

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 740 465

②1 N° d'enregistrement national : **95 12816**

⑤1 Int Cl⁸ : C 09 K 3/16, G 03 C 1/85

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 25.10.95.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 30.04.97 Bulletin 97/18.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : KODAK PATHE SOCIETE ANONYME — FR.

⑦2 Inventeur(s) : PONCELET OLIVIER JEAN CHRISTIAN et RIGOLA JEANNINE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : KODAK PATHE.

⑤4 COMPOSITION ANTISTATIQUE ET PRODUIT PHOTOGRAPHIQUE CONTENANT UNE COUCHE DE CETTE COMPOSITION.

⑤7 L'invention concerne une composition aqueuse filmogène comprenant un liant et une substance antistatique inorganique.

Le liant est constitué d'un polymère soluble dans l'eau tel que la gélatine ou l'hydroxyéthylcellulose, et la substance antistatique est un polymère inorganique fibreux de formule $Al_xSi_yO_z$ dans lequel x:y est entre 1 et 3 et z entre 2 et 6.

Application à l'obtention de couches antistatiques pour les produits photographiques.

FR 2 740 465 - A1



COMPOSITION ANTISTATIQUE ET PRODUIT PHOTOGRAPHIQUE
CONTENANT UNE COUCHE DE CETTE COMPOSITION

Le présente invention concerne une composition
antistatique applicable en couche, ainsi qu'un produit
5 photographique comprenant une couche antistatique
obtenue à partir de cette composition.

Les films et pellicules plastiques, lorsqu'ils sont
soumis à des manipulations ou à des traitements
physiques et mécaniques, impliquant notamment des
10 frottements, voient leur surface se charger
d'électricité statique.

Cette électricité statique provoque la fixation de
poussières à la surface du film et entraîne un risque
d'effluve, d'étincelle ou même d'inflammation lorsque la
15 charge devient élevée. Lorsque le film ou la pellicule
plastique sert de support à un produit photographique,
ces phénomènes sont particulièrement gênants pour la
qualité de l'image finale. C'est pourquoi de nombreuses
substances ont été proposées dans la technique
20 antérieure pour diminuer le statisme. Ces substances
sont mélangées avec divers véhicules ou adjuvants pour
réaliser des compositions antistatiques qui sont ensuite
appliquées en couches sur des supports ou des produits
photographiques. On peut trouver par exemple une revue
25 des antistatiques utilisables en photographie dans
Research Disclosure n° 501, septembre 1994, publication
36544, page 520.

L'abondance même des substances citées dans cette
publication, et les dates des références montrent qu'il
30 est difficile de trouver des substances antistatiques qui
donnent pleinement satisfaction. Certaines substances
interagissent avec les composants du produit
photographique et le mécanisme de formation d'image,
d'autres ont une stabilité insuffisante, ou exsudent des
35 couches où on les a incorporées, d'autres sont
difficiles à formuler parce qu'elles nécessitent des
opérations de broyage et de dispersion avec des solvants

organiques, beaucoup enfin ont une action insuffisante sur le statisme.

La demanderesse a récemment découvert une substance nouvelle qui est un polymère inorganique fibreux
5 d'aluminium et de silicium, doué de propriétés antistatiques. Cette substance et un procédé pour la synthétiser sont décrits dans la demande de brevet français n° 9413264 déposée le 31 octobre 1994 et intitulée "Silico-aluminate polymère et procédé pour le
10 préparer".

La présente invention a pour objet une nouvelle composition antistatique utilisant la substance de la demande de brevet précitée.

La composition antistatique selon l'invention est
15 une composition aqueuse filmogène qui comprend :

- (i) un silico aluminate polymère et fibreux de formule $Al_xSi_yO_z$ dans lequel $x:y$ est compris entre 1 et 3, et z est compris entre 2 et 6, et
- (ii) un liant polymère soluble dans l'eau, ledit
20 liant polymère étant dépourvu de groupes capables de chélater l'aluminium combiné dans le silico aluminate polymère.

