



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 660 425 A5
⑤① Int. Cl.⁴: G 03 C 1/54

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

⑳ Numéro de la demande: 2172/84

㉔ Date de dépôt: 04.05.1984

㉓ Priorité(s): 04.05.1983 JP 58-77567
18.05.1983 JP 58-87111
18.05.1983 JP 58-87112

㉒ Brevet délivré le: 15.04.1987

㉑ Fascicule du brevet
publié le: 15.04.1987

㉒ Titulaire(s):
Daicel Chemical Industries, Ltd,
Sakai-shi/Osaka-fu (JP)

㉒ Inventeur(s):
Yano, Takashi, Amagasaki-shi/Hyogo (JP)
Asami, Masahiro, Himeji-shi/Hyogo (JP)

㉒ Mandataire:
Micheli & Cie, ingénieurs-conseils, Genève

⑤④ **Produit photosensible de type diazonium.**

⑤⑦ Le produit comprend un support, une couche de pré-revêtement sur celui-ci et une couche photosensible d'un composé diazonium, et est amélioré par l'utilisation d'un copolymère greffé sur un dérivé de la cellulose comme couche de pré-revêtement. Un composé époxy hydrophile peut être utilisé dans la couche de pré-revêtement et un extenseur et un dérivé hexafluorophosphate de benzènediazonium peuvent être utilisés dans la couche photosensible.

REVENDICATIONS

1. Produit photosensible comprenant un support, une couche de prérevêtement et une couche photosensible d'un composé diazonium, dans lequel la couche de prérevêtement contient un polymère greffé formé d'au moins un monomère polymérisable et d'un dérivé de la cellulose.

2. Produit photosensible selon la revendication 1, dans lequel la couche de prérevêtement contient un composé époxy hydrophile.

3. Produit photosensible selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel la couche photosensible contient un extendeur et un dérivé d'hexafluorophosphate de benzènediazonium.

4. Produit photosensible selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le dérivé de la cellulose est un ester de cellulose.

La présente invention se rapporte à un produit photosensible de type diazonium, qui comprend un support, une couche de prérevêtement sur celui-ci et une couche photosensible d'un composé diazonium. Plus particulièrement, l'invention concerne un perfectionnement d'un tel produit photosensible, dans lequel la couche de prérevêtement contient un polymère greffé formé d'au moins un monomère polymérisable et d'un dérivé de la cellulose.

En outre, le produit photosensible selon l'invention peut contenir un composé époxy hydrophile dans la couche de prérevêtement, ainsi qu'un extendeur («coupler») et un dérivé de l'hexafluorophosphate de benzènediazonium dans la couche photosensible.

La couche de prérevêtement est prévue essentiellement dans le but de faire adhérer fermement la couche photosensible sur le support sans porter atteinte aux propriétés photographiques du matériau de reproduction diazo tel que les caractéristiques de densité d'image et de contraste.

Toutefois, lorsqu'une résine de prérevêtement traditionnelle est utilisée, la couche de prérevêtement dont est muni un support ne peut pas adhérer fermement à une couche photosensible présente sur cette couche de prérevêtement de telle sorte que la résistance de la face n'est pas toujours suffisante et qu'une dévitrification est produite quelquefois au cours de l'étape de développement.

En outre, la durée de stockage du produit de reproduction est sérieusement diminuée par une interaction entre la résine de prérevêtement et la composition photosensible provoquant un «précouplage».

La présente invention a été effectuée sur la base de recherches effectuées dans le but de remédier aux inconvénients des produits conventionnels.

Cette invention fournit donc un produit de reproduction diazo comprenant une couche de prérevêtement et une couche diazophotosensible sur un support, dans lequel la couche de prérevêtement contient un polymère greffé obtenu par polymérisation d'au moins un monomère polymérisable en présence d'un dérivé de la cellulose. Le produit de reproduction diazo présente une excellente adhésion entre le support et la couche photosensible, ainsi qu'une résistance de face élevée. Le produit de reproduction est libre de toute dévitrification au cours de l'étape de développement et ses propriétés photographiques sont tout à fait stables.

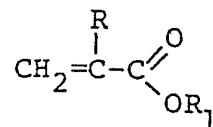
Les dérivés de la cellulose utilisés dans le produit selon l'invention comprennent, par exemple, des esters de cellulose tels que acétate de cellulose, acétate propionate de cellulose, acétate butyrate de cellulose, nitrate de cellulose et sulfate de cellulose, ainsi que des esters de cellulose tels que l'éthylcellulose et la benzylcellulose. Parmi ces dérivés de la cellulose, les esters de cellulose sont préférés, étant donné qu'ils sont facilement disponibles sur le marché et qu'ils peuvent être aisément manipulés. Plus particulièrement, l'acétate propionate de cellulose et l'acétate butyrate de cellulose sont préférés, étant donné qu'une excellente adhésion entre le support et la

2

couche photosensible ainsi qu'une résistance de face élevée peuvent être obtenues et que la dévitrification dans l'étape de développement peut être évitée en employant une couche de prérevêtement contenant un tel ester. Ces dérivés de la cellulose peuvent être utilisés seuls ou sous la forme d'un mélange de deux ou plusieurs d'entre eux.

Les monomères polymérisables à utiliser dans cette invention sont ceux capables de former des polymères greffés en présence de dérivés de la cellulose par un procédé connu. Des exemples typiques de ceux-ci sont représentés par les radicaux monomères polymérisables:

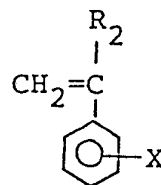
1. esters acryliques ou méthacryliques de formule générale:



dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et R₁ représente un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 4 atomes de carbone, un groupe méthoxybutyle, éthoxybutyle, phényle, benzyle ou allyle, un groupe hydroxyalkyle ayant 2 ou 3 atomes de carbone, un groupe dicyclopentynyle ou polyalkylène glycol;

2. des amides acryliques ou méthacryliques tels que l'acrylamide, la N-méthylolacrylamide et les N-alkoxyacrylamides;

3. des composés vinyloaromatiques représentés par la formule générale suivante:



dans laquelle R₂ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et X représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène ou un groupe méthyle, nitro, amino, N-dialkylamino ou chlorométhyle;

4. des monomères vinyliques ayant un groupe fonctionnel tels que méthacrylate de glycidyle, acrylate de glycidyle, éther allyl glycidyle, chlorure d'acryloyl, bromure de méthacryloyl, acide acrylique, acide méthacrylique, anhydride maléique et acide fumarique, et

5. d'autres monomères polymérisables tels que l'acétate de vinyle, l'éthylène, le butadiène, le chloroprène, l'isoprène, l'acrylonitrile, le chlorure de vinyle et le carboxylate de vinyle.

