aux rayons ultraviolets soit par contact soit par projection. En tant que source de rayonnement on utilise de préférence des lampes de quartz à vapeur de mercure.

- Le traitement chimique de la matière photosensible
- 35 exposée s'effectue d'une manière analogue au traitement

des matières photosensibles connues, comprenant la mise en oeuvre d'une ou deux solutions aqueuses d'un révélateur, un lavage et un séchage.

5 L'image est formée soit par des particules de métaux précieux (notamment d'argent), soit par des particules de cuivre, de cobalt, de nickel. Il est très important de noter que même en cas d'utilisation de métaux précieux dans la composition de la matière ou pour la formulation de l'image, on obtient une économie considérable de ces
10 métaux (leur consommation n'étant pas supérieure à 10^{-3} g/m²).

L'image obtenue avec les échangeurs de cations synthétiques conformes à l'invention résiste aux actions mécaniques, ne se dégrade pas lors de traitements humides
15 et d'échauffements modérés. Ces propriétés sont surtout caractéristiques des matières photosensibles composées d'un polymère échangeur de cations synthétique individuel, plutôt que des couches d'émulsions constituées d'un mélange de polymères.

20 Exemple 1.

On impressionne des fibres de polyacrylonitrile saponifiées par de la soude à 20% pour l'introduction de groupements carboxyles ionogènes, à la lumière ultraviolette d'une lampe en quartz à vapeur de mercure, à intensité du flux lumineux de $4,3 \cdot 10^{16}$ quanta/cm².s., pendant
25 2 minutes. Après l'impression on effectue le traitement chimique par la méthode de développement physique double dans deux solutions :

1° - 0,1N AgNO₃,

30 2° - révélateur au "Métol" (dénomination commerciale) et à l'hydroquinone.

Après le développement on fixe les fibres dans une solution de fixage ordinaire, on lave et on sèche.

L'image obtenue sur les fibres est caractérisée par une
35 haute densité optique et par un haut contraste.

Exemple 2.

On impressionne un échangeur de cations synthétique sous forme d'un tissu à base d'un copolymère en greffé de polypropylène et d'acide acrylique, forme acide, obtenu par polymérisation sous rayonnement, aux rayons ultravio-

5 lets de lampes bactéricides à intensité du flux lumineux de $5,10^{15}$ quanta/cm².s, pendant 5 minutes. On effectue le traitement chimique de la matière impressionnée par révélation physique dans deux solutions :

1° . 0,1N AgNO₃.

10 2° . Révélateur à "l'Amidol" (dénomination commerciale)

Après développement, on fixe l'échantillon dans un milieu de fixage ordinaire au thiosulfate de sodium et on le lave à l'eau pour en éliminer l'excès de sel de fixage.

15 La densité optique de l'échantillon développé est de 0,50.

Pour démontrer l'aptitude de la matière aux utilisations réitérées, on traite l'image développée de copolymère de polypropylène et d'acide acrylique par une solution

20 d'acide nitrique jusqu'à son élimination, on lave soigneusement à l'eau distillée, on sèche, et ensuite on impressionne à nouveau la matière et on effectue son exposition et son développement dans les conditions indiquées plus haut. La densité optique de l'échantillon développé après 5

25 minutes d'exposition est de 0,52. Il ressort donc de cet exemple que les matières photosensibles à base d'échangeurs de cations synthétiques peuvent en cas de besoin être régénérées, après un traitement chimique, en éliminant l'image au moyen d'un traitement chimique d'une grande simplicité.

30

Exemple 3.

On traite un copolymère greffé de polypropylène et d'acide acrylique sous forme de tissu, pour la formation

d'un sel, avec une solution à 0,001M de $(\text{Hg})_2(\text{NO}_3)_2$, on lave et on sèche. Ensuite on impressionne le sel mercurique de copolymère polypropylène-acide acrylique aux rayons ultraviolets d'une lampe de quartz à vapeur de mercure pendant 1 minute, et on effectue le développement au moyen d'un révélateur à "l'Amidol" suivi d'un fixage dans une solution de fixage ordinaire et d'un lavage à l'eau. La densité optique de l'échantillon développé est de 0,30. Il découle de cet exemple que l'utilisation de certains sels d'échangeurs de cation synthétiques permet d'exclure la révélation physique. On effectue la visualisation sous l'action d'une solution de réducteur ne contenant pas de métal.

Exemple 4.