Selon la présente invention, le liant polymère est soluble dans l'eau, c'est-à-dire que mélangé à l'eau
25 dans les proportions précisées ci-après et à une température comprise environ entre la température ambiante et 75°C, il fournit une solution homogène et optiquement claire, par examen à l'oeil nu.

Le liant polymère de la composition selon
30 l'invention doit permettre, en mélange avec le silico aluminate polymère, de conserver la structure fibreuse de ce dernier ainsi que le rapport Si/Al, et donc les caractéristiques antistatiques intrinsèques de la substance. C'est pourquoi l'une des conditions à
35 observer selon l'invention est l'absence, dans le liant polymère de groupes chélatants qui, en captant les ions Al, dégraderaient du même coup la structure du silico

aluminate et ses propriétés antistatiques. De tels groupes chélatants sont notamment des groupes acides, comme dans les polyacides tels que les polymères d'acide acrylique ou d'acétate de vinyle hydrolysé. Le liant
5 doit permettre de réaliser une composition applicable en couche par les techniques usuelles, c'est-à-dire en particulier une composition ayant une viscosité suffisante. Les viscosités requises pour appliquer les diverses couches d'un produit photographique sont bien
10 connues. En fonction de la destination de la couche (dorsale, substratum, surcouche), l'homme du métier pourra donc ajuster la viscosité de la composition de couchage avec les paramètres habituels, concentrations, agents épaississants, etc. La couche obtenue doit être
15 compatible avec les autres couches d'un produit photographique, c'est-à-dire manifester une adhérence appropriée, après séchage, pour les couches adjacentes et/ou pour le support.

Des liants polymères utiles comprennent des liants
20 protéiniques, par exemple, la gélatine, la gélatine déionisée, des dérivés de gélatine, des substances cellulosiques hydrophiles telles que méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose, des polyalkylène
25 glycols, tels que les polyéthylène glycols, de masse moléculaire comprise entre 1000 et 10^6 .

Dans la composition selon l'invention, le silico-aluminate est une substance fibreuse, décrite dans la
demande de brevet n° 9413264 précitée. Selon cette
30 demande de brevet, le silico-aluminate est obtenu selon un procédé comprenant les étapes principales suivantes :

(a) on mélange un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium, ou un précurseur d'un tel alcoxyde avec un alcali aqueux, à un pH entre 4 et 6,5 et,
35 avantageusement entre 4,6 et 5,6, en maintenant la concentration en aluminium entre 5×10^{-4} M et 10^{-2} M,

(b) on chauffe le mélange obtenu en (a) à une température inférieure à 100°C en présence de groupes silanol, par exemple sous forme de silice divisée, pendant une durée suffisante pour
5 obtenir une réaction complète aboutissant à la formation d'un polymère, et

(c) on élimine les ions du mélange réactionnel obtenu en (b).

La réaction de l'étape (b) est considérée comme
10 complète lorsque le milieu réactionnel ne contient plus d'autre cation que ceux de l'alcali, c'est-à-dire que les ions Al et Si ont été consommés.

Selon un mode de réalisation, le produit de départ, à l'étape (a), est un précurseur qui est le produit de
15 la réaction d'hydrolyse d'un sel d'aluminium, par exemple le chlorure d'aluminium, et d'un alcoxyde de silicium.

Le silico aluminate (exprimé en Al + Si total) représente entre 20 et 95 % et de préférence entre 50 et
20 57 % en masse, par rapport à la masse totale sèche de la composition. Ceci représente un rapport liant/Al + Si en masse compris entre 10 et 150 % avantageusement entre 30 et 120 % et encore plus avantageusement entre 50 et 100 %.

25 Si le rapport liant/aluminosilicate est trop fort, les propriétés conductrices sont affaiblies et l'efficacité de la composition en tant qu'antistatique diminue. Si le rapport liant/alumino silicate est trop faible, la composition, une fois appliquée en couche,
30 adhère mal aux couches adjacentes et, en outre une partie de l'alumino silicate peut migrer dans ces couches adjacentes.

