



Polymérisation en émulsion. (Invention : August Jean VAN PAESSCHEN et Jan Jozef PRIEM.)

Société dite : GEVAERT PHOTO-PRODUCTEN N. V. résidant en Belgique.

Demandé le 23 juin 1965, à 15^h 3^m, à Grenoble.

Délivré par arrêté du 11 juillet 1966.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 34 du 19 août 1966.)

(2 demandes de brevets déposées en Grande-Bretagne les 23 juin 1964, sous le n° 25.956/1964, et 1^{er} janvier 1965, sous le n° 173/1965, au nom de la demanderesse.)

L'invention est relative à la production de polymères et plus particulièrement à un procédé de polymérisation en émulsion de certains monomères qui sont insolubles dans l'eau, aux latex préparés selon ce procédé et à leur application dans différents matériels, par exemple dans du matériel photographique. Cette méthode de préparation peut également être appliquée à la synthèse de copulants chromogènes à latex dont l'application dans un matériel photographique n'était pas connue jusqu'à présent.

Les procédés de préparation de polymères par la polymérisation en émulsion présentent plusieurs avantages par rapport aux autres procédés de polymérisation. Comme avantages principaux on peut mentionner la production de polymères de poids moléculaire élevé, l'évacuation facile de la chaleur de réaction pendant la polymérisation au moyen d'un diluant bon marché, à savoir l'eau, le degré élevé de polymérisation et les rendements élevés obtenus. Il est possible de préparer des latex ayant une forte concentration de polymères, par exemple jusqu'à 50 % de substance solide et qui possèdent une viscosité relativement faible. Les solutions utilisables de polymères de poids moléculaire élevé par contre ne devraient contenir qu'un faible pourcentage de polymère étant donné que dans le cas contraire la viscosité des solutions augmenterait trop fortement.

A cause de tous ces avantages on a essayé de polymériser tous les monomères en émulsion. Toutefois ceci s'est avéré n'être pas toujours possible. Tel est le cas de polymères que l'on ne peut préparer que par une modification chimique d'un polymère existant, par exemple du poly (vinyl butyral) que l'on obtient par la réaction de poly (vinyl alcool) avec du butyraldéhyde.

Il existe également des monomères qui peuvent difficilement être polymérisés en polymères de poids moléculaire élevé par l'intermédiaire d'un méca-

nisme de polymérisation à radicaux libres, tel que l'isobutylène, le α -méthylstyrène, etc. De tels monomères sont habituellement polymérisés au moyen de catalyseurs qui amorcent la polymérisation suivant un mécanisme ionique. Tandis qu'une polymérisation ionique devrait avoir lieu de préférence dans un milieu anhydre étant donné que les catalyseurs ioniques et les chaînes de polymérisation ionique croissantes deviennent immédiatement non réactifs dans un milieu aqueux, la polymérisation en émulsion ne peut pas être réalisée par amorçage ionique mais repose toujours sur l'amorçage par des radicaux libres.

Les possibilités d'une polymérisation en émulsion de monomères sont également limitées par le fait que ces monomères doivent être dispersés en forme liquide. Comme le terme « polymérisation en émulsion » l'indique, une première nécessité est de disperser le monomère en forme de gouttes d'huile dans la phase aqueuse suivant la théorie proposée par Harkins pour la polymérisation en émulsion de styrène qui répond qualitativement à la polymérisation en émulsion de la plupart des autres monomères liquides (J. Am. Chem. Soc. 69, 1428 (1947); J. Polymer Sci. 5, 217 (1950).

Lorsqu'on disperse un monomère organique immiscible à l'eau dans de l'eau en présence d'un agent émulsifiant tansio-actif, le monomère est surtout dispersé en gouttes ayant un diamètre d'environ 1 μ et ces gouttes sont stabilisées par des molécules de l'émulsifiant. Une petite quantité du monomère est cependant solubilisée en micelles formées par l'émulsifiant. Les radicaux formés par la décomposition d'un catalyseur de polymérisation amorcent la polymérisation uniquement dans les micelles de l'émulsifiant qui seront ainsi transformées progressivement en particules de polymère gonflées par le monomère. Le monomère dans ces particules est progressivement consommé au fur et à mesure que la polymérisation avance mais il est continuellement

renouvelé par diffusion des gouttes de monomère à travers la phase aqueuse. Ces gouttes de monomère servent alors de réservoirs de monomère fortement dispersés.

Il ressort de la théorie de Harkins mentionnée ci-dessus que les monomères polymérisables qui sont solides à la température de polymérisation et qui ont, par conséquent, un point de fusion situé au-dessus de cette température de polymérisation, tout en étant relativement insoluble dans l'eau, ne peuvent pas diffuser dans la phase aqueuse pour apporter le monomère dans les centres de polymérisation.

Un but de la présente invention est de procurer un procédé efficace et pratique de polymérisation et de copolymérisation en émulsion de monomères à insaturation éthylénique qui sont relativement insolubles dans l'eau et susceptibles d'être polymérisés par addition de radicaux libres et lesquels sont solides à la température de polymérisation. Un autre but est de procurer des latex très stables dont les particules ont des dimensions très faibles et qui sont libres d'émulsifiant excédant. Encore un autre but est l'application des latex produits d'une manière qui sera décrite par la suite.

Suivant l'invention le procédé de polymérisation en émulsion des monomères solides à insaturation éthylénique, insolubles dans l'eau et susceptibles d'être polymérisés par addition de radicaux libres le point de fusion étant supérieur à la température de polymérisation, comprend les opérations suivantes :

a. La dispersion desdits monomères solides à insaturation éthylénique et qui sont insolubles dans l'eau, avec un solvant, dans de l'eau contenant des agents émulsifiants connus, ce solvant étant choisi dans le groupe composé de :

i. Solvants organiques qui sont substantiellement inertes par rapport audit monomère à insaturation éthylénique, insoluble dans l'eau et ayant un point de fusion élevé et qui ne gênent pas la polymérisation par addition de radicaux libres de ce monomère;

ii. Monomères liquides insolubles dans l'eau et à insaturation éthylénique qui peuvent être copolymérisés avec ledit monomère solide à insaturation éthylénique, et

iii. Mélanges de i et ii;

b. L'addition d'un initiateur de polymérisation connu à la dispersion liquide obtenue pendant l'opération a; et

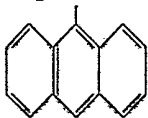
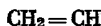
c. L'agitation dans les conditions de polymérisation par radicaux libres jusqu'à ce que la polymérisation se soit produite.

Il est impossible de polymériser ces monomères solides insolubles dans l'eau et à insaturation éthylénique selon une technique courante de polymérisation en émulsion. Ils sont en effet solides à la température de polymérisation et ne peuvent pas être obtenus en forme d'une dispersion liquide requise par la théorie de Harkins expliquée ci-dessus.

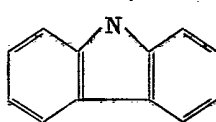
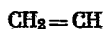
Par définition la température de polymérisation est la température à laquelle la dispersion est maintenue pendant toute la durée de la polymérisation.

Cette température de polymérisation est déterminée par rapport à la température de décomposition du ou des catalyseur(s) utilisé(s). On connaît des catalyseurs ou des combinaisons de catalyseurs qui supportent des températures de réaction comprises entre -20°C et 100°C et même plus. Par conséquent la gamme des températures de polymérisation en émulsion est très large et peut être située au-dessus de 100°C dans le cas où la polymérisation est effectuée sous pression ou au-dessous de 0°C lorsqu'on prend des précautions pour éviter la gelée de l'eau en y ajoutant des agents antigels tels que les alcools, l'éthylèneglycol ou analogues. Le point principal dans la présente invention est que la température de polymérisation choisie doit rester au-dessous du point de fusion du monomère solide à insaturation éthylénique.

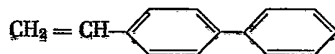
On donnera maintenant un tableau sommaire et non exhaustif des nombreux monomères susceptibles de subir une polymérisation en émulsion selon le procédé de la présente invention :



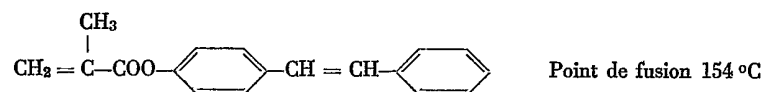
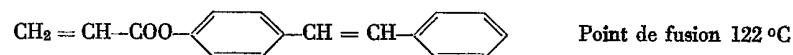
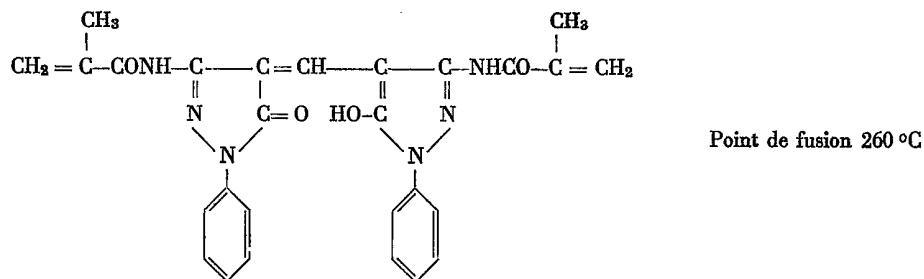
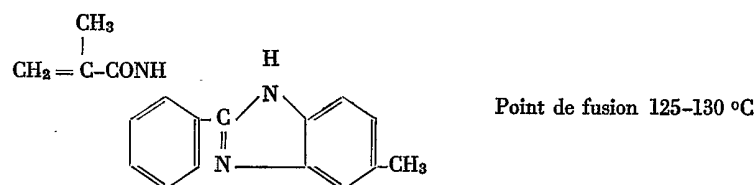
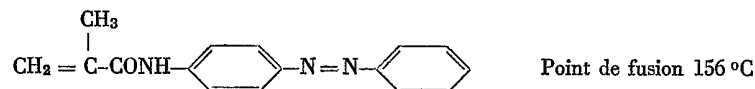
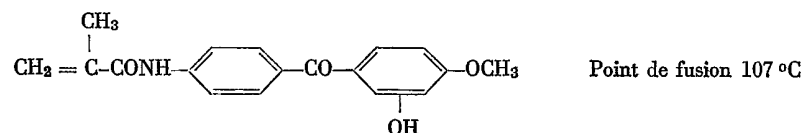
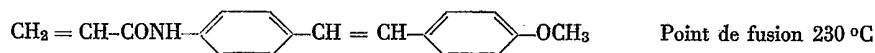
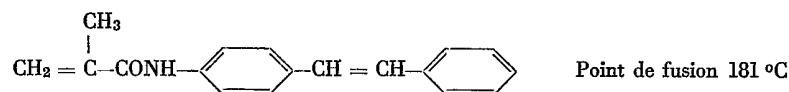
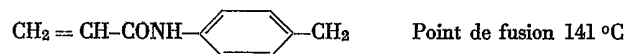
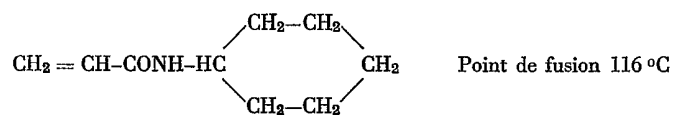
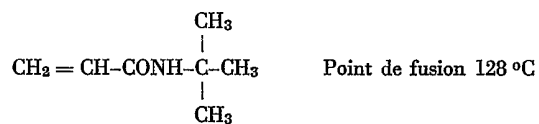
Point de fusion 160°C

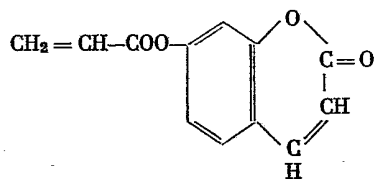


Point de fusion 62°C

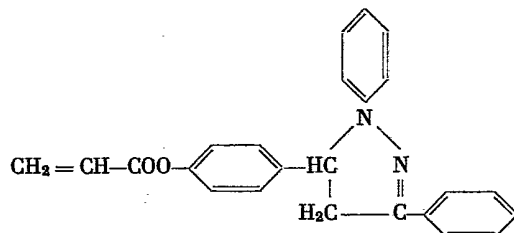


Point de fusion 119°C

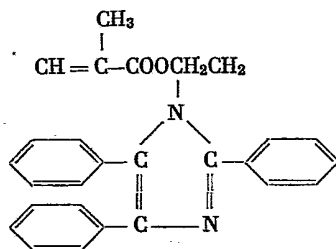




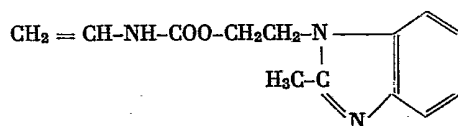
Point de fusion 126 °C



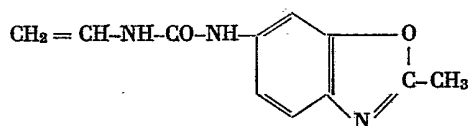
Point de fusion 95-100 °C



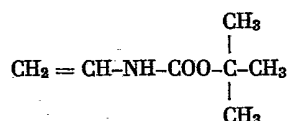
Point de fusion 152 °C



Point de fusion 163 °C



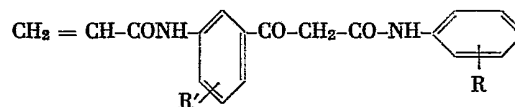
Point de fusion 197 °C



Point de fusion 67 °C

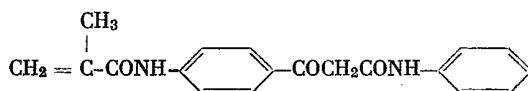
Les composés ayant la formule développée suivante sont des exemples de copulants chromogènes solides polymérisables et à insaturation éthylénique qui peuvent également être polymérisés conformément au procédé selon l'invention. Comme il sera expliqué par la suite, les latex primaires obtenus peuvent être ajoutés à des émulsions aqueuses au gelatino-halogénure d'argent et les couches photosensibles obtenues à partir de cette émulsion peuvent être développées selon des méthodes de développement photographique connues. Après développement on obtient des polymères jaune, magenta ou cyan.

a. Copulants chromogènes formant le jaune :

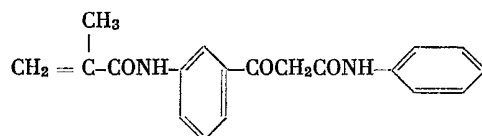


lorsque R et R' représentent l'hydrogène, le point de fusion est de 176 °C;

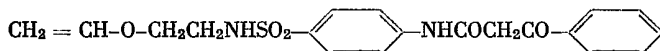
Lorsque R est l'hydrogène et R' du chlore en position ortho par rapport à NH, le point de fusion est de 144°-146 °C, (R et R' peuvent également représenter -SO₂CH₃, -SO₂NH₂, -O-alcyle).