On traite un tissu de copolymère de polypropylène et d'acide acrylique, pour la formation d'un sel, avec une solution à 0,1M d'acétate de plomb, on lave à l'eau et on sèche. Ensuite on impressionne le sel de plomb de copolymère ~~-polypropylène acide acrylique et on le développe~~ dans des conditions analogues à celles qui ont été indiquées dans l'exemple 1. La densité optique des échantillons impressionnés pendant 0,5, 1 et 4 minutes est respectivement de 0,4 , 0,50 et 0,70.

Il ressort de cet exemple que la mise en oeuvre de sels de plomb d'échangeurs de cations augmente la sensibilité à la lumière en comparaison de la forme acide des échangeurs de cations.

Exemple 5.

On prépare une matière photosensible à base d'un échangeur de cations synthétique sulfonique fortement acide, à base de polystyrène, en procédant de la manière suivante :

Pour éliminer les impuretés organiques et inorganiques éventuelles de l'échangeur de cations, on le soumet à un

- traitement chimique préalable, qui consiste en ce qui suit : on place dans un grand entonnoir à robinet 200 grammes d'échangeur de cations technique préalablement gonflé dans une solution saturée de chlorure de sodium, ensuite on verse dans l'entonnoir une solution à 5% de soude caustique et on laisse séjourner pendant 3 à 4 heures. On élimine ensuite la soude de l'entonnoir et on ajoute à l'échangeur d'ions une nouvelle portion de soude. On répète ce traitement jusqu'à la disparition de la coloration de la solution à éliminer. Après ce traitement alcalin, on lave l'échangeur de cations, pour le faire passer à la forme (cycle) acide, à l'aide de 10 volumes d'eau distillée et ensuite avec de l'acide formique : d'abord avec 5 volumes d'une solution à 5% ensuite avec 5 volumes d'une solution à 10% et finalement avec une solution à 15%, jusqu'à disparition totale des ions fer dans le filtrat (essai au thiocyanate d'ammonium). Après ce traitement acide, on lave soigneusement l'échangeur de cations à l'eau distillée et on le sèche à l'air.
- On triture au mortier l'échangeur de cations desséché et on le broie ensuite dans un vibrobroyeur. Ensuite on mélange 1 gramme d'échangeur de cations obtenu (sous forme de poudre) avec 15 cm^3 d'une solution à 5% de gélatine, et on applique le mélange sur du verre à raison de 1 cm^3 par 16 cm^2 . On dessèche ensuite l'échantillon à l'air. On impressionne le mélange obtenu de polymères, constitué par l'échangeur de cations fortement acide obtenu et par la gélatine au rayonnement d'une lampe de quartz à vapeur de mercure, à intensité du flux lumineux de $4,3 \cdot 10^{16}$ quanta/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$. On effectue le développement par révélation physique dans deux solutions :
- 1° . $0,1 \text{ N AgNO}_3$.
 - 2° . Révélateur au "Métol" - hydroquinone.

Après le développement, on fixe l'échantillon dans un milieu de fixage ordinaire et on le lave à l'eau.

Densité optique du voile : 0,02.

5 Les densités optiques des échantillons développés, par exposition pendant 6 et 12 minutes étaient respectivement de 0,18 et de 0,60. Les films de gélatine constitués d'une suspension de particules d'échangeur de cations finement dispersées peuvent être utilisés sans support, mais peuvent aussi, pour plus de commodité être appliqués
10 sur un support (verre, etc...).

Exemple 6.

On obtient une matière photosensible à base d'échangeur de cations synthétique carboxylé faiblement acide
15 en procédant de la manière suivante. On soumet un échangeur de cations polyacrylique technique carboxylé à un traitement chimique préalable, pour le débarrasser de diverses impuretés, dans des conditions analogues à celles indiquées dans l'exemple 5. On mélange 0,9 gramme
20 d'échangeur de cations broyé avec 10 cm³ d'une solution à 5% de gélatine et on applique le mélange sur du verre à raison de 1 cm³ par 8 cm², après quoi on sèche l'échantillon à l'air. On expose le film photosensible obtenu (sur support ou tel quel) au rayonnement d'une lampe de
25 quartz à vapeur de mercure pendant 5 minutes. On effectue le développement de l'échantillon, par la méthode de développement physique, dans deux solutions :

1°. 0,1 N AgNO₃.

30 2°. Révélateur au "Métol" -hydroquinone.

Après le développement, on fixe l'échantillon dans un milieu de fixage ordinaire et on le lave à l'eau. La densité optique du voile est de 0,10. La densité optique de l'échantillon développé est de 0,54.