La composition selon l'invention peut contenir différents additifs habituellement utilisés dans les
35 compositions de ce type et destinés à améliorer, soit les propriétés antistatiques par exemple, des agents dopants ou améliorant la conductivité, tels que des sels

de lithium, calcium, magnésium, alcalin-alcalino
terreux, soit les caractéristiques favorisant le
couchage, par exemple, des épaississants, des agents
mouillants, des tensio-actifs, ou encore des
5 conservateurs. Des exemples d'additifs et des références
de littérature publiée les concernant sont donnés dans
Research Disclosure, publication n° 36544, septembre
1994, chapitre IX "Coating physical property modifying
addenda", pages 519-520. En ce qui concerne les cations
10 métalliques, il est préférable qu'ils ne soient pas
présents au stade initial dans le liant polymère.

De préférence, ainsi qu'on l'a indiqué, le liant
polymère fournit une solution homogène, optiquement
claire et transparente et applicable en couche selon les
15 techniques classiques au besoin en présence d'adjuvants
de couchage, d'agents épaississants, ou d'agents tensio-
actifs. La couche est obtenue à partir de la composition
par les techniques de couchage usuelles, couchage à la
trémie, à la tournette, au rideau etc. La couche obtenue
20 a une épaisseur, après séchage, de 0,1 μm à 10 μm ; des
couches d'épaisseur plus faible peuvent être envisagées,
mais les caractéristiques antistatiques sont alors moins
bonnes. La couche est transparente, bien que cela ne
soit pas indispensable dans le cas de certains produits
25 photographiques dans lesquels la couche antistatique
est, par exemple, appliquée au dos d'un support opaque.
La résistance de la couche, est comprise entre 10^8 et
 5×10^{11} ohm et de préférence entre 5×10^8 et 5×10^{10}
ohm, à la température ambiante (25°C) et sous une
30 humidité relative de 25 %.

D'une façon générale, le liant utilisé n'est pas
initialement réticulé, pour favoriser un mélange optimal
avec le silico aluminate polymère, mais la couche peut
néanmoins être tannée au moyen des agents tannants
35 habituellement utilisés dans la préparation des produits
photographiques (voir Research Disclosure, publication
36544, septembre 1994, chapitre II-B, page 508).

Dans le cas où le liant est la gélatine ou un dérivé de gélatine, il y a lieu de régler le pH de la composition à une valeur inférieure au point isoélectrique de la gélatine pour éviter une
5 précipitation.

La composition selon l'invention est applicable pour préparer des couches dorsales, des substratums, des couches intercalaires ou des surcouches, dans tout type de produit photographique où l'on a besoin d'une couche
10 antistatique, en particulier, mais pas exclusivement, d'une couche antistatique transparente et permanente, c'est-à-dire d'une couche conservant, après le traitement du produit photographique exposé, au moins une partie de ses propriétés antistatiques, suffisante
15 pour éviter par exemple les inconvénients liés aux poussières et salissures susceptibles de se déposer à la surface de ce produit. Le support du produit peut être constitué des substances décrites dans Research Disclosure, publication précitée, chapitre XV, page 531,
20 en particulier le polyester ou le triacétate de cellulose.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

EXEMPLE

Préparation de la composition antistatique A

25 On prépare un silico aluminate polymère selon le mode opératoire de l'exemple 2 de la demande de brevet n°9413264 précitée.

Cet alumino silicate comprend 3,88 g Al + Si/l, avec un rapport molaire Al:Si de 2. On mélange 1031 g de
30 cet alumino silicate (4,0 g Al + Si) avec 4,2 % en masse de LiBr par rapport à la masse Al + Si. On ajoute 0,18 %, en masse d'agent tensio-actif non ionique Tween 80™ par rapport à la masse Al + Si.

En agitant, on mélange la composition ci-dessus
35 avec 400 g d'une solution à 1 % en masse de gélatine sèche en maintenant la température à 40°C.

On ajuste le volume à 1600 ml avec de l'eau pour obtenir une teneur en Al + Si égale à 2,5 g/l.