Point de fusion 163-165 °C

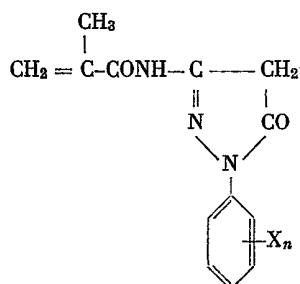


Point de fusion 204-206 °C



Point de fusion 116-117 °C

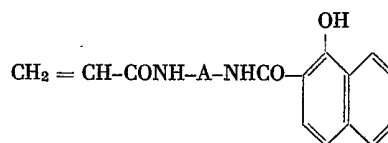
b. Copulants chromogènes formant le magenta :



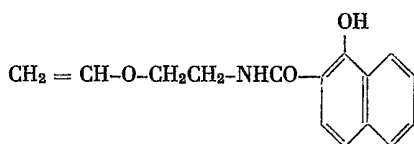
lorsque n est 0, le point de fusion est de 174 °C, lorsque n est 1 et X est le brome en position ortho, le point de fusion est de 228-230 °C,

lorsque n est 3 et X représente le chlore en position ortho, ortho' et para, le point de fusion est de 235 °C (X peut également représenter le chlore, -SO₂NH₂, -CN, -SO₂CH₃, -CH₃ et -OCH₃).

c. Copulants chromogènes formant le cyan :



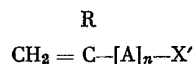
lorsque A est -(CH₂)₂-, le point de fusion est de 177 °C,



Point de fusion 120,5-121 °C

Tous ces monomères solides insolubles dans l'eau et à insaturation éthylénique ont un point de fusion relativement élevé. Ces points de fusion élevés ne résultent pas du radical à insaturation éthylénique mais sont dus à la présence du substituant organique plus ou moins complexe lié au radical à insaturation éthylénique, éventuellement avec insertion d'un groupement intermédiaire.

On peut représenter ces monomères solides insolubles dans l'eau et à insaturation éthylénique par la formule suivante :



dans laquelle :

R représente un atome d'hydrogène ou un groupe alcoyle inférieur ayant un ou deux atomes de carbone, X' représente un substituant monovalent conférant au composé non saturé l'insolubilité dans l'eau et un point de fusion élevé,

A représente un groupe -CONH-, un groupe -NHCONH-, un groupe -NHCOO-, un groupe -COO-,

un groupe -OOC-, un groupe -SO₂-, un groupe -CO-, un groupe -O- ou un radical bivalent dans lequel un reste aliphatique, aromatique, alicyclique ou hétérocyclique est lié à un de ces groupes bivalents mentionnés ci-dessus, et n est 0 ou 1.

Dans la formule ci-dessus le substituant X' détermine les caractéristiques du monomère à saturation éthylénique, notamment en ce qui concerne sa solubilité et son point de fusion. Lorsqu'on désire que le polymère obtenu après la polymérisation en émulsion absorbe l'ultraviolet ou l'infrarouge ou qu'il constitue une matière colorante, un copulant chromogène, une matière fluorescente, etc., on choisit le substituant X' de façon correspondante.

Lorsqu'on a voulu colorer des matières ou des couches polymères, les rendre fluorescentes ou les faire absorber l'ultraviolet ou l'infrarouge, il était jusqu'à présent de pratique courante d'ajouter aux polymères des produits organiques non polymérisables de faible poids moléculaire et possédant les qualités requises. Cependant un inconvénient appa-

rent de ces produits organiques était leur immiscibilité avec les matières polymères, leur cristallisation facile, la diffusion du produit de faible poids moléculaire vers la surface ou vers les couches adjacentes, etc.

La copolymérisation de dérivés vinyliques spéciaux par polymérisation en bloc ou en solution est bien connue. Le but de la présente invention est de proposer une technique permettant l'incorporation de dérivés vinyliques solides dans une chaîne de polymère au moyen de procédés de polymérisation en émulsion.

Par conséquent les substituants organiques représentés par X dans la formule ci-dessus ne sont pas déterminés par leur composition chimique mais seulement par deux propriétés physiques : premièrement ils font monter le point de fusion du monomère polymérisable à insaturation éthylénique tout entier au-dessus de la température de polymérisation, et deuxièmement ils rendent le monomère relativement insoluble dans l'eau.

La façon suivant laquelle le groupe éthylène ou isopropylène polymérisable et à insaturation éthylénique est lié au substituant X' est d'une importance secondaire pour l'invention. La bonne polymérisabilité du monomère entier est cependant d'une importance capitale.

La première opération dans le procédé selon l'invention peut être effectuée suivant différentes méthodes. Dans un premier mode de réalisation, le monomère solide, insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique est dissous dans le solvant, que le solvant soit un solvant organique ou un composé copolymérisable liquide insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique ou un mélange des deux.

En brassant très énergiquement, la solution ainsi formée est ajoutée au milieu réactionnel aqueux contenant des émulsifiants connus mais il faut veiller à ce que le monomère subsiste sous forme d'une dispersion liquide dans le milieu réactionnel. S'il s'agit d'un solvant organique, celui-ci peut être miscible ou immiscible avec l'eau. Cette miscibilité ou immiscibilité n'est pas directement liée à la capacité de dissolution du solvant vis-à-vis des monomères solides à insaturation éthylénique. Il est essentiel que le matériel monomère reste sous forme d'une dispersion liquide dans le milieu réactionnel aqueux.

La concentration du monomère solide, insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique dans le solvant ou les solvants utilisés peut varier dans des limites assez larges.

D'abord la concentration est évidemment déterminée par la capacité de dissolution du solvant ou des solvants vis-à-vis des monomères solides. Selon le procédé de la présente invention des meilleurs résultats sont obtenus avec des concentrations de monomères solides comprises entre 0,5 et 20 %

de préférence entre 5 et 10 % suivant le poids du solvant utilisé.

Lorsqu'on utilise un solvant organique, celui-ci doit être substantiellement inerte par rapport au monomère solide à insaturation éthylénique et ne pas gêner le déroulement normal de la polymérisation par addition de radicaux libres. Il est préférable que le solvant organique ait un point d'ébullition bas de sorte qu'il peut être facilement éliminé du milieu réactionnel par distillation pendant/ou après la polymérisation.

Des exemples de solvants organiques appropriés sont : les alcanols inférieurs de 1 à 4 atomes de carbone tels que le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol, les cétones telles que l'acétone et la méthyléthylcétone; les hydrocarbures chlorés tels que le chlorure de méthylène et le chloroforme, les hydrocarbures aromatiques tels que le benzène et le toluène, les éthers cycliques tels que le tétrahydrofurane et le dioxanne, les esters tels que l'acétate de méthyle et l'acétate d'éthyle, etc.

Le monomère solide, insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique peut également être dissous dans un composé liquide copolymérisable et à insaturation éthylénique. En brassant vigoureusement, la solution obtenue est ajoutée au milieu réactionnel aqueux comprenant des émulsifiants connus. Les copolymères seront obtenus par la suite pendant le stade de polymérisation en émulsion.

La concentration du monomère solide dans le solvant liquide copolymérisable, insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique peut également varier dans de larges limites mais elle est en premier lieu déterminée par la capacité de dissolution du solvant non saturé. La proportion requise des différents monomères dans le polymère que l'on veut finalement obtenir a évidemment une influence sur la concentration à choisir. Les concentrations du monomère solide comprises entre 0,5 et 50 %, de préférence entre 10 et 30 %, basées sur le poids du solvant copolymérisable utilisé suffiront dans la plupart des cas.

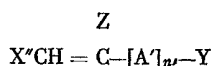
On peut en principe utiliser tous les monomères insolubles dans l'eau qui peuvent être copolymérisés avec le monomère solide, insoluble dans l'eau à insaturation éthylénique et liquide à la température de polymérisation. Ils doivent cependant pouvoir dissoudre suffisamment le monomère solide. On peut mentionner comme monomères liquides, insolubles dans l'eau, à insaturation éthylénique et possédant des propriétés de dissolution favorables : les composés aromatiques de vinyle tels que le styrène et ses dérivés, par exemple le toluène vinylique et l'acétophénone vinylique; les acrylates d'alcoyle et les méthacrylates d'alcoyle tels que l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de *n*-butyle, l'acrylate de 2-éthyl hexyle; également des acrylates et des méthacrylates supérieurs tels que le méthacrylate de

lauryle; les esters de vinyle et le laurate de vinyle; le chlorure de vinylidène, etc.

Il est évident que le monomère solide, insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique peut également être dissous dans un mélange d'un solvant organique et d'un composé liquide copolymérisable à insaturation éthylénique comme indiqués ci-dessus. Dans le cas présent on obtient également des copolymères par la polymérisation en émulsion consécutive, le solvant organique pouvant être éliminé par distillation.

A côté des monomères liquides mentionnés ci-dessus qui manifestent une capacité de dissolution prononcée, on peut ajouter tous les autres monomères polymérisables en émulsion dans ces méthodes de préparation.

Les monomères appropriés répondent à la formule générale suivante :



dans laquelle :

n' est 0 ou 1;

A' représente un groupe méthylène;

X'' représente un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle tel que le méthyle, un groupe carboxyle, un groupe alcoylcarboxyle ou un groupe carbamyle; Y représente un atome d'hydrogène, un atome d'un halogène, un groupe méthyle, un groupe alcoylcarboxyle, un groupe carbalcoyle, un radical hétérocyclique tel qu'un groupe pyridyle, un radical aromatique tel qu'un groupe phényle, un groupe carboxyle, un groupe sulfo, un groupe alcoyle, un groupe alcoylcarbamyle, un groupe sulfonylcoyle, un groupe cyano ou un groupe vinyle, et Z représente un atome d'hydrogène, un atome d'un halogène, un groupe alcoyle tel que le méthyle, un groupe cyano, ou un groupe carboxylméthylène dans lequel le groupe carboxyle peut être estérifié avec un alcool ayant de 1-4 atomes de carbone.

Suivant le monomère à insaturation éthylénique à polymériser, un grand nombre de composés à activité superficielle peut être utilisé comme agents émulsifiants, à savoir :

1. Les savons;
2. Les sulfonates et les sulfates;
3. Les composés cationiques;
4. Les composés amphotères, et
5. Les colloïdes protecteurs à poids moléculaire élevé.

Une énumération de ces classes et de leur action est donnée dans la revue Belgische Chemische Industrie, 28, 16-20 (1963).

La quantité d'eau dans laquelle le monomère solide à insaturation éthylénique est polymérisé est choisie de telle façon que l'émulsion du monomère solide avec un autre monomère ou monomères

copolymérisables éventuellement présents, fournisse un latex dont la concentration de substance solide est comprise approximativement entre 2 et 50 % en poids.

L'addition au milieu réactionnel aqueux de la solution du monomère solide à insaturation éthylénique dans un solvant organique inerte ou dans un composé liquide copolymérisable ou dans un mélange des deux, s'effectue de préférence lentement et en brassant vigoureusement. Comme il a été indiqué ci-dessus, il est essentiel que le monomère solide à insaturation éthylénique ne reste pas en état solide pendant l'addition mais subsiste sous forme d'une dispersion liquide dans le milieu réactionnel aqueux. Ceci dépend évidemment de la capacité de dissolution du solvant utilisé (solvant organique et/ou composé liquide copolymérisable) pour le monomère solide à insaturation éthylénique donné. Dans la pratique on obtient des résultats optimaux en utilisant un léger excédent de solvant, en ajoutant préalablement une petite quantité de solvant au milieu réactionnel aqueux pour réduire la coagulation des gouttes initiales de la solution du monomère ajoutée en premier lieu et en polymérisant de préférence à une température plus élevée, par exemple de 80 °C.

Le processus décrit ci-dessus comprenant la dissolution du monomère solide dans un solvant organique, d'un monomère polymérisable ou d'un mélange des deux peut être adapté aux différentes techniques courantes dans la pratique. Par exemple, la solution du monomère peut être ajoutée au milieu réactionnel d'un seul coup, en gouttes ou en portions. Alternativement, la première opération peut consister en la préparation d'une émulsion aqueuse du monomère solide en dehors du récipient de réaction et le versement consécutif continu, en gouttes ou en portions de l'émulsion obtenue, dans le récipient de réaction.

Selon un deuxième mode de réalisation de la première opération du procédé de l'invention, un monomère solide, insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique ainsi qu'un solvant sont dispersés dans de l'eau contenant des émulsifiants connus. Comme dans le premier mode de réalisation, le solvant peut être un solvant organique, lequel est substantiellement inerte vis-à-vis du monomère solide à insaturation éthylénique et lequel ne doit pas gêner le déroulement normal de la polymérisation par addition de radicaux libres. Alternativement le solvant peut également être un composé copolymérisable liquide, insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique ou un mélange de ce dernier avec un solvant organique défini ci-dessus.

Indifféremment le solvant est dispersé seul dans de l'eau suivi par la dispersion du monomère solide à insaturation éthylénique ou le monomère solide à insaturation éthylénique est d'abord ajouté suivi

par le solvant ou ils sont tous les deux dispersés simultanément.

Comparé au procédé du premier mode de réalisation, le procédé présent offre les avantages suivants :

1. Il n'est plus nécessaire de chauffer le solvant à des températures relativement élevées pour dissoudre le monomère solide;

2. Des solvants moins bons pour le monomère solide peuvent également être utilisés, étant donné que la capacité de dissolution de la dispersion du solvant dans de l'eau est plus grande que celle du solvant seul, et

3. Le monomère solide peut être dissous dans la dispersion solvant/eau en plus grande quantité que dans le seul solvant pour la raison mentionnée sous 2.