Exemple 7.

On agite 5 cm³ d'une solution à 5% d'alcool polyvinylique avec 0,4 gramme d'une poudre finement dispersée d'échangeur de cations polyacrylique carboxylé, obtenue par broyage d'un échangeur cationique industriel dans un vibrobroyeur.

- 5 On applique la suspension sur une plaque de verre nettoyée (à raison de 1 cm³ par 8 cm²) et on la fixe thermiquement à 105° pendant 2 heures afin de rendre insoluble la couche d'émulsion formée.

- 10 On expose la couche d'émulsion photosensible obtenue sur le support de verre aux rayons ultraviolets d'une lampe de quartz à vapeur de mercure, à intensité du flux lumineux de $2,7 \cdot 10^{17}$ quanta/cm².s.

On effectue le développement dans un révélateur physique composé de deux solutions:

- 15 1°. PdCl₂ (concentration 10⁻³M).
2°. Révélateur au cuivre-formol.

La densité optique de l'échantillon développé est de 0,70.

- 20 Il est possible de varier les rapports de constituants du mélange. Par exemple on peut mélanger 5 cm³ d'une solution aqueuse à 5% d'alcool polyvinylique avec 1,0 gramme de poudre finement dispersée d'échangeur de cations polyacrylique carboxylé, obtenue par broyage d'un échangeur de cations industriel dans un vibrobroyeur. On applique
25 la suspension sur un support, on la fixe thermiquement, on l'impressionne et on la développe dans les conditions décrites plus haut.

Densité optique de l'échantillon développé : 0,53.

Exemple 8.

- 30 On agite 5 cm³ de solution aqueuse à 5% d'alcool polyvinylique avec 0,05 gramme d'échangeur de cations polyacrylique carboxylé broyé dans un vibrobroyeur. On applique la suspension obtenue sur une plaque de verre (à raison de 1 cm³ par 8 cm²), on la fixe thermiquement dans

des conditions analogues à celles indiquées dans l'exemple 7. On expose la couche d'émulsion obtenue aux rayons ultraviolets d'une lampe de quartz à vapeur de mercure, et on développe dans des conditions analogues à celles indiquées dans l'exemple 7.

La densité optique de l'échantillon développé après exposition pendant 10 minutes, est de 0,40.

Exemple 9.

On obtient une matière photosensible à base d'un échangeur de cations inorganique, l'antimoniate de zirconium (ZrSb), en mélangeant une solution 2M d'oxychlorure de zirconium avec un excès de solution à l'acide chlorhydrique 2M de pentoxyde d'antimoine. Pour réduire l'acidité, on ajoute de l'ammoniaque. On filtre le précipité, on le lave par une solution à 5% d'acide nitrique, ensuite à l'eau distillée jusqu'à réaction neutre, et on dessèche à 25°C.

On broie le ZrSb ainsi obtenu et on l'applique sur un ruban de polyéthylène transparent muni d'une couche adhérente. On expose le ruban portant l'échangeur de cations ZrSb aux rayons d'une lampe de quartz à vapeur de mercure et on le traite à l'aide d'un révélateur physique composé de deux solutions :

1°. 0,1N AgNO_3 .

2°. Révélateur à la phénidone et l'hydroquinone

Après développement, on fixe l'échantillon dans un milieu de fixage ordinaire et on le lave à l'eau. L'échantillon développé est caractérisé par une densité optique et un contraste suffisants.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrit qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant les équivalents techniques des moyens décrits, ainsi que leur combinaisons, si celle-ci sont exécutées suivant son esprit et mises en oeuvre dans le cadre de la protection comme revendiquée.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Matière polymère photosensible, du type sur lequel l'image visible est constituée par des particules de métal, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un échangeur de cations synthétique.
- 5 2. Matière polymère photosensible suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle se compose d'un mélange de polymères dont au moins l'un est un échangeur de cations.
- 10 3. Matière polymère photosensible suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle se compose d'un mélange d'échangeur de cations et de gélatine.
4. Matière polymère photosensible suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce qu'elle se compose d'un mélange d'échangeur de cations et d'alcool polyvinylique.
- 15 5. Matière polymère photosensible suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'à titre d'échangeur de cations elle contient un copolymère greffé de polypropylène et d'acide acrylique.
- 20 6. Matière polymère photosensible suivant les revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle contient un échangeur de cations sous forme saline.
7. Matière polymère photosensible suivant l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle est appliquée sur un support solide.