On continue à agiter le mélange pendant 1 heure et 30 minutes en maintenant la température à 40°C.

5 La composition finale contient une partie en masse de silico aluminate (exprimé en Al + Si), pour une partie en masse de gélatine.

EXEMPLE

Préparation de la composition antistatique B

10 On reprend le mode opératoire de l'exemple 1, mais en utilisant cette fois 75 % en masse de gélatine par rapport à Al + Si.

EXEMPLE 1

Des échantillons de chacune des compositions A et B
15 sont appliquées sur la face substratée d'un support polyester ESTAR® de 17/100 mm d'épaisseur, par couchage par extrusion avec une filière classique. Les échantillons sont ensuite séchés. Les échantillons sont ensuite séchés dans des enceintes à pression,
20 température et hygrométrie d'air contrôlées.

EXEMPLE 2

Des échantillons de chacune des compositions A et B sont appliqués sur un support polyester ESTAR® substraté par de la gélatine. Sur la couche de cette composition,
25 on applique une couche d'émulsion de bromiodure d'argent (33,62 mg/m² de gélatine et 39 mg/m² d'argent) de 6 µm d'épaisseur, tannée par du formol, puis une surcouche à 9 mg/m² de gélatine tannées par du formol.

EXEMPLE 3

30 Sur un support en polyester ESTAR® 17/100 substraté, on applique une couche d'émulsion identique à celle de l'exemple 2, puis une surcouche identique à celle de l'exemple 2, et enfin une couche de la composition A ou de la composition B. On sèche le
35 produit dans des enceintes à pression, température et hygrométrie d'air contrôlées.

EXEMPLE 4

On reprend le mode opératoire de l'exemple 3, sauf qu'une couche de la composition B est appliquée au dos du support polyester substraté (et non plus au-dessus de la surcouche de gélatine).

EXEMPLE 5 (Témoin)

On reprend le mode opératoire de l'exemple 3, mais en omettant la couche de composition A ou B.

Chacun des échantillons préparés selon les exemples 1-5 est testé pour mesurer sa résistance superficielle. On effectue à cet effet une mesure cinétique des charges selon le mode opératoire suivant :

un échantillon de film de dimension 270 x 35 mm est disposé entre deux électrodes. Les extrémités de l'échantillon reposent sur ces 2 électrodes. Ensuite, nous appliquons une tension entre les deux électrodes, et nous lisons une valeur de résistance en ohm. Chaque échantillon est testé fraîchement préparé et après une conservation de 3 jours à 22°C et 21 % d'humidité relative.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous.

EXEMPLE	COMPOSITION	RESISTANCE FRAICHEMENT PREPAREE	RESISTANCE APRES 3 JOURS à 22°C ET 21 % D'HUMIDITE RELATIVE
1	A	$8,82 \times 10^9$	$3,74 \times 10^{10}$
	B	$3,75 \times 10^9$	$1,60 \times 10^{10}$
2	A	$7,46 \times 10^{11}$	$8,2 \times 10^{11}$
	B	$6,18 \times 10^{11}$	7×10^{11}
3	A	5×10^9	$3,5 \times 10^{10}$
	B	$1,5 \times 10^9$	8×10^9
4	B	$5,29 \times 10^9$	$3,75 \times 10^{10}$
5	-	$> 5 \times 10^{12}$	$> 5 \times 10^{12}$

Ces résultats montrent que au bout de 3 jours de conservation, dans des conditions d'humidité relative faible favorisant le statisme, la résistance conserve une valeur suffisante pour conférer une protection
5 antistatique au produit. L'essai sur échantillon "fraîchement préparé" est réalisé 24 heures après obtention et séchage de la couche.

L'adhérence de la couche d'émulsion sur la couche antistatique est bonne avec un rapport gélatine/Al + Si
10 qui est de 1:1.