Dans ce deuxième mode de réalisation de la première opération de l'invention, les solvants, qu'ils soient organiques, des composés liquides copolymérisables à insaturation éthylénique ou des mélanges des deux, sont les mêmes que ceux indiqués ci-dessus pour le premier mode de réalisation. Les émulsifiants utilisés sont également les mêmes.

Le rapport en poids du monomère solide à insaturation éthylénique présent dans le solvant ou les solvants utilisés peut également varier dans de larges limites. Ce rapport est tout d'abord déterminé par la capacité de dissolution de la dispersion du solvant par rapport au monomère ou aux monomères solides. On obtiendra le meilleur résultat avec des quantités de monomères solides comprises entre 0,5 et 50 %, de préférence entre 5 et 30 % par rapport à la quantité de solvant ou de solvants utilisée.

Comme dans le premier mode de réalisation tous les autres monomères polymérisables en émulsion peuvent être ajoutés lorsque la première opération du procédé de l'invention est effectuée de la façon décrite. Ces monomères copolymérisables ont la même formule que celle indiquée ci-dessus. Les composés à activité superficielle utilisée pour faciliter la dispersion du monomère solide sont les mêmes que dans le premier mode de réalisation.

Il est également essentiel que le monomère solide à insaturation éthylénique ne reste pas en état solide mais soit présent dans le milieu réactionnel aqueux sous forme de dispersion liquide. Pour faciliter la formation de cette dispersion liquide, on peut chauffer le milieu aqueux sans dépasser le point d'ébullition du solvant utilisé.

Dans la deuxième opération du procédé selon la présente invention des agents initiateurs de polymérisation sont ajoutés à la dispersion liquide obtenue dans la première opération.

Avec certains monomères solides à insaturation éthylénique une dispersion liquide se forme immé-

diatement après l'addition du solvant et du monomère solide à insaturation éthylénique dans de l'eau contenant des agents émulsifiants connus. Dans ce cas l'initiateur ou promoteur de polymérisation peut être ajouté ensemble avec le solvant et le monomère solide à insaturation éthylénique; et il n'est pas nécessaire d'attendre jusqu'à ce que toute la quantité du solvant et du monomère solide à insaturation éthylénique soit dispersée. Cependant il est parfois nécessaire selon la nature du monomère solide à insaturation éthylénique de chauffer et/ou de brasser pendant un certain temps avant qu'une véritable dispersion liquide ne se forme. Dans un tel cas il est nécessaire d'ajouter l'initiateur de polymérisation seulement après la formation de la dispersion liquide étant donné que dans le cas contraire une polymérisation prématurée se produirait avec le grand risque d'une coagulation et d'une précipitation du polymère obtenu.

La polymérisation par addition de radicaux libres des monomères solides à insaturation éthylénique est initiée par l'addition à la molécule du monomère d'un radical libre obtenu, soit par la décomposition thermique d'initiateurs chimiques, soit par l'action d'agents réducteurs sur un composé oxydant (initiateurs redox), soit encore par une action physique telle que l'action de la lumière ultraviolette ou d'une autre radiation de grande énergie, d'ondes super-soniques, etc.

Les principaux initiateurs chimiques sont :

Les persulfates (persulfate d'ammonium ou de potassium), le peroxyde d'hydrogène, le 4,4'-azobis (acide 4-cyanovalérique), etc., lesquels produits sont solubles dans l'eau; l'azodiisobutyronitrile, le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de chlorobenzoyle et d'autres composés insolubles dans l'eau.

Les initiateurs redox courants sont le sel fer (II) de peroxyde d'hydrogène, le persulfate de potassium-bisulfate de potassium, l'alcool de sel de cérium, etc.

Une énumération des initiateurs et leurs actions est donnée dans le livre de F. A. Bovey et al : *Émulsion polymérisation*, Interscience Publishers Inc., New York 1955, p. 59-93.

En dehors des émulsifiants et des catalyseurs, le milieu réactionnel aqueux peut en outre contenir des constituants de polymérisation en émulsion tels que les agents de transfert de chaîne (les composés de mercaptan, les composés halogénés réactionnels, les composés d'allyle) et les agents de fixation de pH (les tampons, les carbonates et les acétates).

Théoriquement un latex peut contenir jusqu'à approximativement 65 % en poids d'un composé polymère. Dans la pratique cependant les proportions de l'ordre de 50 à 55 % en poids sont considérées comme des valeurs maximales et on utilise de préférence des latex contenant de 40 à 45 % en

poids de la substance solide par rapport à la quantité totale du latex. Les latex ayant une concentration moins élevée de substance solide, par exemple de 10 % en poids, peuvent être cependant préparés plus facilement sans provoquer de coagulation et les latex de concentration plus élevée que l'on ne pourrait presque pas préparer directement, sont obtenus par évaporation des latex de concentration moins élevée.

Généralement le milieu réactionnel aqueux comprend de 1 à 2 % en poids d'un agent émulsifiant par rapport à la quantité de monomère présente. Dans certains cas cependant cette quantité peut être élevée jusqu'à 8 % ou même plus. La quantité de catalyseur est normalement de 0,1 à 2 % en poids, de préférence d'approximativement 0,5 % en poids du monomère solide à insaturation éthylénique présent.

Des latex ayant des particules de très faible dimension peuvent être préparés selon le procédé de l'invention. La dimension des particules dépend de la nature et de la quantité de l'agent émulsifiant utilisé, de la température de polymérisation et d'autres variables. L'influence qu'exercent ces variables sur la polymérisation en émulsion est commentée dans la revue *Belgische Chemische Industrie* 28, 9-22 (1963). La dimension des particules varie entre 0,05 et 2 μ bien qu'on puisse obtenir des particules plus grandes dans certaines circonstances.

A côté de la méthode de préparation de polymères de latex on connaît d'autres méthodes pour préparer des polymères dans un milieu aqueux, par exemple la dispersion de polymères hydrophobes et la dissolution de polymères hydrophiles dans l'eau. Selon une méthode classique la dispersion est effectuée par la dissolution d'un polymère hydrophobe dans un milieu organique immiscible avec l'eau, par la dispersion de la solution obtenue dans de l'eau et par la distillation du solvant organique qu'on brasse. De telles dispersions de polymères, désignées comme dispersions secondaires par opposition aux dispersions primaires obtenues directement par la polymérisation en émulsion de monomères, possèdent habituellement des propriétés qui sont moins favorables que celles des dispersions primaires. La dimension des particules des dispersions secondaires est souvent supérieure et leur stabilité inférieure à celle des latex primaires. Dans quelques applications, par exemple dans les couches photographiques, ces dispersions secondaires sont moins utilisables à cause de leur compatibilité difficile avec la gélatine. Lorsqu'elles sont mélangées avec des solutions de gélatine aqueuses, elles produisent normalement des couches mates. Les latex primaires sont généralement bien compatibles avec les solutions aqueuses de gélatine, ce qui donne en effet des couches très claires.

L'application pratique dans l'industrie des colorants, du papier et de la photographie, de latex primaires selon la méthode de l'invention, offre de nombreux avantages par rapport à l'utilisation de ces polymères en solution. Dans les couches photographiques, qui contiennent presque toujours de la gélatine, les qualités physiques du gel de gélatine ne sont pas compromises par l'addition, avant l'émulsionnage des solutions aqueuses de gélatine, de latex primaires selon l'invention, tandis que l'addition de polymères en solution aqueuse détruit partiellement la structure du gel de gélatine et rend les couches contenant de la gélatine plus cassantes tout en diminuant leur stabilité dimensionnelle.

Les polymères solubles dans l'eau sont loin d'être non migrants dans les couches de gélatine et ils peuvent facilement être lavés dans les bains photographiques à moins que les polymères ne possèdent un poids moléculaire très élevé, ce qui provoque une augmentation non désirée de la viscosité de la solution de revêtement. Par contre les latex obtenus suivant le procédé de l'invention sont insolubles dans l'eau et ne peuvent, par conséquent, pas être lavés dans les bains photographiques lorsqu'ils ont été ajoutés aux couches gélatineuses. Ils sont absolument non migrants. En plus l'influence exercée par le latex sur la viscosité d'une solution de gélatine aqueuse est assez faible, étant donné que la viscosité d'un latex en gélatine n'est pas déterminée par le poids moléculaire des polymères du latex mais par la dimension des particules, les agents émulsifiants utilisés et par la concentration de substance solide dans le latex, des variables que l'on peut facilement adapter à chaque application.

Les monomères solides contenant les substituants décrits ci-dessus ont un point de fusion situé au-dessus de la température de polymérisation. Le procédé de polymérisation en émulsion de monomères solides selon la présente invention permet la production de latex primaires à partir de ces monomères solides.

Lorsque le monomère solide comprend un groupe chromophore, les latex primaires peuvent être appliqués dans la préparation de polymères dont la masse est colorée.

Lorsque le monomère solide contient un groupe chromophore susceptible d'être décomposé en un groupe incolore, le latex peut être utilisé comme un colorant polymère non migrant dans la couche antihalo d'une pellicule photographique, laquelle couche antihalo peut être éliminée pendant le procédé.

Lorsque le monomère contient un groupe absorbant la lumière ultraviolette, le polymère finalement obtenu peut être appliqué dans une couche absorbant l'ultraviolet d'un matériel photographique en couleurs et il offre des résultats optimaux en améliorant la stabilité lumineuse de l'image - couleur sous-jacente.

Lorsque le monomère contient un substituant fluorescent, le latex peut être ajouté comme un agent optique d'éclaircissement aux couches que l'on utilise dans la pratique pour améliorer les propriétés superficielles du papier. De tels latex peuvent évidemment être ajoutés à la pâte à papier.

Lorsque le monomère comprend un ou plusieurs groupes fonctionnels ayant une action chimique pendant la formation de l'image argentique ou d'une image - couleur photographique, le latex primaire peut être appliqué à une émulsion photographique photosensible. Par exemple on peut utiliser sous forme de latex des substances réductrices destinées au développement de l'image argentique ou à l'activation du développement. Il est également possible d'utiliser des latex ayant un caractère réducteur comme agents de neutralisation pour les produits d'oxydation provenant du développement (les produits contenant des substituants fonctionnels appropriés sont décrits entre autres dans le brevet anglais n° 861.138 déposé le 17 septembre 1957 par Agfa AG, Leverkusen, Allemagne). De la même façon on peut préparer des stabilisants, des sensibilisateurs, des activateurs de développement, des composés d'occultation, etc. en forme de latex et les appliquer à un matériel photographique.

Lorsque le monomère possède un groupe organique connu dans la photographie en couleurs comme groupe copulant chromogène on peut utiliser les latex primaires comme des copulants chromogènes non migrants.

Les copulants chromogènes sous forme de latex appliqués dans une couche photographique n'ont aucune tendance à diffuser dans des couches adjacentes et ils peuvent être utilisés de façon idéale dans le matériel photographique en couleurs à couches multiples ainsi que dans les émulsions à paquet mixte.

Grâce à leur compatibilité avec la gélatine, les copulants chromogènes en forme de latex primaires sont indiqués pour la production de matériel photographique extrêmement transparent. Ceci est contraire aux dispersions de copulants chromogènes polymères, insolubles dans l'eau, que l'on ne pouvait pas obtenir par polymérisation en émulsion et dont la compatibilité avec la gélatine est très faible de sorte qu'ils donnent du matériel photographique d'une clarté et d'une transparence inférieures.

Pour pouvoir dissoudre ou disperser les copulants chromogènes de poids moléculaire élevé connus jusqu'à présent dans la littérature, on a besoin de solvants organiques ou de solutions alcalines. Des substituants spéciaux solubles dans l'eau doivent être incorporés dans la structure du polymère ou du copulant chromogène pour obtenir une compatibilité favorable avec la gélatine et pour rendre les copulants chromogènes polymères accessibles aux

développements aqueux. Les polymères dissous comprenant ces substituants affectent généralement la fragilité et la stabilité dimensionnelle de la couche de gélatine dans un sens défavorable. En même temps les copulants chromogènes polymères solubles dans l'eau sont plus facilement lavés dans les bains photographiques et ils augmentent habituellement la viscosité de la solution gélatineuse de façon considérable.

Lorsque l'on compare les copulants chromogènes polymères présents aux copulants chromogènes polymères existants, les avantages des premiers deviennent évidents. Lorsqu'il est mélangé avec l'émulsion gélatino-halogénure d'argent, un latex primaire d'un copulant chromogène polymère fournit des copulants chromogènes parfaitement non migrants. Pour des raisons indiquées ci-dessus, le latex primaire influence peu la viscosité émulsificatrice de la solution gélatineuse. Les latex primaires de copulants chromogènes permettent également de mélanger à fond des copulants chromogènes hydrophobes avec de la gélatine, ce qui donne des couches très claires possédant des propriétés photographiques excellentes.

Les copulants chromogènes de l'invention peuvent être développés dans les bains aqueux de développement usuels bien qu'ils soient entièrement hydrophobes et ils donnent des échelles de couleurs normales pour une durée de développement tout à fait usuelle. On peut attribuer cette circonstance à la très faible dimension des particules de latex dont le diamètre est généralement d'environ $0,1 \mu$.

Les copulants chromogènes de latex ont encore d'autres avantages par rapport aux copulants chromogènes solubles macromoléculaires connus. Il est par exemple possible d'introduire des groupes plastifiants dans la molécule du copulant chromogène polymère, au moyen de copolymérisation, ce qui a une influence favorable sur la fragilité et la flexibilité des couches dans lesquelles on veut incorporer le copulant chromogène de latex.

L'invention sera illustrée par les exemples suivants :

Exemple 1. — Poly[N-(1-phényl-5-oxo-pyrazoline-3-yl)-méthacrylamide].

