

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 81 16150

⑤4 Elément et pellicule photographiques comportant une couche L-négative qui possède des liaisons transversales temporaires.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.³). G 03 C 5/54.

⑫② Date de dépôt..... 24 août 1981.

⑫③ ⑫① Priorité revendiquée : *EUA, 25 août 1980, n° 181 062.*

④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 8 du 26-2-1982.

⑦1 Déposant : Société dite : POLAROID CORPORATION, résidant aux EUA.

⑦2 Invention de : William Thomas McLeish et Ehud Shchori.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Bureau D. A. Casalonga et office Josse et Petit,
8, av. Percier, 75008 Paris.

"Elément et pellicule photographiques comportant une couche L-négative qui possède des liaisons transversales temporaires."

5 Les procédés photographiques de diffusion par transfert
sont bien connus dans l'art. Ces procédés ont en commun la ca-
ractéristique que l'image finale est due à la formation d'une
répartition selon une image d'une matière donnant une image
et la diffusion par transfert de ladite répartition sur une
couche recevant l'image. En général, on obtient une image de
10 diffusion par transfert d'abord en exposant à une radiation
actinique un élément photosensible, ou un composant négatif
d'une pellicule, qui comprend au moins une couche d'halogénure
d'argent photosensible pour former une image développable.
Ensuite, cette image est développée en appliquant un fluide
15 alcalin aqueux de traitement pour former une répartition selon
une image d'une matière soluble et diffusible donnant un co-
lorant d'image, et en transférant cette répartition selon une
image par diffusion sur une couche superposée recevant l'ima-
ge, ou bien sur un composant positif de la pellicule pour y
20 fournir une image de transfert.

Les composants négatif et positif d'un système photogra-
phique pour diffusion par transfert peuvent être des éléments
séparés qui sont assemblés pendant le traitement, puis qui
sont soit maintenus ensemble sous forme de cliché final soit
25 séparés après la formation de l'image; ou bien ils peuvent
ensemble constituer une seule structure, une pellicule inté-
grée, dans laquelle les composants négatifs et positifs sont
physiquement maintenus ensemble avant l'exposition à la lu-
mière et après la formation de l'image.

30 Les matières donnant des colorants d'image qui peuvent
être utilisés dans un procédé photographique de diffusion par
transfert peuvent être généralement caractérisés comme étant
initialement solubles ou diffusibles dans la composition de
traitement, mais rendues sélectivement non diffusibles dans
35 un modèle selon une image par suite du développement, ou bien
elles peuvent être caractérisées comme étant initialement
insolubles ou non diffusibles dans la composition de traite-
ment mais rendues sélectivement diffusibles dans un modèle
selon une image par suite du développement. Ces matières peu-

vent contenir des colorants complets ou des produits intermédiaires chromogènes, par exemple des coupleurs colorés.

Une classe particulièrement utile de matières donnant des colorants d'image pour le procédé de diffusion par transfert
5 sont les révélateurs chromogènes. Ces composés contiennent dans la même molécule à la fois le système chromophore d'un colorant et également un groupe adapté pour développer l'halogénure d'argent photographique exposé. Bien que les principes mentionnés soient adaptables facilement à d'autres procédés de diffusion par transfert, afin de simplifier la présentation dans la présente demande, un procédé photographique de diffusion par transfert préféré utilisant des matières donnant des colorants d'image, qui sont des révélateurs chromogènes,
10 a été choisi pour être traité davantage en détail ci-dessous.

15 Les images polychromes dans un système pour diffusion par transfert peuvent être obtenues en arrangeant un élément photosensible ayant au moins deux couches d'halogénure d'argent sélectivement sensibilisées pour différentes régions du spectre. Un tel système est indiqué par exemple dans le brevet US N° 2 983 606. Pour réaliser une photographie par procédé soustractif en couleurs, il est associé à chaque couche d'halogénure d'argent un révélateur chromogène ayant pour caractère une absorption qui est sensiblement complémentaire en couleur à la couleur de la lumière enregistrée dans la couche
20 d'halogénure d'argent contiguë. L'arrangement de ce type le plus communément utilisé renferme trois unités monochromes, une couche d'halogénure d'argent sensible au bleu recouvrant un révélateur chromogène jaune, une couche d'halogénure d'argent sensible au vert recouvrant un révélateur chromogène magenta et une couche d'halogénure d'argent sensible au rouge recouvrant un révélateur chromogène cyan.
25
30