Le polymère greffé utilisé dans la présente invention peut être préparé à partir de 1 à 30% en poids du dérivé de la cellulose et 99 à 70% en poids d'au moins un monomère polymérisable. Lorsque la quantité du dérivé de la cellulose est inférieure à 1% en poids ou supérieure à 30% en poids, le polymère greffé obtenu ne présente pas les propriétés suffisantes requises pour la couche de prérevêtement du produit de reproduction diazo. Le procédé pour la production du polymère greffé n'est pas limité de façon particulière. Le polymère greffé à utiliser dans cette invention peut être obtenu par un procédé connu pour la polymérisation d'un radical monomère polymérisable en présence d'un dérivé de la cellulose, tel qu'un des procédés divulgués dans Fumio Ide, «Graft Jugo to sono Ōyo», publié par Kobunshi Kankōkai, en 1977, «Kobunshi Jikkengaku, vol. 6, Kobunshi Hanno», édité par Kobunshi Gakkai, Kobunshi Jikkengaku Henshū Iinkai et publié par Kyōritsu Shuppan, en 1978, pp. 148 à 189, ou «Kōbunshi Kakō», vol. 23, novembre, publié par Kōbunshi Kakōkai, en 1974, pp. 519 à 525, ainsi que les procédés divulgués dans les brevets japonais publiés N^{os} 37 683/1975, 48 032/1975, 21 225/1978, 117 516/1982 et 207 608/1982.

De préférence, le polymère greffé pouvant être utilisé dans la présente invention comprend les dérivés de la cellulose qui sont tous liés

avec les monomères polymérisables. Toutefois, le polymère greffé peut également contenir une petite quantité d'un dérivé de la cellulose libre non liée avec le monomère polymérisable ou un polymère comprenant seulement le monomère polymérisable.

Le polymère greffé peut être utilisé non seulement comme tel mais également en solution, dispersion ou émulsion de celui-ci. Le mélange liquide ainsi obtenu est appliqué sur le support en une quantité correspondant de préférence à environ 1 à 3 g/m² (comme solide) par une technique d'application connue.

Les conditions de séchage peuvent être celles généralement employées. Par exemple, le séchage est effectué à 50-150°C pendant 5 à 60 minutes.

Le copolymère greffé à utiliser dans la formation de la couche de prérevêtement selon l'invention peut également contenir une résine amino, un composé époxy ou un composé polyisocyanate comme agent de réticulation. Pour faciliter la réaction du polymère greffé avec l'agent de réticulation, il est préférable d'utiliser comme monomère radical polymérisable un monomère contenant un groupe hydroxyle, amidométhylol, carboxyle ou glycidyle, tel que acrylate d'hydroxyéthyle, méthacrylate d'hydroxyéthyle, acrylate d'hydroxypropyle, méthacrylate d'hydroxypropyle, monométhacrylate de polyéthylène glycol, méthacrylate de polypropylène glycol, méthacrylate de méthylol, acide acrylique, acide méthacrylique, acide crotonique, acide fumarique, acide maléique, méthacrylate de glycidyl ou acrylate de glycidyle.

Les agents de réticulation utilisables dans cette invention sont des composés contenant au moins deux groupes fonctionnels réactifs, avec au moins l'un des groupes hydroxyle, amidométhylol, carboxyle et glycidyle de ces composés étant réactif avec le polymère greffé. Les agents de réticulation comprennent, par exemple, des résines amino, des composés époxy et des composés polyisocyanate. Les résines amino sont particulièrement préférées, étant donné qu'elles sont disponibles sur le marché à des coûts relativement bas et, en outre, qu'elles peuvent être facilement manipulées.

Les résines amino utilisables dans l'invention comprennent, par exemple, l'hexaméthoxyméthylmélamine, la méthoxybutylmélamine, l'urée méthoxyméthylée ou méthoxybutylée et la guanamine.

Le polymère greffé est mélangé avec l'agent de réticulation au moyen d'un mélangeur à agitation, tel qu'un «Disper Mill», par une technique de mélange connue avant la formation de la couche primaire. Le rapport en poids du mélange d'agent de réticulation et du copolymère greffé est déterminé de façon appropriée selon la nature de l'agent de réticulation. Par exemple, le rapport du polymère greffé à la résine amino est d'environ 95 à 60/5 à 40 et le rapport du polymère greffé au composé époxy est d'environ 99,5 à 90/0,5 à 10.

Comme mentionné ci-dessus, l'invention est caractérisée par l'utilisation d'un copolymère greffé sur un dérivé de la cellulose comme produit pour la couche de prérevêtement.

Selon l'invention, la couche de prérevêtement peut en outre contenir un composé époxy. Cette variante préférée sera illustrée ci-après.