Dans un flacon de réaction de 250 cm^3 on chauffe à 75°C 135 cm^3 d'eau et $4,1 \text{ cm}^3$ d'une solution aqueuse à 10 % du sel de sodium d'oléyl-méthyl-tauride. Une solution de $34,2 \text{ mg}$ du sel de sodium de 4,4'-azo-bis (acide 4-cyanovalérique) dans 5 cm^3 d'eau est ajoutée et $6,85 \text{ g}$ de N-(1-phényl-5-oxo-pyrazoline-3-yl)-méthacrylamide, préparé selon le procédé décrit dans le brevet anglais n° 967.504 et dissous dans 110 cm^3 d'éthanol sont ajoutés en gouttes pendant qu'on brasse vigoureusement. Pour faciliter la dissolution du monomère dans l'éthanol, on chauffe l'éthanol à approximativement 70°C . L'addition de la solution du monomère en gouttes

est effectuée en environ trente minutes. Dans l'entonnoir de dosage, la solution du monomère est chauffée à approximativement 60 °C pour empêcher la cristallisation du monomère. Lors de l'addition en gouttes un mélange azéotrope d'eau et d'éthanol est chassé par distillation. Ensuite on ajoute goutte par goutte 14 mg de sel de sodium de 4,4'-azo-bis (acide 4-cyanovalérique) dans 5 cm³ d'eau. On continue la distillation du mélange azéotrope et on brasse le latex obtenu pendant deux heures, on le chauffe, on le concentre par évaporation à 90 °C, on le refroidit et on le filtre. On obtient : 21 cm³ de latex ayant une concentration de 30 % de polymère.

Exemple 2. — Poly[N-(1-phényl-5-oxo-pyrazoline-3-yl)-méthacrylamide].

Dans un flacon de réaction à trois cols de 250 cm³ équipé d'un agitateur, d'une arrivée d'azote, d'un entonnoir de dosage, d'un thermomètre et d'une colonne de fractionnement, on verse successivement 110 cm³ d'eau portée à ébullition sous azote et 41 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % du sel de sodium d'oléyl-méthyl-tauride. Cette nouvelle solution est rincée à l'azote et chauffée à environ 65 °C.

Entre-temps on dissout 6,85 g de N-(1-phényl-5-oxo-pyrazoline-3-yl)-méthacrylamide (voir l'exemple 1) dans 110 cm³ d'éthanol chaud. On ajoute cette solution à la solution d'oléyl-méthyl-tauride mentionnée ci-dessus et la solution qui en résulte reste complètement claire.

On élève la température dans le flacon jusqu'à ce, que la distillation commence (à environ 80 °C) Avec un entonnoir de dosage on ajoute ensuite en une fois comme initiateur 5 cm³ d'une solution de 68,5 mg de sodium, de 4,4'-azo-bis (acide 4-cyanovalérique) dans 25 cm³ d'eau. On ajoute très lentement et goutte par goutte le restant de la solution initiateur pendant qu'un mélange azéotrope d'alcool et d'eau se distille.

Cette distillation dure une heure pendant que la température du mélange réactionnel doit être continuellement élevée pour que la distillation continue. Entre temps le mélange réactionnel a pris un aspect laiteux. Lorsque la dernière quantité du mélange azéotrope se distille, une certaine quantité de précipité (2,7 g) s'est formée dans le flacon. Tout de suite après l'achèvement de la distillation on refroidit et on filtre le latex. Résultat : 105 cm³ de latex ayant un pH de 6,4 et une concentration de 3,9 % de polymère.

Exemple 3. — Poly [N-(1-phényl-5-oxo-pyrazoline-3-yl)- méthacrylamide].

Dans un flacon de réaction de 100 cm³ équipé d'un agitateur, d'une colonne de fractionnement, d'une arrivée d'azote et d'un entonnoir de dosage, on verse 40 cm³ d'eau et 10 cm³ d'une solution aqueuse à 5 % de laurylsulfate de sodium. On chauffe le mélange à 80 °C et on ajoute ensuite 25 mg de persulfate de potassium dans 10 cm³ d'eau.

Une solution de 5 g de N- (1-phényl-5-oxo-pyrazoline-3-yl)-méthacrylamide (voir l'exemple 1) dans 50 cm³ de tétrahydrofurane est ajoutée goutte par goutte pendant qu'on brasse vigoureusement. Pendant cette addition goutte par goutte un mélange azéotrope de tétrahydrofurane et d'eau se distille. Lorsque l'addition est terminée on brasse le mélange encore pendant une heure à une température comprise entre 80 et 85 °C pendant que le mélange azéotrope se distille. On brasse le mélange pendant trente minutes à une température de 95 °C. Ensuite on refroidit et on filtre le latex. Le latex obtenu possède une concentration de 7 % de polymère.

Exemple 4. — Copolymère d'acrylate de n-butyl et de N-(1-phényl-5-oxo-pyrazoline-3-yl)- méthacrylamide.

Dans un flacon de réaction de 500 cm³ on chauffe à 90 °C 250 cm³ d'eau et 9 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % du sel de sodium d'oléyl-méthyl-tauride.

Ensuite on ajoute une solution de 62,5 g de persulfate de potassium dans 10 cm³ d'eau et on commence l'addition goutte par goutte d'une solution de 6,25 g de N-(1-phényl-5-oxo-pyrazoline-3-yl)-méthacrylamide (voir l'exemple 1) et de 6,25 cm³ d'acrylate de n-butyle dans 80 cm³ d'éthanol. La température de la dernière solution est maintenue à 80 °C pour prévenir la cristallisation du monomère dissous. L'addition goutte par goutte est accomplie en cinq à dix minutes pendant qu'on brasse vigoureusement la solution et simultanément un mélange azéotrope d'éthanol et d'eau se distille. Après l'addition de la solution monomère on brasse le mélange pendant deux heures mais à une température à 80 °C et 25 mg de persulfate de potassium sont ajoutés dans 5 cm³ d'eau. On continue à brasser pendant deux heures, maintenant à une température de 90 °C.

L'excédent de l'acrylate de n-butyle est ensuite chassé par distillation sous une pression réduite après quoi on refroidit et filtre le latex. Une quantité de 1,25 g de précipité reste sur le filtre. La concentration de la substance solide dans le latex est de 11 %.

L'analyse d'azote du copolymère séparé démontre qu'il contient 68 % en poids de N- (1-phényl-5-oxo-pyrazoline-3-yl)-méthacrylamide combiné.

Exemple 5. — Copolymère d'acrylate de n-butyle et de N- (1-phényl-5-oxo-pyrazoline-3-yl)- méthacrylamide.

Dans un flacon de réaction de 100 cm³ équipé d'un agitateur, d'une colonne de fractionnement, d'un entonnoir de dosage et d'une arrivée d'azote, on chauffe à 65 °C et on rince avec de l'azote 40 cm³ d'eau, 10 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % du sel de sodium de tauride d'oléyl-méthyle et 5 cm³ de chloroforme. On ajoute une solution de 50 mg de persulfate de potassium dans 3 cm³ d'eau et ensuite

une solution de 5 g de N-(1-phényl-5-oxo-pyrazoline-3-yl)-méthacrylamide (voir l'exemple 1) et de 5 cm³ d'acrylate de n-butyle dans 50 cm³ de chloroforme goutte par goutte pendant trente minutes, tout en brassant vigoureusement. Pendant ce temps le chloroforme s'est distillé. Lorsque presque toute la quantité de chloroforme s'est évaporée, un précipité se forme en petite quantité. Après l'addition de la solution monomère on brasse le mélange pendant une heure à une température de 65 °C et ensuite pendant une heure à 95 °C. On refroidit et filtre le latex obtenu. Une quantité de 1,3 g de précipité reste sur le filtre. Le latex possède une concentration de 6 % de polymère. L'analyse d'azote prouve que le copolymère contient 47,7 % (1-phényl-5-oxo-pyrazoline-3-yl)-méthacrylamide.

Exemple 6. — Copolymère d'acrylate de n-butyle et de N-(1-phényl-5-oxo-pyrazoline-3-yl)-méthacrylamide.

32 cm³ d'eau et 8,75 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % du sel de sodium de tauride d'oléyl-méthyle sont chauffés à 90-95 °C pendant qu'on brasse tout en faisant passer lentement un courant d'azote.

A ce mélange on ajoute une solution de 97,5 mg de persulfate de potassium dans 5 cm³ d'eau. Pendant qu'on brasse vigoureusement on ajoute en huit portions à des intervalles d'approximativement trente secondes et à une température de 140 °C, une solution de 3,5 g de N-(1-phényl-5-oxo-pyrazoline-3-yl)-méthacrylamide (voir l'exemple 1) dans 16 cm³ d'acrylate de n-butyle. Pendant l'addition on maintient la température à 140 °C pour prévenir la cristallisation du premier monomère.

Après l'addition on brasse le mélange pendant deux heures et demie à une température comprise entre 90 et 95 °C. Le latex formé est refroidi et filtré.

La concentration copolymère du latex est de 21 %. Le dosage de l'azote prouve que le copolymère formé contient 29,7 % de N-(1-phényl-5-oxo-pyrazoline-3-yl)-méthacrylamide.

Exemple 7. — Copolymère d'acrylate de n-butyle et de N-(1-phényl-5-oxo-pyrazoline-3-yl)-méthacrylamide.

On chauffe un mélange de 42 cm³ d'eau et de 48 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % du sel de sodium de tauride d'oléyl-méthyle à une température de 95 °C pendant qu'on brasse tout en faisant passer lentement un courant d'azote.

A ce mélange on ajoute une solution de 180 mg du sel de sodium de 4,4'-azo-bis (acide 4-cyano-valérique) dans 5 cm³ d'eau. Ensuite on ajoute goutte par goutte et tout en brassant vigoureusement une solution de 9 g de N-(1-phényl-5-oxo-pyrazoline-3-yl)-méthacrylamide (voir l'exemple 1) dans 51 cm³ d'acrylate de n-butyle chauffé à 130 °C. Le mélange est chauffé pendant deux heures pendant que l'on

fait passer de l'azote et une solution de 90 mg du sel de sodium de 4,4'-azo-bis (acide 4-cyano-valérique) dans 5 cm³ d'eau est ajoutée. On continue à chauffer pendant deux heures et demie à une température de 95 °C tout en soufflant de l'azote dans le mélange. Le mélange réactionnel est refroidi et filtré. Le latex comprend une concentration de polymère de 37,75 %. Le dosage de l'azote prouve que le copolymère obtenu contient 13,5 % de N-(1-phényl-5-oxo-pyrazoline-3-yl)-méthacrylamide.

Exemple 8. — Copolymère d'acrylate d'éthyle et de N-(1-phényl-5-oxo-pyrazoline-3-yl)-méthacrylamide.

Dans un flacon de réaction à trois cols équipé d'un agitateur, d'un condensateur à reflux, d'un thermomètre et d'un entonnoir de dosage on brasse 80 cm³ d'eau et 1,6 g du sel de sodium de tauride d'oléyl-méthyle. A cette solution on ajoute 4 g de N-(1-phényl-5-oxo-pyrazoline-3-yl)-méthacrylamide (voir l'exemple 1). On brasse le mélange à la température ambiante, l'oxygène étant chassé du flacon par l'introduction d'azote. Ensuite on ajoute en augmentant la vitesse de brassage 16 g d'acrylate d'éthyle distillé. Un instant après un liquide laiteux se forme et un produit solide se dépose sur les parois du flacon.

Pendant qu'on continue à brasser le mélange, le contenu du flacon est chauffé à 83-84 °C au moyen d'un bain-marie. Après dix minutes on obtient une suspension homogène et toutes les substances solides ont disparu de la paroi du flacon. Ensuite on ajoute 100 mg du sel de sodium de 4,4'-azo-bis (acide 4-cyano-valérique) dans 5 cm³ d'eau provoquant le début de la polymérisation en quelques minutes.

Après trente minutes on élève la température dans le flacon à 90 °C tout en continuant à brasser le mélange pendant encore trente minutes. On fait barboter de l'azote dans le mélange pendant quinze minutes pour libérer le latex obtenu à partir du monomère résiduel. Ensuite on refroidit le latex à la température ambiante après quoi on le centrifuge. On obtient ainsi un latex brun clair ayant une concentration de 20 %. Le dosage de l'azote prouve que le copolymère séparé comprend 19 % en poids de N-(1-phényl-5-oxo-pyrazoline-3-yl)-méthacrylamide.

Le latex copolymère préparé ci-dessus peut être utilisé comme copulant chromogène formateur de magenta dans une émulsion photographique à l'halogénure d'argent selon la méthode décrite dans l'exemple 31 ci-après et l'émulsion obtenue peut revêtir de la même façon un support de papier baryté. Le matériel ainsi obtenu est exposé à travers un coin argenté et ensuite traité comme mentionné dans l'exemple précédent. On obtient un coin en magenta ayant une bonne gradation et une bonne densité maximale.

Exemple 9. — Copolymère d'acrylate de n-butyle

d'acide-méthacrylique et de N- (1-phényl-5-oxo-pyrazoline-3-yl)- méthacrylamide.

Dans un flacon de réaction à trois cols de 250 cm³ équipé d'un agitateur, d'un condensateur à reflux, d'un thermomètre, d'une arrivée d'azote et d'une chemise de chauffage, on introduit :

175 cm³ d'eau distillée qu'on a portée à ébullition sous azote;

25 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % du sel de sodium de tauride d'oléyl-méthyle;

10 g d N- (1-phényl-5-oxo-pyrazoline-3-yl)- méthacrylamide (voir l'exemple 1);

10 g d'acide méthacrylique distillé sous azote, et 30 g d'acrylate de n-butyle également distillé sous nitrogène.

On brasse le mélange pendant dix minutes à la température ambiante, après quoi on le chauffe à 80 °C. Ensuite on ajoute une solution de 250 mg du sel de sodium de 4,4'-azo-bis (acide 4-cyanovalérique) dans 5 cm³ d'eau. Une polymérisation légèrement exothermique a lieu et la température monte à 92 °C. Après ce stade exothermique on brasse le mélange réactionnel pendant trente autres minutes à une température de 90 °C et ensuite pendant quinze à une température de 95 °C.