On traite un élément photosensible de ce genre exposé à la lumière en utilisant une composition alcaline aqueuse de traitement contenant un produit alcalin tel que l'hydroxyde
35 de potassium. La composition de traitement pénètre dans les couches de l'élément négatif et dissout les composés révélateurs chromogènes en ionisant les groupes révélateurs. Dans chaque couche d'halogénure d'argent, où l'halogénure d'argent a été exposé et développé, le révélateur chromogène devient

insoluble ou au moins sensiblement immobile. Dans les régions non exposées de l'halogénure d'argent, le révélateur chromogène rendu soluble diffuse à travers les couches superposées jusqu'à une couche recevant l'image pour former une image polychrome positive.

Les compositions de traitement utilisées dans les procédés de diffusion par transfert sont généralement fortement alcalines (c'est-à-dire pH supérieur à 12). Toutefois, une fois que le traitement a été effectué pendant une durée prédéterminée, il est souhaitable de neutraliser le produit alcalin de la composition de traitement. Par conséquent, une couche de neutralisation, typiquement un réactif à réaction acide non diffusible, est utilisée dans la pellicule pour abaisser le pH depuis un premier pH (élevé) de la composition de traitement jusqu'à un second pH (inférieur) prédéterminé.

Afin de s'assurer que la diminution du pH se produit au bout d'un temps prédéterminé suffisant, et non prématurément pour interférer avec le processus de développement, la couche de neutralisation est de préférence placée derrière une couche temporisant le réglage de la diffusion. De façon idéale, cette couche de temporisation doit être d'abord imperméable au produit alcalin puis, après une brève période prédéterminée, elle doit laisser le produit alcalin la pénétrer facilement pour que celui-ci soit épuisé par la couche de neutralisation et ainsi arrêter le processus de développement.

Comme le révèle par exemple le brevet U.S. N° 3 362 819, la couche d'acide de neutralisation peut comprendre un réactif polymère à réaction acide non diffusible apte à abaisser le pH depuis un premier pH (élevé) de la composition de traitement jusqu'à un second pH (inférieur) prédéterminé. Les réactifs à réaction acide sont de préférence des polymères qui contiennent des groupes acide, par exemple des groupes acide carboxylique et des groupes acide sulfonique qui sont capables de former des sels avec les métaux alcalins ou avec les bases organiques, ou bien des groupes susceptibles de donner des acides tels que les anhydrides ou les lactones. De préférence le polymère acide contient des groupes carboxyle libres. Comme exemples de couches neutralisantes utilisées, en plus

de celles révélées dans le brevet U.S. N° 3 362 819 mentionné ci-dessus, on peut citer celles décrites dans les brevets U.S. suivants Nos 3 362 819, 3 765 885, 3 819 371, 3 833 367 et 3 756 815.

5 La couche d'acide polymère de neutralisation peut être placée différemment dans une pellicule photographique pour diffusion par transfert. Dans une réalisation, la couche de neutralisation forme une partie d'un élément recevant l'image et est placée entre la feuille support et la couche colorable
10 recevant l'image. D'une autre façon, la couche d'acide polymère de neutralisation peut être placée dans l'élément négatif adjacent à la feuille support, séparant le support de la couche de révélateur chromogène la plus intérieure des couches photosensibles.

15 Suivant son emplacement spécifique dans la pellicule photographique, la couche de neutralisation est soumise à des variations des conditions pendant l'assemblage de la pellicule. Dans les arrangements où la couche de neutralisation est recouverte par des couches à base aqueuse, tels que l'arrangement décrit ci-dessus où la couche de neutralisation est
20 disposée dans l'élément négatif en association avec les couches photosensibles, on a observé que la présence de la couche de neutralisation a introduit des difficultés dans le séchage de la structure négative terminée. Le séchage incomplet du négatif est souvent mis en évidence par une intégrité
25 physique diminuée, un aspect dégradé et des propriétés photographiques diminuées dans la pellicule.

Maintenant, selon la présente invention, on prépare une couche d'acide polymère de neutralisation à partir d'une composition renfermant un agent de réticulation temporaire. Cet
30 agent de réticulation temporaire stabilise l'acide polymère à un point tel que cet acide est sensiblement inaltéré par l'association aqueuse pendant la fabrication de la pellicule et, à son tour, n'interfère pas avec les opérations de séchage. En outre, l'effet de réticulation semble accélérer
35 la vitesse de durcissement de la matière polymère de manière à réduire les monomères résiduels ainsi que d'autres produits susceptibles d'être extraits par l'eau dans la couche polymère résultante.