Les composés époxy hydrophiles à utiliser dans la présente invention servent d'agent réactif de réticulation avec le copolymère greffé. Généralement, les dérivés de la cellulose ont des groupes hydroxyle alcooliques restant non estérifiés ou non étherifiés et, par conséquent, il n'est pas nécessaire dans de nombreux cas d'introduire en plus un groupe fonctionnel réactif avec le groupe époxy. Pour obtenir une réactivité élevée avec le groupe époxy, un groupe fonctionnel réactif avec le groupe époxy peut toutefois être introduit dans le noyau du dérivé de la cellulose ou dans le noyau du polymère comprenant des monomères radicaux polymérisables greffés sur le dérivé de la cellulose. Ces groupes fonctionnels comprennent, par exemple, des groupes carboxyle, anhydride d'acide, sel d'acide carboxylique, hydroxyle alcoolique, hydroxyle phénolique, N-méthylol, amino primaire, amino secondaire, amino tertiaire, amido, acide sulfonique, mercaptan et uréthane. Parmi les monomères radicaux polymérisables mentionnés ci-dessus, ceux ayant un groupe fonctionnel réactif avec le groupe époxy sont plus particulièrement

préférés, étant donné que les polymères greffés obtenus sont hautement réactifs avec les composés époxy. Ces monomères radicaux polymérisables comprennent, par exemple, l'acrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate d'hydroxypropyle, le monométhacrylate de polyéthylène glycol, le monométhacrylate de polypropylène glycol, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le N-méthylolacrylamide, le méthoxyméthylacrylamide, le butoxyméthylacrylamide, le méthylolméthacrylamide, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide fumarique, l'acide maléique, le méthacrylate de glycidyle, l'acrylate de glycidyle, l'acide styrènesulfonique et le sulfonate de styrène sodium.

Les composés époxy hydrophiles à utiliser comme agent de réticulation dans la présente invention comprennent les composés époxy à poids moléculaires faibles et les polymères ayant un groupe époxy.

Le terme «composé époxy hydrophile» tel qu'utilisé ici se réfère à un composé époxy dont au moins 50% en poids peuvent être dissous dans l'eau ou dispersés dans l'eau afin de former une dispersion substantiellement homogène, lorsque 1 g du composé est dissous dans 10 g d'eau.

Les composés époxy hydrophiles comprennent des composés tels que le diglycidyl-éther d'éthylène glycol, le diglycidyl-éther de polyéthylène glycol, le diglycidyl-éther de propylène glycol, le diglycidyl-éther de polypropylène glycol, le polyglycidyl-éther de glycérol, le polyglycidyl-éther de diglycérol, le polyglycidyl-éther de polyglycérol, le polyglycidyl-éther de sorbitol et la diglycidyl-diméthylhydantoïne; ainsi que des résines solubles dans l'eau telles que la résine époxy o-crésol de type novolak et des copolymères comprenant un monomère radical polymérisable contenant un groupe époxy tel que le méthacrylate de glycidyle, l'acrylate de glycidyle ou le glycidyl-éther d'allyle et un acide non saturé, α,β -éthyléniquement tel que l'acide acrylique ou méthacrylique, ou un monomère radical hydrophile polymérisable tel qu'un (méth)-acrylate d'hydroxyalkyle, par exemple, (méth)-acrylate de 2-hydroxyéthyle ou (méth)-acrylate de 2-hydroxypropyle ou N-vinyl-2-pyrrolidone.

Les composés époxy hydrophile peuvent être ajoutés au copolymère greffé par une technique connue. Par exemple, le composé époxy hydrophile d'une concentration de 100% peut être ajouté au liquide de revêtement contenant le copolymère greffé ou, alternativement, le composé époxy hydrophile peut être dilué avec un solvant tel que l'éthanol ou la méthyl-éthyl-cétone et. ou de l'eau à une concentration appropriée avant l'addition.

Le liquide de revêtement contenant le copolymère greffé peut être mélangé avec le composé époxy hydrophile par des moyens de mélange ordinaires tels qu'un mélangeur à agitation, par exemple un «Disper Mill». Il est préférable de préparer le mélange de 0 à 12 h avant le prérevêtement du support avec la résine selon l'invention.

Le rapport de mélange du polymère greffé au composé époxy hydrophile est déterminé en fonction de la quantité du groupe fonctionnel réactif avec le groupe époxy contenu dans la molécule de polymère greffé. Généralement, 100 parties en poids du polymère greffé sont mélangées avec 0,5 à 50 parties en poids, de préférence 5 à 20 parties en poids, du composé époxy hydrophile. Lorsque la quantité de composé époxy hydrophile est inférieure à 0,5 partie en poids, les effets de réticulation du composé époxy sont insuffisants et, d'autre part, lorsque cette quantité excède 50 parties en poids, la quantité relative du dérivé cellulose dans la résine formant la couche de prérevêtement devient insuffisante et il devient impossible d'obtenir la composition de résine de prérevêtement désirée qui réalise une bonne adhésion entre le support et la couche photosensible, une excellente résistance de face et évite la dévitrification dans l'étape de développement sans détériorer les propriétés photographiques.

Un mélange du polymère greffé comprenant au moins un monomère radical insaturé polymérisable lié avec le dérivé cellulose et le composé époxy hydrophile utilisé comme agent de réticulation selon la présente invention présente des caractéristiques qui ne peuvent pas être obtenues par les compositions de résine traditionnelles.

Par exemple, un simple mélange d'un dérivé de la cellulose tel que acétate butyrate de cellulose et d'un polymère d'un monomère radical polymérisable présente le défaut qu'il ne peut pas être pourvu de la dureté ou de la ténacité du film de revêtement caractéristique par rapport à l'acétate de butyrate de cellulose. Toutefois, ce défaut peut être surmonté en remplaçant le mélange avec le polymère greffé. En outre, la réaction du polymère greffé avec l'agent de réticulation, la résistance à l'eau et l'adhésion entre la couche photosensible et le support peuvent être augmentées.

Dans le produit photosensible, la couche photosensible, la couche supérieure, peut être formée de façon traditionnelle. Une composition photosensible connue peut être utilisée dans la formation de cette couche photosensible de produit de reproduction diazo selon l'invention. Plus particulièrement, une couche photosensible à deux constituants comprenant un composé diazo et un extenseur est préférée.

La couche photosensible à deux constituants peut contenir, si nécessaire, une résine liante.