Le latex formé est alors libéré du monomère volatil résiduel en le faisant traverser par un courant modéré d'azote pendant qu'on le brasse à une température de 95 °C après avoir enlevé le condensateur à reflux. Après refroidissement et centrifugation on obtient un latex de 17 % et ayant un pH 4,65. L'analyse du polymère donne un pourcentage de 3 % d'azote, ce qui indique la présence dans le copolymère de 17,5 % en poids d'un dérivé de pyrazolone.

Exemple 10. — Copolymère d'acrylate d'éthyle et de N-[1-(2,4,6-trichlorophényl)-5-oxo-pyrazoline-3-yl]-méthacrylamide.

27,85 g (0,1 mole) de 1-(2,4,6-trichlorophényl)-3-aminopyrazoline-5-one et 15,7 g (0,15 mole) de chlorure d'acide méthacrylique sont distillés à reflux pendant huit heures dans 200 cm³ d'acétonitrile. Ensuite l'acétonitrile est évaporé et le produit qui en résulte est traité pendant trente minutes avec 0,15 mole de 1-N-hydroxyde de sodium et 100 cm³ d'un mélange d'éthanol et d'eau (1 : 1). L'ensemble est acidifié avec de l'acide acétique et le produit est recristallisé à partir d'un mélange d'éther éthylène-glycol-monométhylénique et d'éthanol. Résultat : 15,7 g de monomère N-[1-(2,4,6-trichlorophényl)-5-oxo-pyrazoline-3-yl]- méthacrylamide. Point de fusion : 235 °C.

Dans un flacon équipé d'un agitateur, d'un condensateur, d'une arrivée d'azote et d'un thermomètre on met 70 cm³ d'eau distillée que l'on a portée à ébullition en atmosphère d'azote et dans laquelle 1,6 g de sel de sodium de tauride d'oléyl-méthyle sont dissous. Encore 4 g du monomère préparé

ci-dessus sont ajoutés avec 16 g d'acrylate d'éthyle et 100 mg du sel de sodium de 4,4'-azo-bis (acide 4-cyano-valérique). On chauffe la suspension à 82 °C et on brasse pendant une heure et quart. Entre temps, après une heure de réaction, on ajoute encore 100 mg du sel de sodium de 4,4'-azo-bis (acide 4-cyanovalérique). Après une heure et demie de brassage il n'y a plus de reflux d'acrylate d'éthyle. Le latex produit est refroidi à la température ambiante. Il contient 2 g de substance solide. Le dosage de l'azote prouve que le copolymère formé comprend 12,45 % en poids de N-[1-(2,4,6-trichlorophényl)-5-oxo-pyrazoline-3-yl]-méthacrylamide.

Comme dans l'exemple 31 ci-dessous, le latex copolymère mentionné ci-dessus peut être utilisé comme copulant chromogène formateur de magenta dans une émulsion photographique à l'halogénure d'argent.

Exemple 11. — Copolymère de styrène et de N-(1-phényl-5-oxo-pyrazoline-3-yl)-méthacrylamide.

Dans un flacon de réaction de 200 cm³ pourvu d'un réfrigérateur, d'un entonnoir de dosage et d'une arrivée d'azote 30 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % du sel de sodium de tauride d'oléyl-méthyle et 32,5 cm³ d'eau sont chauffés à 80 °C.

On ajoute une solution de 300 mg de persulfate de potassium dans 5 cm³ d'eau et ensuite, goutte par goutte et en brassant vigoureusement l'ensemble, une solution de 5 g de N- (1-phényl-5-oxo-pyrazoline-3-yl)- méthacrylamide (voir l'exemple 1) dans 25 cm³ de styrène à une température comprise entre 130 et 140 °C, pendant trente minutes. Pendant cette addition, cette solution est maintenue à une température au-delà de 100 °C pour éviter la cristallisation du monomère.

Après l'addition on brasse le latex pendant une heure à 80 °C et on ajoute une solution de 300 mg de persulfate de potassium dans 5 cm³ d'eau. On brasse le mélange encore pendant une heure à 95 °C, on le refroidit et on le filtre. Résultat : 100 cm³ d'un latex ayant une concentration de polymère de 26 %.

Le dosage d'azote prouve que le copolymère contient 15,3 % de N- (1-phényl-5-oxo-pyrazoline-3-yl)-méthacrylamide.

Exemple 12. — Poly {N-[m-(anilino-carbonyl-acétyl)-phényl]-acrylamide}.

Dans un flacon de 5 litres équipé d'un thermomètre, d'un agitateur, d'un condensateur à reflux et d'un entonnoir de dosage, on introduit 254 g de m-amino-benzoyl-acétanilide, 500 mg de m-dinitrobenzène, 2,5 litres d'acétone anhydre et 179 g de diéthaniline anhydre. Le m-dinitrobenzène est ajouté comme inhibiteur de polymérisation et le diéthaniline comme accepteur de l'acide chlorhydrique formé pendant la réaction.

Le mélange réactionnel est chauffé à 50 °C pendant

que l'on brasse pour obtenir une solution homogène, laquelle solution est ensuite refroidie à la température ambiante. En brassant on ajoute 100 g de chlorure d'acide acrylique goutte par goutte, provoquant ainsi une réaction exothermique. Après l'addition par gouttes on brasse la solution pendant deux heures à la température de reflux, on la refroidit et on la verse dans 10 litres de 1N NCl refroidi à la glace. Après la gélification du produit déposé on le dissout de nouveau dans approximativement deux litres d'acétone chaude après quoi on le verse dans 10 litres de 0,1 N HCl refroidi à la glace. On lave le produit à l'eau distillée jusqu'à ce qu'il soit complètement libre de chlore, on le sèche et on le recristallise à partir de la butanone. On obtient 200 g de N-[m-(anilino-carbonyl-acétyl)-phényl]-acrylamide. Son point de fusion est de 177 °C.

Le dosage de l'azote donne :

Calculé : 9,08 %;

Trouvé : 8,9 %.

Ce N-m-(anilino-carbonyl-acétyl)-phényl-acrylamide est maintenant soumis à la polymérisation en émulsion. A cet effet on chauffe 250 cm³ d'eau et 7,2 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % du sel de sodium de tauride d'oléyl-méthyle à 85 °C dans un flacon de 500 cm³. On ajoute simultanément au moyen de deux entonnoirs de dosage, une solution de 12 g de N-[m-(anilino-carbonyl-acétyl)-phényl]-acrylamide dans 200 cm³ d'éthanol et une solution de 62,5 mg d'azodisobutyronitrile dans 15 cm³ d'éthanol. Lors de cette addition qui s'effectue en trente minutes on brasse vigoureusement le mélange. Un mélange azéotrope d'éthanol et d'eau est distillé. La solution monomère dans l'entonnoir de dosage est chauffée au moyen d'une lampe infrarouge pour éviter la cristallisation du monomère. Après l'addition on distille un mélange d'éthanol et d'eau pendant une heure. On refroidit et on filtre le latex. On obtient une quantité de 35 cm³ de latex avec une concentration de 35 % de substance solide.

Exemple 13. — Poly N-[m-(anilino-carbonyl-acétyl)-phényl]-acrylamide.

Dans un flacon à trois cols équipé d'un agitateur d'une arrivée d'azote, d'un entonnoir de dosage, d'un thermomètre et d'une colonne à fractionnement, on introduit successivement 110 cm³ d'eau distillée ayant bouilli sous l'azote et 4,1 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % du sel de sodium de tauride d'oléyl-méthyle. On rince cette solution à l'azote et on la chauffe à environ 65 °C. A cette solution on ajoute une solution de 6,85 g de N-[m-(anilino-carbonyl-acétyl)-phényl]-acrylamide (voir la première partie de l'exemple 12) dans 140 cm³ de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel devient trouble. Sa température est réglée de telle façon qu'une distillation lente commence à se produire (environ 64 °C). A partir de l'entonnoir de dosage contenant comme

initiateur une solution de 68,5 mg du sel de sodium de 4,4'-azo-bis (acide 4-cyanovalérique) dans 25 cm³ d'eau, on ajoute 5 cm³ en une fois. Le restant de la solution contenant l'initiateur est ajouté lentement pendant que le tétrahydrofurane distille, ce qui prend environ une heure. Entre temps, la température dans le flacon est graduellement élevée pour maintenir la distillation. Le mélange réactionnel prend un aspect laiteux. A la fin de la distillation une certaine quantité (environ 2 g) d'un produit huileux se dépose sur les parois du flacon. Après refroidissement et filtrage on obtient 95 cm³ d'un latex ayant un pH de 4,7 et une concentration de polymère de 5,5 %.

Exemple 14. — Poly N-[m-(anilino-carbonyl-acétyl)-phényl]-acrylamide.

Dans un flacon de réaction de 500 cm³ on verse 250 cm³ d'eau et 7,5 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % du sel de sodium de tauride d'oléyl-méthyle à une température de 80 °C.

A cette solution on ajoute successivement une solution de 6,25 mg du sel de sodium de 4,4'-azo-bis (acide 4-cyano-valérique) dans 5 cm³ d'eau et 12,5 g du monomère N-[m-(anilino-carbonyl-acétyl)-phényl]-acrylamide (préparé conformément à la première partie de l'exemple 12) dissous dans 200 cm³ d'éthanol. L'addition goutte par goutte de la solution du monomère est effectuée en trente minutes. On chauffe la solution du monomère pendant l'addition pour prévenir la cristallisation du dernier.

Pendant l'addition de la solution du monomère, on brasse vigoureusement le mélange et un mélange azéotrope d'éthanol et d'eau est distillé. Ensuite on ajoute une solution de 25 mg du sel de sodium de 4,4'-azo-bis (acide 4-cyano-valérique) dans 5 cm³ d'eau. On brasse le latex pendant quatre heures à une température de 90 °C pendant que la distillation du mélange azéotrope continue. Le mélange qui en résulte est refroidi et on obtient 125 cm³ d'un latex de 10 % sans précipité.

Exemple 15. — Poly N-[m-(anilino-carbonyl-acétyl)-phényl]-acrylamide.

Dans un flacon de réaction de 500 cm³ équipé d'un agitateur, d'une colonne à fractionnement, d'une arrivée d'azote et d'un entonnoir de dosage, on chauffe à 80 °C 250 cm³ d'eau et 7,5 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % du sel de sodium de tauride d'oléyl-méthyle. Par la suite on ajoute une solution de 65 mg du sel de sodium de 4,4'-azo-bis (acide 4-cyano-valérique) dans 10 cm³ d'eau et 25 cm³ de butanone. Ensuite on ajoute goutte par goutte et en brassant vigoureusement 12,5 g du monomère N-[m-(anilino-carbonyl-acétyl)-phényl]-acrylamide (préparé comme décrit dans la première partie de l'exemple 12) dissous dans 100 cm³ de butanone de 66 °C pendant trente minutes. Pendant l'addition on chauffe l'entonnoir de dosage pour prévenir la

cristallisation du monomère. En même temps un mélange azéotrope de butanone et d'eau se distille.

Après l'addition du monomère on ajoute une solution de 32,5 mg du sel de sodium de 4,4'-azo-bis (acide 4-cyano-valérique) dans 5 cm³ d'eau et on brasse le mélange obtenu tout en élevant la température pour la distillation du mélange azéotrope.

Le latex obtenu est chauffé pendant une heure au bain-marie à 95 °C et concentré à une concentration de polymère de 10 % en poids par passage d'azote.

Exemple 16. — Poly[N-[m-(anilino-carboyl-acétyl)-phényl]-acrylamide.]

On dissout 1,6 g du sel de sodium de tauride d'oléyl-méthyle dans 80 cm³ d'eau et ensuite on y ajoute 4 g de N [m-(anilino-carbonyl-acétyl)-phényl]-acrylamide (préparé comme décrit dans la première partie de l'exemple 12) et 16 cm³ d'acétate d'éthyle. Pendant qu'on brasse le mélange on fait barboter un courant de nitrogène dans ce dernier. Après quinze minutes on chauffe le mélange à la température de reflux (72 °C) et on ajoute comme initiateur 100 mg du sel de sodium de 4,4'-azo-bis (acide 4-cyano-valérique) dissous dans 5 cm³ d'eau. On agite le mélange pendant une heure et on ajoute ensuite encore 100 mg du même initiateur. On brasse le mélange encore pendant deux heures à la température de reflux.

Après la polymérisation on enlève le condensateur à reflux du flacon de réaction et on permet à l'acétate d'éthyle de s'évaporer. Le latex ainsi formé est refroidi et filtré. Résultat : 80 cm³ de latex dont la concentration est de 4,9 %.

Exemple 17. — Copolymère d'acrylate de n-butyle et de N-[m-(anilino-carbonyl-acétyl)-phényl]-acrylamide.

Dans un flacon de réaction pourvu d'un agitateur, d'un réfrigérateur et d'une arrivée d'azote, on verse 42 cm³ d'eau et 48 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % du sel de sodium de tauride d'oléyl-méthyle. On chauffe la solution à 90-95 °C pendant qu'on y fait barboter de l'azote.

A cette solution on ajoute successivement une solution de 180 mg du sel de sodium de 4,4'-azo-bis (acide 4-cyano-valérique) dans 3 cm³ d'eau et 10 g de N-[m-(anilino-carbonyl-acétyl)-phényl]-acrylamide (préparé selon le procédé décrit dans la première partie de l'exemple 12) dissous dans 45 g d'acrylate de n-butyle à une température d'approximativement 130° C. On brasse le latex pendant quarante-cinq minutes à 90-95 °C et on ajoute 90 mg du sel de sodium de 4,4'-azo-bis (acide 4-cyano-valérique) dans 2 cm³ d'eau. On brasse pendant une heure après quoi on répète cette opération. Ensuite on brasse le mélange pendant une heure et demie.

On sépare le latex du monomère résiduel en y

faisant barboter de l'azote. Le latex est refroidi à la température ambiante et filtré. Aucun précipité ne reste dans le filtre. La concentration du latex est de 40 %. L'analyse du copolymère prouve qu'il contient 18,4 % de N-[m-(anilino-carbonyl-acétyl)-phényl]-acrylamide.

Exemple 18. — Copolymère d'acrylate d'éthyle et de N[m-(anilino-carbonyl-acétyl)-phényl] acrylamide.