Le test d'adhérence (à sec) est le suivant : sur un échantillon de film présentant une amorce de déchirure, on applique un film adhésif (film ayant un pouvoir adhésif le plus régulier possible, et peu sensible au
15 vieillissement, tel que le film 3M[®]-850), on retire l'adhésif d'un coup sec. Dans le cas d'une bonne adhérence, l'adhésif est exempt de film d'émulsion, dans le cas contraire, l'adhésif entraîne le film d'émulsion du support, plus la couche antistatique.

REVENDEICATIONS

- 1 - Composition antistatique aqueuse homogène
comprenant
 - 1) un silico-aluminate polymère fibreux de formule
5 $Al_xSi_yO_z$ dans lequel x:y est compris entre 1 et 3
et z est compris entre 2 et 6 et
 - 2) un liant polymère soluble dans l'eau et dépourvu
de groupes chélatants pour Al.
- 2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée
10 en ce que le liant est un polymère hydrophile
protéinique.
- 3 - Composition selon la revendication 2, caractérisée
en ce que le liant est la gélatine ou un dérivé de
la gélatine.
- 15 4 - Composition selon la revendication 1, caractérisée
en ce que le liant est un dérivé cellulosique.
- 5 - Composition selon la revendication 4, caractérisée
en ce que le liant est la méthyl cellulose,
l'hydroxyéthyl cellulose, l'éthyl cellulose,
20 l'hydroxypropyl cellulose.
- 6 - Composition selon la revendication 1, caractérisée
en ce que le liant est un polyalkylène glycol.
- 7 - Composition selon l'une quelconque des
revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le
25 silico-aluminate polymère a été obtenu par le
procédé suivant :
 - (a) on mélange un alcoxyde mixte d'aluminium et de
silicium ou un précurseur d'un tel alcoxyde, avec
un alcali aqueux, à un pH entre 4 et 6,5, en
30 maintenant la concentration en aluminium entre
 5×10^{-4} et 10^{-2} M ;
 - (b) on chauffe le mélange obtenu en (a) à une
température inférieure à 100°C, pendant une durée
suffisante pour obtenir une réaction complète
35 aboutissant à la formation d'un polymère, et
 - (c) on élimine les sels du mélange réactionnel
obtenu en (b).

- 8 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le liant et le total Al + Si du silico-aluminate polymère sont dans un rapport en masse compris entre 10 et 150 %.
- 5 9 - Composition selon la revendication 8, caractérisé en ce que le liant et le total Al + Si du silico-aluminate polymère sont dans un rapport en masse compris entre 50 et 100 %.
- 10 10 - Produit photographique comprenant un support et au moins une couche photosensible formatrice d'image, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une couche d'une composition conforme à l'une des revendications 1 à 9.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP-A-0 657 774 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) * le document en entier *	1-3,10
A	EP-A-0 569 821 (KONICA CORPORATION) * page 6, ligne 15 - ligne 40 *	1,4-6,10
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8823 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A89, AN 88-158261 XP002007084 & JP-A-63 098 656 (FUJI PHOTO FILM KK) , 30 Avril 1988 * abrégé *	1,10
A	GB-A-2 025 384 (THE MACAULAY INSTITUTE FOR SOIL RESEARCH) * revendications 1-24 * * page 1, ligne 6 - ligne 34 *	7
A	FR-A-2 385 646 (NATIONAL RESEARCH DEVELOPMENT CORPORATION) * revendications 1,2 *	7
A	EUROPEAN POLYMER JOURNAL, vol. 27, no. 7, 1991, pages 609-612, XP002007057 BARRETT S. M. & AL.: "The synthesis and characterization of imogolite" * page 609: 'Experimental procedures; Method I' * * pages 610,611: 'Results and discussion; Synthetic method I' *	7

-/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
28 Juin 1996		Rigondaud, B
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>----- & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

2
EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 91, no. 22, 26 Novembre 1979 Columbus, Ohio, US; abstract no. 178284, WADA S. I. & AL.: "Synthetic allophane and imogolite" XP002007058 * abrégé * & J. SOIL SCI., vol. 30, no. 2, 1979, pages 347-355, -----	7
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL. 6)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
28 Juin 1996		Rigondaud, B
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

2

EPO FORM 1503 (03.82) (P04C13)