On suppose que la nature hydrophile de la couche d'acide polymère de neutralisation entraînent une absorption d'eau par cette couche de polymère, ou un gonflement de celle-ci, pendant l'enduction quand cette couche est placée dans une pellicule en un arrangement associé avec des couches à base d'eau telles que dans l'élément négatif. Par conséquent, dans un arrangement de ce genre, le gonflement de la couche de neutralisation sert à retenir l'humidité et interfère avec le séchage normal de la structure négative terminée. Les conditions de séchage efficaces pour provoquer le séchage désiré de la couche de neutralisation gonflée peuvent avoir une influence contraire sur le fonctionnement propre des couches d'émulsion photosensibles ou d'autres couches dans une pellicule photographique.

La modification de la couche de neutralisation pour la rendre hydrophobe tendrait à diminuer le problème du séchage décrit. Toutefois, l'hydrophobie altérerait sérieusement l'aptitude de l'acide polymère à fonctionner comme couche de neutralisation pendant le traitement de la pellicule. Le gonflement de la couche d'acide polymère fait intégralement partie de l'opération de neutralisation dans laquelle la composition alcaline de traitement est épuisée une fois le développement terminé, afin d'arrêter le procédé.

La présente invention résout ce problème en introduisant des liaisons transversales temporaires dans la structure à acide polymère. Cette réticulation provoque la résistance au gonflement à partir de l'association avec des couches aqueuses pendant la fabrication de la pellicule. De plus, la réticulation offre l'avantage de servir à diminuer la migration des produits éphémères résiduels dans la structure polymère. Ces produits éphémères ou mobiles peuvent affecter d'une façon adverse le procédé de diffusion par transvert à cause de leur caractère migrateur et, par conséquent, on souhaite éviter leur présence.

Toutefois, les liaisons transversales temporaires sont hydrolysées dans des conditions alcalines. Par conséquent, en présence de la composition alcaline de traitement, les

liaisons transversale de la couche d'acide polymère sont rompues. En rompant les liaisons transversales, la fonction de neutralisation de la couche n'est pas entravée. Le gonflement paraît faciliter l'absorption du produit alcalin et d'autres produits mobiles, par la couche d'acide polymère. L'uniformité du gonflement permet, par manque de liaisons transversales permanente d'éviter l'entrelacement, ou réticulation, phénomène qui apparaît sous forme d'un effet en surface, gauchissement irrégulier, dans les couches d'acide polymère réticulées en permanence.

Dans les produits photographiques pour diffusion par transfert, contenant une matière acide polymère de neutralisation pour régler le pH désiré, il est courant d'appliquer cette matière sur une feuille support appropriée avec l'acide polymère dans un solvant aqueux ou organique, et de sécher la couche résultante pour éliminer le solvant et fournir la couche d'acide polymère désirée. Selon la compatibilité avec la composition acide polymère particulière et le choix du plan d'application, tout agent réticulant approprié peut être utilisé dans la préparation de la couche d'acide polymère. Les liaisons transversales doivent être résistantes à l'hydrolyse non-alcaline, mais se couper rapidement dans des conditions alcalines qui se produisent pendant le traitement de la pellicule.

Récemment, l'utilisation de la réaction de polymérisation induite par radiations a pris de plus en plus d'intérêt, et est de plus en plus répandue. L'augmentation de l'intérêt dans l'utilisation de systèmes à faisceaux d'électrons et de systèmes ultra-violets, par exemple comme moyens d'induction des réactions de polymérisation désirées, a largement été le résultat de la possibilité de réduire la consommation d'énergie et de la disponibilité et de l'efficacité accrues des appareils et des systèmes fournissant des radiations. En outre, l'utilisation d'une polymérisation induite par radiations, peut offrir les avantages d'une vitesse de production améliorée et d'une économie de fonctionnement relativement aux coûts liés aux techniques classiques d'élimination et de récupération de solvants.

La couche d'acide polymère de neutralisation préférée

selon la présente invention est préparée en polymérisant par radiations une composition polymérisable par radiations comprenant une quantité efficace d'un composé organométallique, qui forme des liaisons transversales temporaires dans la couche d'acide polymère afin de diminuer les produits éphémères résiduels et de provoquer la résistance à l'interaction avec l'eau pendant l'assemblage de la pellicule, mais ces liaisons s'hydrolysent sensiblement dans les conditions de traitement pour permettre le gonflement de la couche d'acide polymère en présence de la composition alcaline de traitement.