On introduit 80 cm³ d'eau et 1,6 g de lauryl-sulfate de sodium dans un flacon. On ajoute à la solution formée 16 g d'acrylate d'éthyle distillé. On brasse le mélange à la température ambiante pendant qu'on chasse l'oxygène du flacon en y introduisant de l'azote. En augmentant la vitesse de brassage on ajoute ensuite 4 g de N-[m-(anilino-carbonyl - acétyl) - phényl] - acrylamide (préparé comme décrit dans l'exemple 12) et 100 mg du sel de sodium de 4,4'-azo-bis (acide 4-cyano-valérique). Quelque temps après un liquide laiteux se forme tandis qu'une substance solide se dépose sur les parois du flacon.

Pendant qu'on continue à brasser le mélange, on chauffe le contenu du flacon au bain-marie pendant une heure à une température située entre 83-84 °C et ensuite pendant trente minutes à 95 °C. On fait barboter un courant d'azote dans le latex chaud obtenu afin de le libérer de monomère résiduel. Après quinze minutes le latex est refroidi à la température ambiante et centrifugé. Il comprend 21 % de produit solide. Le dosage de l'azote montre que le copolymère formé contient 17,5 % en poids de N-[m-(anilino-carbonyl-acétyl)-phényl]-acrylamide.

Le latex copolymère ainsi préparé peut être utilisé comme un copulant chromogène formateur de jaune dans une émulsion photographique à l'halogénure d'argent comme décrit dans l'exemple 32 ci-après. Après exposition à la lumière, développement et fixation, on obtient une image jaune de bonne gradation et de densité maximale.

Exemple 19. — Copolymère d'acrylate d'éthyle et de N-[m-(anilino-carbonyl-acétyl)-phényl]-acrylamide.

A une solution de 1,6 g du sel de sodium de tauride d'oléyl dans 74 cm³ d'eau on ajoute 10 g de N-[m-(anilino-carbonyl-acétyl)-phényl] acrylamide (préparé comme décrit dans l'exemple 12) sous la forme de petits grains ainsi que 10 g d'acrylate d'éthyle. On brasse le mélange pendant dix minutes pendant qu'on y introduit de l'azote, ensuite on chauffe le mélange à 80 °C en augmentant la vitesse de brassage. Après avoir agité le mélange pendant dix minutes à 80 °C, on ajoute, comme initiateur 100 mg du sel de sodium de 4,4'-azo-bis (acide 4-cyano-valérique) dissous dans un peu d'eau. On brasse pendant une heure après quoi on ajoute encore 100 mg de cet initiateur. On agite le mélange encore pendant quinze minutes à 80 °C et ensuite

pendant trente minutes à 90 °C. En faisant barboter de l'azote dans le latex on le libère d'acrylate d'éthyle résiduel. Finalement on fait refroidir le latex et on le filtre. On obtient un latex clair contenant 1,8 g de copolymère solide. La concentration est de 16 %. Le dosage de l'azote prouve que le copolymère comprend 48 % en poids de N-[m-(anilino-carbonyl-acétyl)-phényl]-acrylamide.

Le latex copolymère peut être utilisé de la même manière que celle décrite dans l'exemple 32 ci-après et constitue un copulant chromogène formateur de jaune donnant des images jaunes de bonne gradation et de densité maximale.

Exemple 20. — Copolymère d'acrylate de n-butyle et de N-[β-(1-hydroxy-2-naphthoyl-amino)-éthyl]-acrylamide.

On introduit dans un flacon pourvu d'un agitateur, d'un condensateur, d'un entonnoir de dosage et d'un tube de chlorure de calcium :

Chloroforme(sec).....	415 cm ³
N-(1-hydro - 2 - naphtoyl) - éthylène-diamine.....	34 g
Triéthylamine (anhydre) [comme accepteur de HCl].....	14 g
M-dinitrobenzène (comme inhibiteur de polymérisation).....	25,5 mg

On brasse le mélange à 60 °C pendant qu'on ajoute goutte par goutte 13,5 g de chlorure d'acide acrylique en cinq minutes. La suspension devient claire lorsqu'on l'a brassée pendant une heure à une température de 60 °C. On refroidit la solution et on la lave à l'eau dans un entonnoir séparateur. Ensuite on concentre et on refroidit la solution provoquant ainsi la cristallisation du produit. Le produit qui en résulte est recristallisé à partir d'isopropanol. Point de fusion : 176 °C.

Le dosage de l'azote donne :

Calculé : 9,86 %;

Trouvé : 9,70 %.

Rendement : 35 %.

Dans un flacon de réaction de 150 cm³ on chauffe à 80 °C 55 cm³ d'eau et 12,5 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % du sel de sodium de tauride d'oléyl-méthyle. En même temps on conduit lentement un courant d'azote à travers la solution. Ensuite on dissout 5 g du monomère préparé ci-dessus dans 20 cm³ d'acrylate de n-butyle par chauffage à 130 °C. On ajoute cette solution goutte par goutte et tout en la brassant vigoureusement et de la même façon on ajoute une solution de 300 mg de persulfate de potassium dans 5 cm³ d'eau. Après avoir brassé le mélange pendant une heure à une température de 80 °C on ajoute 300 mg de persulfate de potassium dissous dans 5 cm³ d'eau et on brasse le mélange encore pendant deux heures à 95 °C.

Après refroidissement on obtient un latex libre de précipité et ayant une concentration de 22 %

de substance polymère. Le dosage de l'azote prouve que le copolymère contient 21,5 % en poids de N[β-(1-hydroxy-2-naphthoyl-amino)-éthyl]-acrylamide combiné.

Exemple 21. — Copolymère de styrène et de N-[p-(4-méthoxy-salicyloyl)-phényl]-méthacrylamide.

On dissout 17 g de p-(4-méthoxy-salicyloyl)-aniline dans 100 cm³ de dioxane anhydre en chauffant à 60 °C. A cette solution chaude on ajoute 6,35 g de pyridine anhydre (accepteur de HCl), 8,35 g de chlorure d'acide méthacrylique et du m-dinitrobenzène comme inhibiteur de polymérisation. Après une phase exothermique de courte durée pendant laquelle la température s'élève à 80 °C, on agite le mélange pendant 90 minutes à 60 °C pour provoquer le dépôt d'un précipité dans le mélange réactionnel. On refroidit le mélange et on le verse dans un litre de 1 N acide chlorhydrique. Le précipité est durci, séché et recristallisé à partir d'acétonitrile.

Rendement : 55 %. Point de fusion : 107 °C.

Dosage de l'azote :

Calculé : 4,5 %;

Trouvé : 4,37 %.

Dans un flacon de réaction de 100 cm³ équipé d'un agitateur, d'un condensateur et d'une arrivée d'azote, on dissout 835 mg d'oxydibenzènesulfonate de disodium dodécylique dans 25 cm³ d'eau. On chauffe le mélange à 80 °C pendant qu'on y introduit de l'azote.

On ajoute une solution de 5 g de N-[p-(4-méthoxy-salicyloyl)-phényl]-méthacrylamide (pour la préparation voir ci-dessus) dans 10 g de styrène à une température de 100 °C pendant qu'on brasse le mélange après quoi on ajoute une solution de 75 mg de persulfate de potassium dans 5 cm³ d'eau.

Une polymérisation exothermique a lieu. Après trente minutes l'odeur du styrène a disparu. On brasse maintenant le latex pendant deux heures à 90-95 °C, on le refroidit et on le filtre.

La concentration du latex est de 33,4 %. Le dosage de l'azote prouve que le polymère contient 29,5 % en poids du N-[p-(4-méthoxy-salicyloyl)-phényl]-méthacrylamide combiné.

Exemple 22. — Copolymère de méthacrylate dodécylique et de N-tert.butylacrylamide.

On chauffe à 80 °C un mélange de 25 cm³ d'eau et de 15 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % du sel de sodium de tauride d'oléyl-méthyle dans un flacon pendant qu'on rince à l'azote.

A ce mélange on ajoute une solution de 75 mg de persulfate de potassium dans 3 cm³ d'eau et une solution de 5 g de N-tert.butylacrylamide, dissous dans 10 cm³ de méthacrylate dodécylique de 130 °C. On brasse vigoureusement le mélange qui en résulte et la polymérisation commence bientôt. Les réactifs sont alors agités pendant une heure à 80 °C et

pendant trente minutes à 95 °C. On refroidit et filtre le latex. Après évaporation sous vide du monomère résiduel, on obtient un latex contenant 24 % en poids de polymère exempt de précipité. Le dosage de l'azote prouve que le polymère contient 39 % de N-tert.butylacrylamide.

Exemple 23. — Copolymère de styrène et de 4-acryloxystilbène.

On brasse un mélange de 59 g de 4-hydroxystilbène dans 200 ml de dioxane purifié et de 50 mg de dinitrobenzène comme inhibiteur de polymérisation pendant deux heures à 75 °C, en présence de 57 ml d'anhydride acrylique. On refroidit la solution claire obtenue et on la verse dans un litre d'eau distillée après quoi on neutralise avec un alcali. On filtre et sèche le précipité et ensuite on le recristallise à partir d'éthanol. Résultat : 48 g. Point de fusion : 122 °C.

Dans un flacon de réaction de 100 cm³ équipé d'un agitateur, d'un condenseur à reflux, d'un entonnoir de dosage d'un thermomètre et d'une arrivée d'azote, 40 cm³ d'eau et 10 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % du sel de sodium de tauride d'oléyl-méthyle sont chauffés à 80 °C pendant que la solution est lentement traversée par un courant d'azote.

Ensuite on ajoute successivement, tout en brassant vigoureusement le mélange, une solution de 50 mg de persulfate de potassium dans 3 cm³ d'eau et une solution de 1 g de 4-acryloxystilbène dans 10 cm³ de styrène. La polymérisation commence presque immédiatement. Après l'addition on brasse le latex formé pendant 75 minutes à 80 °C et pendant trente minutes à 95 °C puis on le refroidit et on le filtre. Un précipité d'approximativement 50 mg s'est formé. Après distillation du monomère résiduel, la concentration en polymère du latex est de 13 %. Le dosage de l'azote prouve que le copolymère contient 30 % de 4-acryloxystilbène combiné.

Exemple 24. — Copolymère d'acrylate d'éthoxyéthyle et de 4-méthacrylamidostilbène.

A une solution de 25 g de 4-aminostilbène dans 50 cm³ de dioxane purifié préparé par chauffage à 65 °C pendant que l'on brasse, on ajoute goutte par goutte 12,2 g de pyridine (comme accepteur de HCl) et 17,95 g de chlorure d'acide méthacrylique.

La réaction est exothermique. Après cette phase exothermique on agite le mélange pendant une heure à 65 °C. Le produit cristallise. On refroidit ensuite le mélange et on le verse dans 500 ml de 1N acide chlorhydrique. On lave le précipité avec de l'eau, on le sèche et on le recristallise à partir d'éthanol.

Rendement : 75 %. Point de fusion : 181 °C.
Dosage de l'azote : calculé : 5,33 %.

Trouvé : 5,22 %.

On introduit dans un flacon de réaction équipé d'un agitateur, d'un condenseur et d'une arrivée

d'azote, 16 cm³ d'eau et 16 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % du sel de sodium de tauride d'oléyl-méthyle à une température de 80 °C pendant qu'on rince la solution avec de l'azote. Pendant que l'on brasse vigoureusement la solution, on ajoute une solution de 1 g de 4-méthacrylamido-stilbène (préparé comme décrit ci-dessus) dans 19 g d'acrylate de 2-éthoxyéthyle dans laquelle elle est dissoute par chauffage à 120-130 °C. Ensuite on ajoute une solution de 40 mg de persulfate de potassium dans 5 cm³ d'eau. On brasse le latex pendant 45 minutes à 80 °C et pendant une heure à 95 °C et on le libère de monomère résiduel. On refroidit et filtre le mélange. Aucun précipité n'a été trouvé. La concentration de latex est de 37 %. Le dosage de l'azote prouve que le copolymère contient 7,4 % en poids de 4-méthacrylamido-stilbène combiné.

Exemple 25. — Copolymère d'acrylate d'éthyle et de 7-acryloxy-coumarine.

On ajoute goutte par goutte une solution de 5 g d'hydroxyde de sodium dans 100 cm³ de méthanol à une solution de 20,34 g de 7-coumarinol dans 300 cm³ de méthanol anhydre. La solution qui en résulte est épaissie par évaporation et le sel de sodium de 7-coumarinol obtenu est séché. On disperse ensuite une quantité de 23,4 g de ce sel de sodium dans 150 cm³ d'acétone sèche et on ajoute goutte par goutte à la température ambiante une solution de 25,1 g de chlorure d'acide acrylique dans 20 cm³ d'acétone. La réaction est exothermique. On brasse le mélange pendant deux heures à la température ambiante et on sépare le chlorure de sodium par filtrage. Le produit résultant est lavé avec de l'acétone.

La solution monomère dans l'acétone est concentrée par évaporation sous vide et versée dans un litre d'eau dans laquelle on a dissous 10 g de carbonate de sodium. Le précipité qui se forme est séparé par filtrage et lavé avec de l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage soit libre d'alcali.

Rendement : 72 %.

Point de fusion : 125-126 °C.

On chauffe à 85 °C un mélange de 70 cm³ d'eau et de 18 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % du sel de sodium de tauride d'oléyl-méthyle dans un flacon. A ce mélange on ajoute une solution de 90 mg de persulfate de potassium dans 3 cm³ d'eau. Pendant qu'on brasse le mélange vigoureusement on y ajoute en cinq minutes une solution de 3 g de 7-acryloxy-coumarine dans 15 cm³ d'acrylate d'éthyle chauffée à 60 °C pour faciliter la dissolution du monomère. Après avoir brassé le mélange pendant une heure à 85 °C, on y ajoute 45 mg de persulfate de potassium dans 5 cm³ d'eau et on brasse le nouveau mélange pendant deux heures et demie à 85 °C.

Pendant le filtrage un faible précipité est séparé.

On obtient 85 cm³ de latex dont la concentration en polymère est de 12,5 %.

Exemple 26. — Copolymère d'acrylate d'éthyle et de 7-acryloxy-coumarine.