Lorsque l'eau est utilisée comme milieu, un liant contenu dans la couche photosensible est de préférence une émulsion aqueuse d'une substance soluble dans l'eau à haut poids moléculaire telle que la gélatine, l'hydroxyéthylcellulose ou un polyacrylamide ou encore d'autres substances à haut poids moléculaire.

Lorsqu'un solvant organique tel qu'un alcool, un hydrocarbure aromatique, une cétone, un ester d'acide acétique, la cellosolve ou le diméthylformamide est utilisé comme milieu, un composé à haut poids moléculaire soluble dans le solvant est utilisé comme liant. Ces composés à haut poids moléculaire comprennent, par exemple, l'acétate de cellulose, l'acétate butyrate de cellulose, l'acétate propionate de cellulose, l'éthylcellulose, hydroxyéthylcellulose et les acrylates de polyalkyle.

La couche photosensible utilisée dans la présente invention peut contenir un inhibiteur de couplage pour empêcher la réaction de couplage avant le développement. Les inhibiteurs de couplage comprennent, par exemple, l'acide citrique, l'acide tartarique, l'acide sulfosalicylique et l'acide p-toluènesulfonique. La couche photosensible peut en outre contenir un antioxydant tel que la thio-urée ou la di-phényl-thio-urée ainsi que divers autres additifs tels qu'un absorbeur d'U.V., un tensio-actif et des agents antistatiques, ceci en fonction de l'usage.

Les supports à utiliser dans la présente invention comprennent divers films plastiques tels que des films de phtalate de polyéthylène, des films de polypropylène, des films de polycarbonate et des films d'acétate de cellulose. Les méthodes d'application pour la formation de la couche photosensible ou de la couche de prérevêtement comprennent, par exemple, la méthode d'immersion, la méthode par coulée, la méthode au rouleau, la méthode à la racle, la méthode à la racle en l'air et la méthode par vaporisation.

Selon l'invention, la couche photosensible peut être améliorée en utilisant un extenseur et un hexafluorophosphate de benzènediazonium en combinaison.

Des extenseurs utilisables dans la présente invention comprennent le résorcinol, l'acide α - ou β -résorcylique, les phénols hydroxyalkoxy substitués, les dérivés β -naphtol et d'autres agents de couplage connus.

Les dérivés hexafluorophosphate de benzènediazonium utilisés comme composé diazo dans la formation de la couche sensible selon la présente invention ne sont pas limités de manière particulière. Ils comprennent, par exemple, les composés suivants:

4-N,N-diméthylaminobenzènediazonium hexafluorophosphate, 4-N,N-diéthylaminobenzènediazonium hexafluorophosphate, 4-N-éthyl-N-hydroxyéthylaminobenzènediazonium hexafluorophosphate,

4-N-méthyl-N-hydroxyéthylaminobenzènediazonium hexafluorophosphate,

4-N-éthylaminobenzènediazonium hexafluorophosphate,

4-N,N-diéthylamino-2-méthylbenzènediazonium hexafluorophosphate,

4-N-éthyl-N-benzylaminobenzènediazonium hexafluorophosphate,

4-N,N-diéthylamino-3-chlorobenzènediazonium hexafluorophosphate,

4-N-morpholino-2,5-diéthoxybenzènediazonium hexafluorophosphate,

4-(p-tolylthio)-2,5-diéthoxybenzènediazonium hexafluorophosphate,

4-(p-chlorophénoxy)-2,5-diéthoxybenzènediazonium hexafluorophosphate,

4-(p-éthoxyphényl)-2,5-aminobenzènediazonium hexafluorophosphate,

4-N,N-bis (β -hydroxyéthyl)aminobenzènediazonium hexafluorophosphate,

4-N-pyrrolidino-3-méthylbenzènediazonium hexafluorophosphate,

4-N-morpholinobenzènediazonium hexafluorophosphate,

4-N-(2,6-diméthylmorpholino)benzènediazonium hexafluorophosphate,

4-N-piperidinobenzènediazonium hexafluorophosphate,

4-N-pyrrolidinobenzènediazonium hexafluorophosphate,

4-N-hexaméthylèneiminobenzènediazonium hexafluorophosphate,

4-N-piperidinobenzènediazonium hexafluorophosphate,

4-N-(N'-méthylpiperidino)benzènediazonium hexafluorophosphate,

4-N-{N-(3-azabicyclo-3,2,2-nonane)}benzènediazonium hexafluorophosphate,

4-N-{N'-(β -hydroxyéthyl)piperidino}benzènediazonium hexafluorophosphate, et

4-N-(N'-acétylpipéridino)benzènediazonium hexafluorophosphate.

L'invention fournit les effets avantageux mentionnés précédemment pour remédier aux inconvénients de l'art antérieur. En outre, la réalisation préférée de l'invention utilisant un composé époxy fournit d'autres avantages tels que le fait que le produit obtenu présente une excellente adhésion entre le support et la couche photosensible, qu'il présente une résistance de film élevée, qu'il est libre de toute dévitrification dans l'étape de développement et que ses propriétés photographiques sont très stables.

Dans la seconde variante préférée de l'invention, dans laquelle un extenseur et un dérivé hexafluorophosphate de benzènediazonium sont utilisés en combinaison dans la couche photosensible, un tel composé diazonium est choisi pour une haute sensibilité et une haute stabilité au stockage, et la relation du composé avec le prérevêtement selon l'invention peut maintenir les avantages mentionnés ci-dessus tels qu'ils sont.

Les exemples préparatifs et exemples suivants illustrent la présente invention. Dans ces exemples, les parties sont données en poids.