Dans un flacon à trois cols équipé d'un agitateur, d'un condensateur, d'une arrivée d'azote et d'un entonnoir de dosage et d'un thermomètre, on introduit successivement :

25 cm³ d'eau;

6 cm³ du sel de sodium de tauride d'oléyl-méthyle;

1,5 g de 7-acryloxy-coumarine, et

6 g d'acrylate d'éthyle, distillé sous azote.

On brasse le mélange pendant quinze minutes à la température ambiante pendant qu'on rince à l'azote. Ensuite on chauffe rapidement à 80 °C et on ajoute 37,5 mg de sel de sodium de 4,4'-azo-bis (acide 4-cyano-valérique) sous forme d'une solution aqueuse à 5 %. On brasse le mélange obtenu pendant une heure à 80 °C et ensuite pendant trente minutes à 90 °C. On libère maintenant le latex obtenu de tout monomère volatil résiduel en le brassant à 90 °C pendant qu'on conduit de l'azote à travers le latex et qu'on enlève le condensateur.

Après refroidissement et filtrage on obtient 35 cm³ de latex de pH de 3,9 et d'une concentration de 18,5 %. L'analyse montre que le copolymère contient 216 parties en poids de 7-acryloxy-coumarine pour 100 parties en poids d'acrylate d'éthyle.

Exemple 27. — Copolymère d'acrylate d'éthyle et de N-vinylcarbazole.

On introduit dans un flacon 64 cm³ d'eau distillée bouillie sous azote, 16 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % du sel de sodium de tauride d'oléyl-méthyle et 15 g de N-vinyl-carbazole (point de fusion : 62 °C). On brasse ce mélange à la température ambiante dans une atmosphère d'azote. Après avoir brassé le mélange pendant cinq minutes on ajoute 5 g d'acrylate d'éthyle distillé. Pendant qu'on agite le mélange réactionnel, on élève la température à 50 °C. Ensuite on ajoute une solution de 200 mg de persulfate de potassium dans 55 cm³ d'eau et une solution de 77 mg de bisulfite de sodium dans 2 cm³ d'eau. Après trois minutes de brassage une polymérisation légèrement exothermique se manifeste et la température s'élève à 55 °C. On brasse le mélange pendant deux heures et demie à 50 °C. On obtient un latex facilement filtrable qui laisse après filtrage de 1 à 1,1 g de résidu sur le filtre. Résultat : 110 cm³ de latex d'une concentration de 18 %. Le dosage de l'azote prouve que le copolymère contient 73,3 % en poids de N-vinyl-carbazole.

Exemple 28. — Copolymère d'acrylate d'éthyle et de carbamate de N-vinyl-tert. butyl.

On dépose dans un flacon 32 cm³ d'eau distillée, bouillie sous azote, 8 cm³ d'une solution aqueuse à

10 % du sel de sodium de tauride d'oléyl-méthyle et 5 g de carbamate de N-vinyl-tert.butyle purifié par sublimation à 67 °C. On brasse pendant dix minutes à la température ambiante pendant qu'on fait barboter de l'azote dans le mélange.

Ensuite on ajoute 5 g d'acrylate d'éthyle distillé et on chauffe le mélange à 40 °C. Puis on ajoute une solution de 100 mg de persulfate de potassium dans 3 cm³ d'eau ainsi qu'une solution de 38,5 mg de bisulfate de sodium dans 2 cm³ d'eau. On brasse le mélange pendant vingt-quatre heures à 40 °C. On obtient un latex facilement filtrable laissant sur le filtre environ 100 mg de précipité après filtrage. Résultat : 63 cm³ de latex à une concentration de 16,5 %. Le dosage de l'azote montre que le copolymère contient 47,5 % en poids de carbamate de N-vinyl-tert.butyle.

Exemple 29. — Copolymère d'acrylate d'éthyle et de 4-méthacrylamido-azobenzène.

A une solution de 4 g de 4-aminobenzène recristallisé (point de fusion : 127 °C) dans 75 cm³ de dioxane purifié préparés à 60 °C on ajoute une solution de 2,4 g de pyridine anhydre (accepteur de HCl) et de 2,3 g de chlorure d'acide méthacrylique qui vient d'être distillé dans 10 cm³ de dioxane. On agite la solution obtenue pendant 90 minutes à 60 °C après quoi le produit commence à se déposer.

Le mélange est ensuite refroidi et versé dans 500 cm³ de 1N acide chlorhydrique. On lave le produit précipité avec de l'eau jusqu'à ce qu'il soit libre de chlore après quoi on le sèche.

Résultat : 4,1 g. Point de fusion : 156 °C.

Le dosage de l'azote est :

Calculé : 15,85 %.

Trouvé : 15,25 %.

On chauffe à 80 °C un mélange de 40 cm³ d'eau et de 10 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % du sel de sodium de tauride d'oléyl-méthyle sous atmosphère d'azote. En brassant le mélange on ajoute successivement une solution de 50 mg de persulfate de potassium dans 3 cm³ d'eau et une solution de 1 g de 4-méthacrylamido-azobenzène dans 10 cm³ d'acrylate d'éthyle légèrement chauffé pour faciliter la dissolution.

La polymérisation progresse lentement. Après une heure on élève la température à 90 °C et on ajoute une solution de 25 mg de persulfate de potassium dans 3 cm³ d'eau. On agite le latex pendant deux heures à 90° - 95 °C après quoi on le concentre sous une pression réduite jusqu'à 25 % en poids du contenu de matière solide. Le dosage de l'azote prouve que le polymère contient 15 % en poids de 4-méthacrylamido-azobenzène combiné.

Exemple 30. — Pour comparer les propriétés du copulant chromogène de latex primaire préparé selon l'exemple 15 avec les copulants chromo-

gènes connus, on mélange en brassant 25 cm³ de latex primaire à 10 % de l'exemple 15 avec 25 cm³ de gélatine aqueuse à 10 % à 45 °C. Le mélange obtenu est couché sur une plaque de verre de telle façon qu'on obtienne une couche d'un poids de 40 g par m². Une autre partie du latex primaire est séchée par congélation après quoi on disperse 250 mg de polymère sec obtenu par évaporation du liquide à partir du latex dans 8 cm³ d'eau en ajoutant une quantité équivalente d'alcali. On ajoute cette solution trouble à 25 cm³ d'une solution aqueuse à 10 % de gélatine de 45 °C pendant qu'on brasse vigoureusement. La gélatine est ensuite immédiatement portée à son pH normal d'approximativement 6,5 au moyen d'un acide acétique de sorte que le polymère reste en dispersion dans la gélatine sous la forme de petites granules. Ce mélange gélatineux est couché à l'épaisseur définie ci-dessus.

Lorsqu'on compare les deux couches on trouve que la brillance de la couche contenant le copulant chromogène de latex primaire est beaucoup plus élevée que celle de la couche contenant le polymère qu'on a dispersé par la suite, bien que ce dernier polymère ait été utilisé dans une concentration dix fois plus petite. Par exemple un texte imprimé est illisible à travers une plaque en verre sur laquelle est disposée une couche de gélatine contenant le deuxième copulant chromogène dispersé lorsqu'on la tient à quelques centimètres au-dessus du texte. Le texte imprimé est au contraire très lisible avec une plaque de verre sur laquelle le copulant chromogène de latex primaire est déposé.

Après le développement chromogène la couche contenant le copulant chromogène de latex primaire est colorée de façon régulière et intensive. La couche mouillée comprenant la dispersion secondaire est colorée d'une façon plus faible et moins homogène.

Exemple 31. — On ajoute 72 cm³ du latex primaire d'un copolymère d'acrylate de butyle et de N-(1-phényl-5-oxo-pyrazoline-3-yl)-méthacrylamide obtenu selon le procédé de l'exemple 6 à 300 g d'une émulsion au chlorobromure d'argent (95 % de chlorure et 5 % de bromure) contenant 60 g de gélatine et 0,11 mole d'halogénure d'argent par kg d'émulsion, laquelle émulsion a été sensibilisée avec 10 mg d'un agent ortho-sensibilisateur connu. Après l'addition de constituants connus dans les techniques photographiques tels que les durcisseurs, les stabilisateurs, les mouillants, etc., à l'émulsion obtenue et après adaptation de la viscosité de la solution à déposer par l'addition d'eau, on applique une couche contenant 30 g d'émulsion photosensible et 7,2 cm³ de latex par m² à un support de papier baryté.

Le matériel qui en résulte est exposé à travers un coin argenté et développé suivant la série d'opérations courantes pour le papier en couleurs, c'est-à-

dire cinq minutes de développement chromogène, six minutes de fixation, six minutes de blanchissage, quinze minutes de rinçage, deux à trois minutes de durcissement et de glaçage. De cette façon on obtient un coin de couleur magenta ayant une bonne gradation et une bonne densité maximale.

Exemple 32. — A 200 g d'une émulsion au iodo-bromure d'argent (1,5 % de iodure) contenant 65 g de gélatine et 0,33 mole d'halogénure d'argent par kg d'émulsion on ajoute 39 cm³ de latex primaire du copolymère d'acrylate n-butyle et de N-[m-(anilino-carbonyl-acétyl)-phényl]-acrylamide obtenu selon le procédé décrit dans l'exemple 17. A l'émulsion qui en résulte on ajoute les constituants courants connus dans la technique photographique tels que les durcisseurs, les stabilisateurs, les mouillants, etc.

L'émulsion est diluée avec de l'eau pour obtenir la viscosité d'émulsion requise et finalement elle est appliquée à un support de papier baryté de façon à obtenir 20 g d'émulsion photosensible et 3,9 cm³ de latex par m².

Le procédé est exécuté, comme décrit dans l'exemple 31. L'image obtenue est jaune, d'une bonne gradation et densité maximale.

Exemple 33. — A 0,5 kg d'une émulsion à l'halogénure d'argent sensible au bleu contenant 42,5 g de gélatine et 0,16 mole de bromodiure d'argent (1,9 mole de iodure) par kg d'émulsion on ajoute 250 cm³ d'un latex à 20 % de copolymère d'acrylate de n-butyle et de N-[m-(anilino-carbonyl-acétyl)-phényl]-acrylamide préparé comme dans l'exemple 17. Après addition de durcisseurs, de stabilisateurs et de mouillants utilisés habituellement, on dilue l'émulsion avec de l'eau distillée jusqu'à 1 kg. On applique ensuite l'émulsion ayant un pH de 6,1 à un support de triacétate de cellulose après quoi on la sèche.

Une couche couvrante de gélatine ayant une épaisseur de 10 μ est disposée sur cette couche d'émulsion.

Après séchage on expose le matériel photosensible obtenu à une lumière bleue et on le développe dans un bain de la composition suivante :

Chlorhydrate de N,N-diéthyl-phénylènediamine.....	2,75 g
Sulfate de sodium (anhydre).....	4 g
Carbonate de sodium (anhydre)...	50 g
Bromure de potassium.....	0,65 g
Chlorhydrate d'hydroxylamine....	3 g
Hexamétaphosphate de sodium....	2 g
Eau q.s.p.....	1 000 cm ³
	(pH = 10,6)

Le matériel coloré développé est rincé pendant trente secondes et ensuite fixé dans un bain acide de la composition suivante :

Thiosulfate de sodium (anhydre) ..	100 g
Sulfite de sodium (anhydre)	20 g
Bisulfite de sodium (anhydre)	15 g
Eau q.s.p.	1000 cm ³

Le matériel fixé est maintenant rincé pendant dix minutes et blanchi dans un bain de la composition suivante :

Sel de sodium-fer (III) d'acide éthylène-diamine-tétraacétique	37,5 g
Sel de sodium d'acide éthylènediamine-tétraacétique	12,5 g
Thiosulfate d'ammonium (anhydre) ..	110 g
Thiocyanate d'ammonium (anhydre) ..	5 g
Sulfite de sodium (anhydre)	10 g
Eau q.s.p.	1 000 cm ³

Finalement on rince le matériel blanchi pendant cinq minutes après quoi il est stabilisé dans un bain ayant la composition suivante :

Mélange équimoléculaire d'acétate de sodium et d'acide acétique	3 g
Acétate de sodium	12 g
Solution aqueuse à 40 % de formaldéhyde	240 cc
Eau q.s.p.	1 000 cm ³

On sèche le matériel.

On obtient une bande jaune très claire. La courbe d'absorption du colorant obtenu est représentée dans la figure 1. Le maximum de la courbe se trouve à 435 nm. L'examen microscopique de la coupe transversale de la couche de l'émulsion développée et de la couche couvrante de gélatine prouve que la dernière est restée incolore. Par conséquent la non diffusibilité du copulant chromogène du latex utilisé s'est avérée excellente.

Exemple 34. — A 0,5 kg d'une émulsion à l'halogénure d'argent sensibilisée au vert et contenant 42,5 g de gélatine et 0,16 mole de bromiodure d'argent (1,9 mole % de iodure) par kg d'émulsion on ajoute 300 cm³ d'un latex à 20,7 % du copolymère d'acrylate de n-butyle et de N-(1-phényl-5-oxo-pyrazoline-3-yl)-méthacrylamide préparé comme décrit dans l'exemple 6.

Après addition des durcisseurs, stabilisants et mouillants normalement utilisés, l'émulsion est diluée avec de l'eau distillée jusqu'à 1 kg. On applique ensuite l'émulsion de pH de 5,9 à un support de triacétate de cellulose après quoi on la sèche. Une couche couvrante de gélatine d'une épaisseur de 10 μ est déposée sur cette couche d'émulsion. Après séchage ou expose le matériel photosensible obtenu à une lumière verte, on le développe et on procède ensuite comme il a été décrit dans l'exemple précédent. On obtient une bande magenta très claire.

La courbe d'absorption du colorant obtenu est

représentée dans la figure 2. Le maximum de la courbe se trouve à 530 nm.

L'examen microscopique de la coupe transversale de la couche d'émulsion développée et de la couche couvrante de gélatine prouve que cette dernière couche est restée incolore. Par conséquent la non-diffusibilité du copulant chromogène de latex utilisé est excellente.

Exemple 35. — A 0,5 kg d'une émulsion à l'halogénure d'argent sensibilisée au rouge et contenant 42,5 g de gélatine et 0,16 mole de bromiodure d'argent (1,9 mole % de iodure) par kg d'émulsion on ajoute 250 cm³ d'un latex à 15 % du copolymère d'acrylate de n-butyle et de N-[β -(1-hydroxy-2-naphtoylamino)-éthyl]-acrylamide préparé comme dans l'exemple 20.

Après l'addition des durcisseurs couramment utilisés, l'émulsion est diluée avec de l'eau distillée jusqu'à 1 kg. L'émulsion ayant un pH de 5,6 est alors appliquée à un support de triacétate de cellulose et séchée.

Une couche couvrante de gélatine d'une épaisseur de 10 μ est déposée sur cette couche d'émulsion.

Après séchage, on expose le matériel photosensible à la lumière rouge, on le développe et on procède ensuite comme décrit dans l'exemple précédent.

On obtient une bande cyan très claire. La courbe d'absorption du colorant est représentée dans la figure 3. Le maximum de la courbe se trouve à 665 nm. L'examen microscopique de la coupe transversale de la couche d'émulsion développée et de la couche couvrante de gélatine prouve que la dernière couche est restée incolore. Par conséquent la non-diffusibilité du copulant chromogène de latex utilisé est excellente.

RÉSUMÉ

1. Procédé de polymérisation en émulsion d'un monomère solide insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique, susceptible d'être polymérisé par addition de radicaux libres, le point de fusion étant supérieur à la température de polymérisation, comprenant les opérations suivantes :

a. La dispersion dudit monomère solide insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique et d'un solvant pour ce monomère dans de l'eau contenant des émulsifiants connus, ledit solvant étant choisi dans le groupe constitué par :

(i) Des solvants organiques qui sont substantiellement inertes par rapport audit monomère insoluble dans l'eau à insaturation éthylénique et ayant un point de fusion élevé et qui ne gênent pas sa polymérisation par addition de radicaux libres de ce monomère,

(ii) Des monomères liquides insolubles dans l'eau et à insaturation éthylénique qui peuvent être copolymérisés avec ledit monomère solide à insaturation éthylénique, et

(iii) Des mélanges de (i) et de (ii);

b. L'addition d'un initiateur de polymérisation connu à la dispersion liquide obtenu pendant l'opération a, et

c. L'agitation dans des conditions de polymérisation par addition de radicaux libres jusqu'à ce que la polymérisation se soit produite.

2. Procédé de polymérisation en émulsion d'un monomère solide insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique selon le paragraphe 1, dans lequel ledit monomère solide insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique comprend un groupe chromophore.

3. Procédé de polymérisation en émulsion d'un monomère solide insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique selon le paragraphe 1, dans lequel le monomère solide insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique comprend un groupe copulant chromogène.

4. Procédé de polymérisation en émulsion d'un monomère solide insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique selon le paragraphe 1, dans lequel le monomère solide insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique comprend un groupe d'absorption de l'ultraviolet.

5. Procédé de polymérisation en émulsion d'un monomère solide insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique selon le paragraphe 1, dans lequel le monomère solide insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique comprend un groupe fluorescent.

6. Procédé de polymérisation en émulsion d'un monomère solide insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique selon un des paragraphes précédents, dans lequel ledit monomère solide insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique est dissous dans un solvant organique substantiellement inerte en ce qui concerne la réaction avec ledit monomère à insaturation éthylénique ayant un point de fusion élevé, lequel solvant organique est choisi dans le groupe comprenant les alcanols inférieurs ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les cétones, les hydrocarbures chlorés, les hydrocarbures aromatiques, les éthers cycliques et les esters aliphatiques, la solution obtenue étant ensuite dispersée dans de l'eau contenant des émulsifiants connus.

7. Procédé de polymérisation en émulsion d'un monomère solide insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique selon le paragraphe 6, dans lequel la concentration dudit monomère solide insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique dans ledit solvant organique est maintenue entre 0,5 et 20 %, de préférence entre 5 et 10 % selon le poids du solvant organique présent.

8. Procédé de polymérisation en émulsion d'un monomère solide insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique selon un des paragraphes 1 à 5, dans lequel ledit monomère solide insoluble dans

l'eau et à insaturation éthylénique est dissous dans un monomère liquide insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique qui est copolymérisable avec ledit monomère solide insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique et lequel est choisi dans le groupe comprenant les composés aromatiques de vinyle, les acrylates d'alcoyle, les méthacrylates d'alcoyle et les esters de vinyle, la solution obtenue étant ensuite dispersée dans de l'eau contenant des émulsifiants connus.

9. Procédé de polymérisation en émulsion d'un monomère solide insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique selon le paragraphe 8, dans lequel la concentration dudit monomère solide insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique dans ledit solvant liquide copolymérisable insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique est maintenue entre 0,5 et 50 %, de préférence entre 10 et 30 % selon le poids du solvant liquide insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique présent.

10. Procédé de polymérisation en émulsion d'un monomère solide insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique selon un des paragraphes 1 à 5, dans lequel le monomère solide insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique ainsi qu'un solvant organique sont dispersés dans de l'eau contenant des émulsifiants connus, ledit solvant organique étant substantiellement inerte en ce qui concerne la réaction avec ledit monomère solide à insaturation éthylénique, ledit solvant organique étant choisi dans le groupe comprenant les alcanols inférieurs ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les cétones, les hydrocarbures chlorés, les hydrocarbures aromatiques, les éthers cycliques et les esters aliphatiques.

11. Procédé de polymérisation en émulsion d'un monomère solide insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique selon le paragraphe 10, dans lequel la concentration dudit monomère solide insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique par rapport audit solvant organique est maintenue entre 0,5 et 50 %, de préférence entre 5 et 30 % selon le poids du solvant organique présent.

12. Procédé de polymérisation en émulsion d'un monomère solide insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique selon un des paragraphes 1 à 5, dans lequel ledit monomère solide insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique ainsi qu'un monomère liquide insoluble dans l'eau à insaturation éthylénique sont dispersés dans de l'eau contenant des émulsifiants connus, ledit monomère liquide insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique étant copolymérisable avec ledit monomère solide insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique tandis qu'il est choisi dans le groupe comprenant les composés aromatiques de vinyle, les acrylates d'alcoyle, les méthacrylates d'alcoyle et les esters de vinyle.

13. Procédé de polymérisation en émulsion d'un monomère solide insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique selon le paragraphe 12, dans lequel la concentration dudit monomère solide insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique par rapport au solvant liquide copolymérisable insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique est maintenue entre 0,5 et 50 %, de préférence entre 5 et 30 % selon le poids dudit solvant liquide polymérisable insoluble dans l'eau et à insaturation éthylénique présent.

14. Polymères et copolymères de monomères solides insolubles dans l'eau et à insaturation éthylénique obtenus par polymérisation en émulsion conformément aux procédés suivant un des paragraphes 1 à 13.

15. Latex primaires de polymères et de copolymères préparés conformément à un procédé selon un des paragraphes 1 à 14 ou substantiellement selon un des exemples décrits.

16. Procédé pour rendre un composé organique non migrant dans une couche photographique contenant de la gélatine, caractérisé en ce que ce composé organique est constitué par un polymère en émul-

sion qu'on a ajouté comme latex primaire à la solution aqueuse de gélatine.

17. Procédé pour rendre un composé organique non migrant dans une couche photographique contenant de la gélatine, caractérisé en ce qu'un polymère en émulsion d'un copulant chromogène photographique est ajouté comme latex primaire à la solution aqueuse de gélatine.

18. Émulsion photographique au gélantino-halogénure d'argent susceptible de produire une image colorant après exposition et développement avec un développeur comprenant au moins un composé copulant chromogène polymère pouvant entrer en réaction avec le développeur pendant le développement photographique, ledit composé copulant chromogène polymère étant ajouté à l'émulsion au gélantino-halogénure d'argent sous la forme d'une dispersion polymère primaire.

Société dite :

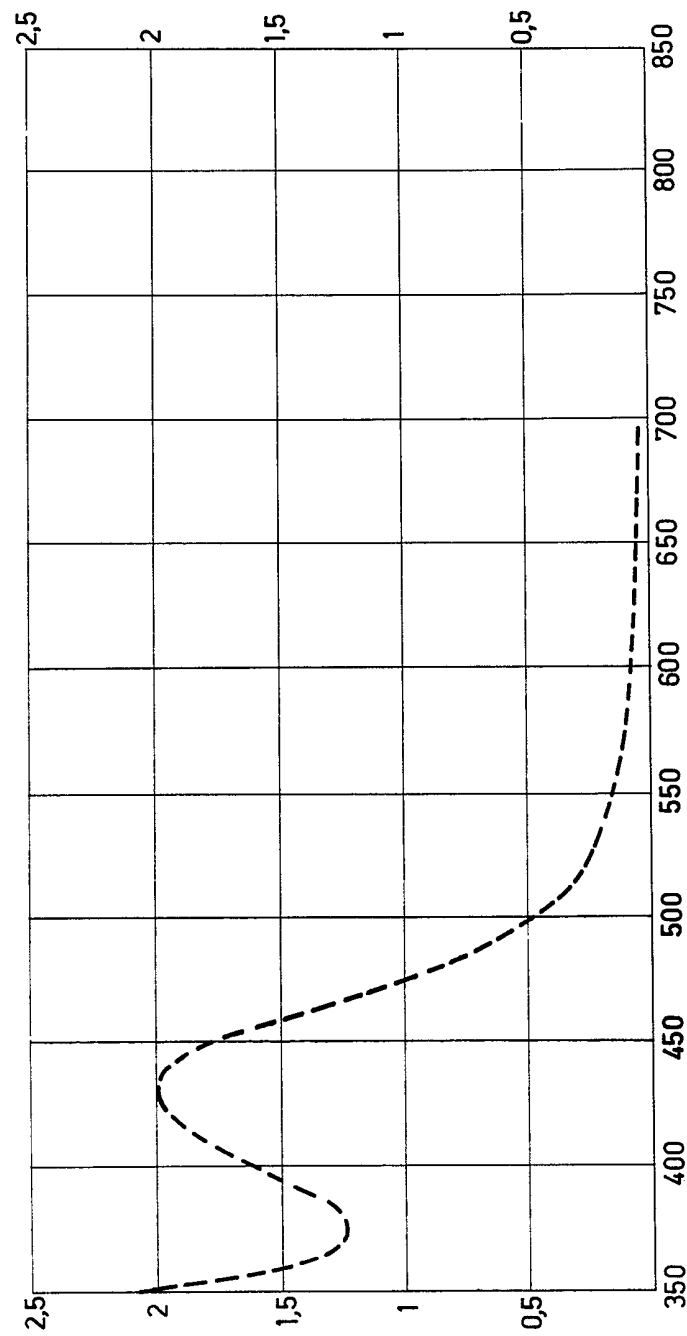
GEVAERT PHOTO PRODUCTEN N. V.

Par procuration :

Cabinet GENDRE & FRANSEN

Gevaert Photo-Producten N.V.

FIG.1



Gevaert Photo-Producten N.V.

FIG.2

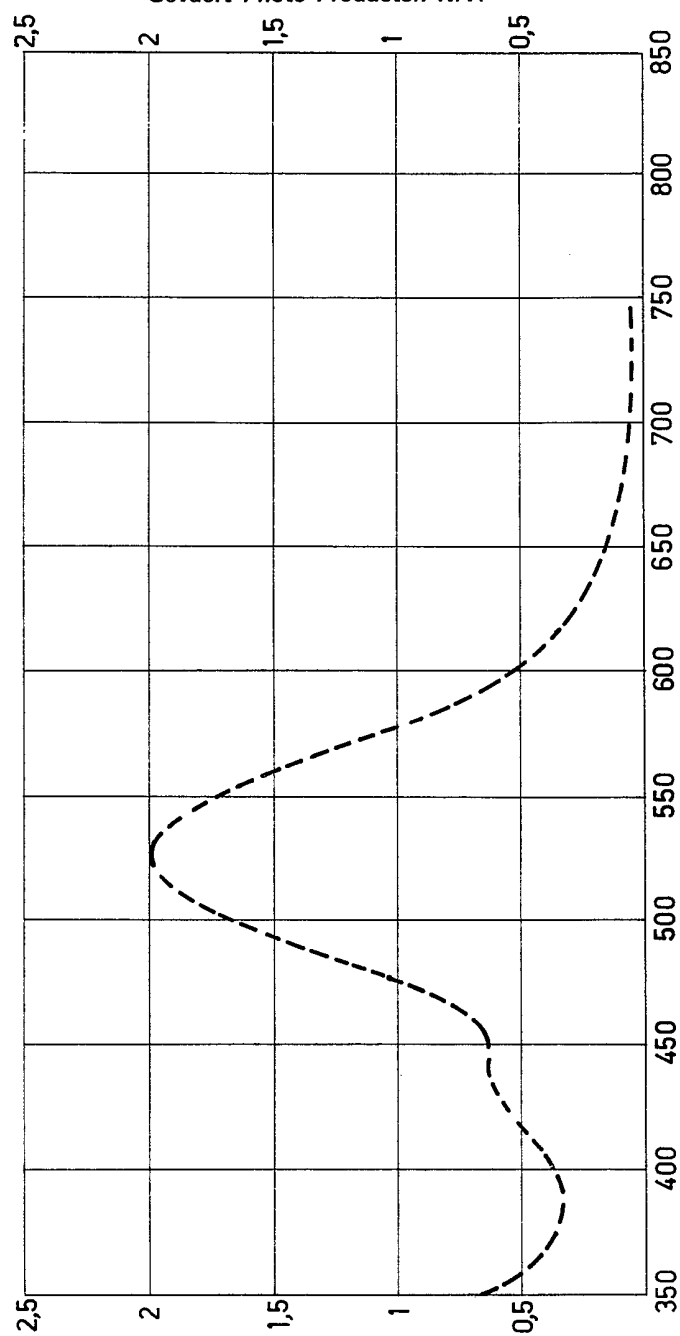


FIG.3