Exemple de préparation 1:

100 parties de méthyl-éthyl-cétone ont été introduites dans un réacteur muni d'un agitateur, de moyens d'addition goutte à goutte du monomère, d'un condenseur à reflux, d'un régulateur de température et d'un thermomètre, ce réacteur étant chauffé à 60°C, et 15 parties d'acétate butyrate de cellulose («CAB-551-0,2», un produit de Eastman Chemicol Co.) y ont été dissoutes. La solution obtenue a été chauffée à 80°C, puis 3 parties d'anhydrique maléique et 0,2 partie de pyridine ont été ajoutées à la solution, et le mélange a été agité à 80°C pendant 3 h pour effectuer la réaction. Un mélange monomérique de 24 parties de styrène, 50 parties de méthacrylate de méthyle, 10 parties d'acide acrylique et 7 parties de peroxyde de benzoyle a été ajouté sur une période de 1 h. Après la fin de l'addition, la polymérisation a été poursuivie à 80°C pendant 4 h. Un mélange monomérique de 57 parties de méthacrylate de méthyle, 50 parties d'acrylate d'éthyle, 45 parties d'acrylate de n-butyle, 15 parties de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, 13 parties d'acide

acrylique et 10 parties de peroxyde de benzoyl a été ajouté goutte à goutte au mélange réactionnel à 80°C et sur une période de 2 h. Le mélange obtenu a été chauffé à 80°C pendant 8 h afin d'obtenir une solution de polymère greffé de cellulose.

Exemple de préparation 2:

100 parties de la solution de polymère greffé de cellulose obtenue dans l'exemple de préparation 1 ont été agitées de manière complète avec 146 parties d'eau et 3,5 parties de triéthylamine afin d'obtenir une dispersion aqueuse transparente blanche bleuâtre ayant une viscosité de 38 cP et une teneur en solide de 30%.

Exemple de préparation 3:

200 parties d'acétate propionate de cellulose («CAP-504-0,2», un produit de Eastman Chemical Co.) et 300 parties de 2-butoxyéthanol ont été introduites dans le même réacteur que celui utilisé dans l'exemple de préparation 1, et agitées de manière complète en chauffant à 100°C afin d'obtenir une solution homogène. Un mélange de 46 parties de méthacrylate de méthyle, 54 parties de méthacrylate de n-butyle, et 3 parties de peroxyde de benzoyle a été ajouté goutte à goutte à la solution sur une période de 2 h. Après la fin de l'addition, la réaction de polymérisation a été poursuivie à 100°C pendant 5 h. Puis 150 parties de 2-butoxyéthanol ont été ajoutées au mélange afin d'obtenir une solution de polymère greffé de cellulose ayant une teneur en solide de 40%.

Exemple 1:

La solution de polymère greffé obtenue dans l'exemple de préparation 1 a été appliquée sur un film de téréphtalate de polyéthylène au moyen d'un enducteur à tige, puis séché à 80°C pendant 30 min pour former une couche de prérevêtement. La quantité appliquée était de 2 g/m².

Ensuite, un liquide photosensible ayant la composition suivante a été appliqué sur la couche de prérevêtement et séché en élevant lentement la température de 30 à 80°C. La quantité appliquée était de 6 g/m².

Composition du liquide photosensible:

méthyl-éthyl-cétone	40 ml
méthanol	40 ml
méthylcellosolve	20 ml
acétate propionate de cellulose	6,0 g
acide sulfosalicylique	3,0 g
tétrafluoroborate de 4-di-n-butyl- amino-3-chlorobenzendiazonium	4,0 g
2-(o-hydroxyphénoxy)éthanol	1,5 g

Un original a été placé sur le produit de reproduction diazo obtenu. Après exposition à la lumière d'une lampe au mercure à haute pression de 2 kW pendant 30 s suivie par un développement avec des fumées d'ammoniac, une image sépia a été obtenue.

La densité UV de l'image obtenue a été déterminée au moyen d'un densitomètre de «Macbeth» (avec un filtre «Wratten» de 18 A) pour révéler que la densité maximum $D_{\max}$ était de 3,5 et la densité minimum $D_{\min}$ était de 0,15. La zone d'image présentait une bonne propriété de screening de la lumière et la zone de non-image avait une transparence élevée. En outre, l'image obtenue a été exposée à une lumière d'un fadéomètre pendant environ 10 h pour examiner la résistance à l'altération à l'air. Aucun changement dans le $D_{\max}$ ni dans le $D_{\min}$ n'a été révéler comme ayant une excellente résistance à l'air. L'adhésion entre la couche de prérevêtement et la couche photosensible ou le support était également excellente et la résistance de face était suffisante.

Exemple 2:

La dispersion aqueuse obtenue dans l'exemple de préparation 2 a été appliquée sur un film de téréphtalate de polyéthylène, puis un liquide photosensible ayant la composition suivante a été appliqué

sur ce film de la même manière que dans l'exemple 1, afin d'obtenir un produit photosensible diazo.

Composition du liquide photosensible:

5	méthyl-éthyl-cétone	40 ml
	méthanol	40 ml
	méthylcellosolve	20 ml
	acétate propionate de cellulose	6,0 g
	acide sulfosalicylique	3,0 g
10	tétrafluoroborate de 4-di-n-butyl- amino-3-chlorobenzendiazonium	4,0 g
	3-(o-hydroxyphénoxy)propanol	1,5 g

Le produit de reproduction diazo ainsi obtenu a été exposé et développé, puis la densité a été déterminée de la même manière que dans l'exemple 1 pour obtenir une image sépia claire ayant une densité aussi élevée que $D_{\max} = 3,4$ et $D_{\min} = 0,16$. La résistance de face était suffisante.

Exemple 3:

La solution de polymère greffé obtenue dans l'exemple de préparation 3 a été appliquée sur un film de triacétate de cellulose de telle sorte que la quantité appliquée soit après séchage de 2 g/m². Ensuite, un liquide photosensible ayant la composition suivante a été appliqué sur la couche avec une quantité de 6 g/m² (après séchage), puis séché afin d'obtenir un produit de reproduction diazo.

Composition du liquide photosensible:

	acétone	20 ml
	méthanol	80 ml
30	acide tartarique	4,0 g
	thio-urée	1,0 g
	tétrafluoroborate de 4-diéthyl- aminobenzendiazonium	3,5 g
	2-(o-hydroxyphénoxy)éthanol	1,5 g

Le produit de reproduction diazo obtenu a été exposé et développé de la même manière que dans l'exemple 1 afin d'obtenir une image sépia claire ayant une densité élevée. La résistance de face était suffisante.

Exemple comparatif 1:

Une solution ayant la composition suivante a été appliquée sur un film de téréphtalate de polyéthylène avec une quantité de 2 g/m² (après séchage) pour former une couche de prérevêtement. Le même liquide photosensible diazo que dans l'exemple 1 a été appliqué sur cette couche avec une quantité de 6 g/m² (après séchage).

Composition de la solution de prérevêtement

	acétate de butyrate de cellulose (degré de butyration 37%, degré d'acétylation 18%, degré 50 d'hydroxylation 2%)	1 g
	méthacrylate de polyéthylène (poids moléculaire: 500 000)	4,5 g
	acétone	50 ml
	méthanol	20 ml
55	méthylcellosolve	80 ml

Lorsque le film obtenu a été exposé, du stripping a été observé sur une zone exposée. Ce phénomène était probablement dû au fait que la composition formant la couche de prérevêtement est partiellement transférée et a pénétré dans la couche photosensible à l'interface entre la couche de prérevêtement et la couche photosensible diazo pour réduire la pénétrabilité de l'azote formée dans l'étape d'exposition.

Dans l'étape de développement, une zone non exposée est devenue trouble à cause d'une dévitrification.

Exemple de préparation 4:

150 parties d'acétate de cellosolve contenant 0,5% de N,N-diméthylbenzylamine ont été introduites dans un réacteur muni d'un agi-

tateur, d'un condenseur à reflux, d'un entonnoir à robinet et d'un thermomètre. Après chauffage à 80°C, 15 parties d'acétate butyrate de cellulose («CAB-551-0,2», un produit de Eastman Chemical Co.) ont été ajoutées pour obtenir une solution. Ensuite, 5 parties de méthacrylate de glycidyle contenant 0,4% de p-tert.-butylcatéchol a été ajouté à la solution, et le mélange a été chauffé à 120°C pour effectuer la réaction pendant 5 h.

La température dans le système a été diminuée jusqu'à 90°C. Un mélange de 36 parties d'acrylate d'éthyle, 81 parties de méthacrylate de méthyle, 84 parties de méthacrylate de 2-éthylhexyle, 60 parties d'acide acrylique, 50 parties de méthyl-éthyl-cétone et 23 parties de peroxyde de benzoyle a été ajouté au mélange goutte à goutte sur une période de 2 h, puis la réaction a été poursuivie pendant encore 6 h.

Après la fin de la réaction, le mélange réactionnel a été refroidi à 30°C, puis 84 parties de triéthylamine et 435 parties d'eau ont été ajoutées au mélange et agitées pour obtenir une dispersion aqueuse d'un polymère greffé ayant une teneur en solide de 28,1%, un pH de 7,2 et une viscosité de 280 cP (à 30°C).

Exemple de préparation 5:

15 parties d'acétate propionate de cellulose («CAP-504-0,2», un produit de Eastman Chemical Co.) et 100 parties de méthyl-éthyl-cétone ont été introduites dans le même réacteur que dans l'exemple de préparation 4, et chauffées à 60°C pour obtenir une solution. La solution a été chauffée à 80°C, puis 3 parties d'anhydride maléique et 0,2 partie de pyridine ont été ajoutées, et la réaction a été poursuivie pendant 3 h. Un mélange de 24 parties de styrène, 50 parties de méthacrylate de méthyle, 10 parties d'acide acrylique et 7 parties de peroxyde de benzoyle a été ajouté goutte à goutte sur une période de 1 h. Après la fin de l'addition, la réaction a été poursuivie à 80°C pendant 4 h. Ensuite, un mélange de 57 parties de méthacrylate de méthyle, 50 parties d'acrylate d'éthyle, 45 parties d'acrylate de butyle, 15 parties de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, 13 parties d'acide acrylique, 10 parties de peroxyde de benzoyle et 164,8 parties de méthyl-éthyl-cétone a été ajouté goutte à goutte sur une période de 2 h. La réaction de polymérisation a été effectuée à 80°C pendant encore 8 h pour obtenir une solution d'un polymère greffé ayant une teneur en solide de 49,9% et une viscosité de 1680 cP (à 30°C).

Exemple de préparation 6:

146 parties d'eau et 3,5 parties de triéthylamine ont été ajoutées à 100 parties de la solution de polymère greffé obtenue dans l'exemple de préparation 5 et le mélange a été agité complètement afin d'obtenir une dispersion aqueuse blanche ayant une teneur en solide de 17,8% et une viscosité de 23 cP (à 30°C).

Exemple 4:

5 parties de «Denacol EX-313» (un composé époxy hydrophile de Nagase Sangyo Co., Ltd) ont été ajoutées à 100 parties de la dispersion de polymère greffé aqueuse obtenue dans l'exemple de préparation 4 et le mélange a été ensuite appliqué à un film de téréphtalate de polyéthylène de manière uniforme avec une quantité correspondant à 2 g/m² (après séchage), puis séché à 100°C pendant 20 min pour former une couche de prérevêtement d'un film de reproduction diazo.

Ensuite, un liquide photosensible ayant la composition suivante a été appliqué à la couche de prérevêtement et séché par élévation lente de la température de 30 à 80°C. 6 g/m² d'une couche photosensible ont été obtenus.

Composition du liquide photosensible:

méthyl-éthyl-cétone	40 ml
méthanol	40 ml
méthylcellosolve	20 ml
acétate propionate de cellulose	6,0 g
acide sulfosalicylique	3,0 g

tétrafluoroborate de 4-di-n-butylamino-
3-chlorobenzènediazonium
2-(o-hydroxyphénoxy)éthanol

4,0 g
1,5 g

Un original a été placé sur le produit de reproduction diazo obtenu. Après exposition à la lumière d'une lampe au mercure à haute pression de 2 kW pendant 30 s suivie par un développement avec des fumées d'ammoniac, une image sépia a été obtenue.

La densité UV de l'image obtenue a été déterminée au moyen d'un densitomètre «Macbeth» (avec un filtre «Wratten» de 18 A), puis l'adhésion entre la couche photosensible et le film de téréphtalate de polyéthylène a été examinée.

Ensuite, l'image obtenue a été exposée à la lumière d'un fadéo-mètre pendant environ 10 h afin d'examiner la résistance à l'altération à l'air. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1 ci-après.

Exemples 5 à 8:

100 parties de la dispersion aqueuse de polymère greffé obtenue dans l'exemple de préparation 4 ont été mélangées avec du «Denacol EX-313» (composé époxy hydrophile) en des quantités présentées dans le tableau ci-dessous. Une couche de prérevêtement a été formée de la même manière que dans l'exemple 4.

	Exemple 5	Exemple 6	Exemple 7	Exemple 8
Denacol EX-313	1,5 partie	2 parties	4 parties	14 parties

Ensuite, une couche photosensible a été formée de la même manière que dans l'exemple 4, et le produit de reproduction diazo obtenu a été examiné de la même manière que dans cet exemple 4. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1 ci-après.

Tableau 1
Propriétés des produits de reproduction diazo

	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8
Densité UV					
Densité Maximum (D _{max})	3,25	3,23	3,31	3,29	3,21
Densité Minimum (D _{min})	0,16	0,14	0,14	0,15	0,16
Adhésion	bonne	bonne	bonne	bonne	bonne
Résistance à l'altération à l'air					
Densité UV					
Densité Maximum (D _{max})	3,25	3,22	3,30	3,29	3,20
Densité Minimum (D _{min})	0,16	0,14	0,14	0,15	0,17

Exemple 9:

100 parties de la solution de polymère greffé obtenue dans l'exemple de préparation 5 ont été agitées de manière complète avec un mélange liquide de 5 parties de «Denacol EX-811» (composé époxy hydrophile) et 10 parties de méthyl-éthyl-cétone. Le liquide obtenu a été appliqué à un film de téréphtalate de polyéthylène de manière uniforme avec une quantité de 1 à 3 g/m² (après séchage), puis séché à 80°C pendant 30 min pour former une couche de prérevêtement.

Un liquide photosensible ayant la composition suivante a été appliqué sur la couche de prérevêtement obtenue avec une quantité de 6 g/m² (après séchage), puis séché pour obtenir un produit de reproduction diazo.

Composition du liquide photosensible:

acétone	20 ml
---------	-------

méthanol	80 ml
acide tartarique	4,0 g
thio-urée	1,0 g
tétrafluoroborate de 4-diéthyl-aminobenzènediazonium	3,5 g
2-(o-hydroxyphénoxy)éthanol	1,5 g

Le produit de reproduction diazo obtenu a été exposé et développé de la même manière que dans l'exemple 4. L'adhésion entre la couche photosensible et le film de téréphtalate de polyéthylène était excellente. Une image sépia ayant une excellente résistance de face et une densité élevée a été obtenue.

Exemple 10:

100 parties de la dispersion aqueuse obtenue dans l'exemple de préparation 6 ont été agitées complètement avec 2,7 parties de «Denacol EX-421» (composé époxy hydrophile). Le liquide obtenu a été appliqué de manière uniforme sur un film de téréphtalate de polyéthylène avec une quantité de 1,5 g/m² (après séchage), puis séché à 80°C pendant 30 min pour obtenir une couche de prérevêtement.

Ensuite, une couche photosensible a été formée de la même manière que dans l'exemple 9 afin d'obtenir un produit de reproduction diazo.

Après que l'exposition et le développement ont été effectués de la même manière que dans l'exemple 4 en utilisant le matériau de reproduction diazo ainsi obtenu, une excellente image analogue à celle obtenue à l'exemple 9 a été obtenue.

Exemple de préparation 7:

50 parties d'acétate propionate de cellulose («CAP 504-0,2», un produit de Eastman Chemical Co.), 20 parties de 2-butoxyéthanol et 30 parties de toluène ont été introduites dans le même réacteur que celui utilisé dans l'exemple de préparation 1, puis agitées complètement en chauffant à 100°C pour obtenir une solution homogène. Un mélange de 20 parties de styrène, 20 parties de méthacrylate de méthyle, 47 parties d'acrylate d'éthyle, 1 partie d'acide acrylique, 12 parties de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, 50 parties de toluène et 2 parties de peroxyde de benzoyle a été ajouté goutte à goutte à la solution sur une période de 3 h. Après la fin de l'addition, la réaction de polymérisation a été poursuivie pendant 3 h pour obtenir une solution de polymère greffé ayant une teneur en solide de 50%.

Exemple de préparation 8:

150 parties d'acétate de monoéthyl-éther d'éthylène glycol contenant 0,5% de N,N-diméthylbenzylamine ont été introduites dans un réacteur muni d'un agitateur, d'un condenseur à reflux, de moyens d'addition goutte à goutte et d'un thermomètre, et chauffées à 80°C. 15 parties d'acétate butyrate de cellulose («CAB 381-0,5», un produit de Eastman Chemical Co.) ont été dissoutes dans ce mélange, et 5 parties de méthacrylate de glycidyle contenant 0,4% de p-ter.-butylcatéchol ont été ajoutées à la solution. La température a été élevée jusqu'à 120°C et la réaction a été effectuée pendant 5 h. Puis la température du système a été diminuée jusqu'à 90°C, et un mélange de 36 parties d'acrylate d'éthyle, 81 parties de méthacrylate de méthyle, 84 parties de méthacrylate de 2-éthylhexyle, 51 parties d'acide acrylique, 9 parties d'anhydride maléique, 50 parties de 2-butanone et 23 parties de peroxyde de benzoyle a été ajouté goutte à goutte sous atmosphère d'azote sur une période de 2 h. La réaction a été poursuivie pendant encore 6 h, puis le mélange réactionnel a été refroidi jusqu'à 30°C. 60 parties de triéthylamine et 436 parties d'eau déionisée ont été ajoutées au mélange pour obtenir une dispersion aqueuse d'un polymère greffé de cellulose ayant une teneur en solide de 32%, un pH de 7,8 et une viscosité de 140 cP (à 30°C).

Exemple 11:

La solution obtenue dans l'exemple de préparation 1 a été appliquée sur un film de téréphtalate de polyéthylène (PET) au moyen

d'un enducteur à tige, puis séchée à 80°C pendant 30 min pour former une couche de prérevêtement. La quantité appliquée était de 2 g/m².

Ensuite, un liquide photosensible ayant la composition suivante a été appliqué sous la couche de prérevêtement et séché par élévation lente de la température de 30 à 80°C. La quantité appliquée était de 6 g/m².

Composition du liquide photosensible:

10	méthyl-éthyl-cétone	40 ml
	méthanol	40 ml
	méthylcellosolve	20 ml
	acétate propionate de cellulose	6,0 g
	acide sulfosalicylique	3,0 g
15	hexafluorophosphate de 4-diéthyl-aminobenzènediazonium	4,0 g
	2-(o-hydroxyphénoxy)éthanol	1,5 g

Un original a été placé sur le produit de reproduction diazo obtenu, et après exposition à la lumière d'une lampe au mercure à haute pression de 2 kW pendant 30 s puis développement avec fumées d'ammoniac, une image sépia a été obtenue.

La densité U.V. de l'image obtenue a été déterminée au moyen d'un densitomètre «Macbeth» (avec un filtre «Wratten» 18 A) pour révéler que la densité maximum $D_{\max}$ était de 3,5 et que la densité minimum $D_{\min}$ était de 0,15. La zone d'image présentait une bonne propriété de screening de la lumière et la zone de non-image avait une transparence élevée. Dans les tests à la bande, d'excellents résultats ont été obtenus, et l'adhésion entre la couche de prérevêtement et le PET ou la couche photosensible était également excellente.

En outre, l'image obtenue a été exposée à une lumière d'un fa-déomètre pendant environ 10 h pour examiner la résistance à l'altération à l'air. Aucun changement dans les $D_{\max}$ ni $D_{\min}$ n'a été mis en évidence, ce qui a montré une excellente résistance à l'altération à l'air. Les mêmes tests que ci-dessus ont été effectués un mois après la préparation du produit de reproduction, sans qu'aucun changement ne soit noté.

Exemple 12:

La dispersion aqueuse obtenue dans l'exemple de préparation 2 a été appliquée sur un film de téréphtalate de polyéthylène avec une quantité appliquée de 2 g/m² (après séchage), puis un liquide photosensible ayant la composition suivante a été appliqué sur la couche avec une quantité appliquée de 6 g/m² (après séchage), puis séché pour obtenir un produit photosensible diazo.

Composition du liquide photosensible:

	acétone	20 ml
	méthanol	80 ml
50	acide tartarique	4,0 g
	thio-urée	1,0 g
	hexafluorophosphate de 4-diéthylamino-benzènediazonium	3,5 g
55	2-(o-hydroxyphénoxy)éthanol	1,5 g

Le produit de reproduction diazo obtenu a été exposé et développé de la même manière que dans l'exemple 11 afin d'obtenir une image sépia claire ayant une densité élevée. Les mêmes tests que ci-dessus ont été effectués après un mois, mais aucun changement n'a été relevé.

Exemple 13:

20 parties en poids d'hexaméthoxyméthylmélamine ont été ajoutées à 200 parties en poids de la solution obtenue dans l'exemple de préparation 7, et le mélange a été agité pendant 30 min. Le mélange obtenu a été appliqué sur un film de téréphtalate de polyéthylène au moyen d'un enducteur à tige, puis séché à 80°C pendant 30 min pour former une couche de prérevêtement.

Ensuite, la même technique que dans l'exemple 11 a été répétée afin d'obtenir un produit de reproduction diazo. Après le développement effectué de la même manière que dans l'exemple 11, une image claire équivalente à celle obtenue dans l'exemple 11 a été obtenue. La résistance de face était supérieure à celle obtenue avec le produit de l'exemple 11.

Exemple 14:

20 parties d'hexaméthoxyméthylmélamine ont été ajoutées à 250 parties en poids de la dispersion aqueuse obtenue dans l'exemple de préparation 8, et le mélange a été agité pendant 30 min. Le mélange a été appliqué sur un film de téréphtalate de polyéthylène au moyen d'un enducteur à tige, puis séché à 80° C pendant 30 min pour former une couche de prérevêtement.

Ensuite, la même technique que dans l'exemple 12 a été répétée afin d'obtenir un produit de reproduction diazo. Après le développement effectué de la même manière que dans cet exemple 12, une image claire équivalente à celle obtenue dans cet exemple 12 avait été obtenue. La résistance de face était supérieure à celle obtenue avec le produit de l'exemple 12.

Exemple comparatif 2:

Une solution ayant la composition suivante a été appliquée sur

un film de téréphtalate de polyéthylène avec une quantité appliquée de 2 g/m² (après séchage) pour former une couche de prérevêtement. La même solution photosensible diazo que celle de l'exemple 11 a été appliquée avec une quantité de 6 g/m² (après séchage).

Composition de la solution de prérevêtement:

acétate butyrate de cellulose	
(degré de butyration 37%, degré d'acétylation 18%, degré d'hydroxylation 2%)	1 g
méthacrylate de polyméthyle (poids moléculaire: 200,000)	2,5 g
méthacrylate de polyéthyle (poids moléculaire: 500,000)	2,0 g
hexaméthoxyméthylmélamine	1 g
acétone	50 ml
méthanol	20 ml
méthylcellosolve	80 ml

Lorsque le film obtenu a été exposé, un stripping partiel a été observé. Après les étapes d'exposition et de développement, il a été montré que les zones exposées du film étaient jaunies, étant donné que la zone n'avait pas subi la décomposition du composé diazonium.