Les composés organométalliques peuvent comprendre des matières telles que des composés d'aluminium, de calcium, de zinc, de silicium, d'étain et d'autres composés de métaux amphotères et de transition comprenant les oxydes, les hydroxydes et les carboxylates, et les oxydes, les hydroxydes et les carboxylates, métalliques alkyliques et polyalkyliques mixtes. Les composés organométalliques préférés sont les composés d'organo-étain qui comprennent des matières telles que le diacétate de dibutylétain, l'octoate stanneux, l'oxalate stanneux, l'oxyde de dioctylétain, l'oxyde de diphénylétain, l'oxyde de dibutylétain, le dihydroxyde de butyl-chloro-étain, l'acide butylstannoïque, le diacétate de dialkylétain, le dilaurate de dialkylétain et produits analogues.

Des agents réticulants particulièrement préférés sont l'oxyde de dibutylétain, l'oxyde de dioctylétain et l'acide butylstannoïque.

L'utilisation de la couche d'acide polymère polymérisé par radiations préférée est donnée plus en détail à titre illustratif, les couches acide polymère de neutralisation sont formées en polymérisant par radiations une composition polymérisable par radiations comprenant un acide ou un anhydride éthyléniquement insaturé. Ces acides comprennent typiquement des acides carboxyliques et des acides sulfoniques éthyléniquement insaturés tels que : acide acrylique, acide méthacrylique, acide 3-chloro-2-méthylacrylique, acide 3-buténoïque, acide 4-penténoïque, acide 2-hexénoïque, succinate d'éthylèneglycol acrylique, phtalate d'éthylèneglycol acrylique, acide acrylamidoglycolique, acide 2-acrylamido-2-

méthylpropanesulfonique, N-acryloyl-2-méthylalanine, et leurs anhydrides et mélanges correspondants. Généralement, un comonomère est utilisé dans la composition afin de lui donner des propriétés favorables. Ces comonomères comprennent un acrylamide mono-N-substitué et un ester acrylique ou méthacrylique. La préparation de ces couches d'acide polymère de neutralisation polymérisé par radiations est décrite plus en détail dans les demandes de brevet US de la demanderesse portant les numéros de série 42 902 et 42 903 déposées ensemble le 29 mai 1979 aux U.S.A.

La composition polymérisable par radiations préférée est un mélange d'acide acrylique et d'un comonomère choisi parmi le diacétone-acrylamide, le tertio-octylacrylamide ou leurs mélanges. Le mélange d'acide acrylique et de comonomères est utilisé généralement dans un rapport molaire compris entre environ 0,5:1 et environ 15:1.

L'agent réticulant est utilisé en une quantité suffisante pour assurer une réticulation efficace dans la matière acide polymère, par exemple suffisante pour obtenir le degré désiré de résistance au gonflement et/ou la diminution des résidus. L'expérience a montré qu'une quantité d'agent réticulant dans la composition polymérisable par radiations comprise entre environ 5 et environ 25 % en poids donne des résultats favorables; environ 5 à environ 10 % sont préférés.

La couche de polymère à réaction acide liée à la matière support sur laquelle elle est polymérisée peut être formée en appliquant la composition polymérisable par radiations, sur la matière support et en effectuant sa polymérisation en soumettant le support et le revêtement à une forme appropriée d'irradiation polymérisante. La nature du support utilisé dépendra de l'application particulière envisagée pour le support résultant portant la couche de polymère à réaction acide. Typiquement la matière support comprend un support sur lequel la composition polymérisable par radiations peut être appliquée d'une façon appropriée pour la polymérisation et est constituée par du verre, du papier, des matières supports métalliques et polymères dérivées de produits d'origine naturelle ou de type synthétique. Ainsi, le papier, l'aluminium; les esters méthyliques et éthyliques d'acide polyméthacrylique;

les polymères de chlorure de vinyle; l'acétate de polyvinyle; les polyamides, tels que le "Nylon", les polyesters tels que le téréphtalate d'éthylèneglycol, ou les dérivés cellulosiques tels que l'acétate, le triacétate, le nitrate, le propionate, le butyrate, l'acétopropionate ou l'acétobutyrate, de cellulose, peuvent être utilisés. On peut voir que selon l'application désirée de la matière support portant la couche de polymère à réaction acide, la nature de la matière support, sous forme d'un support transparent; translucide ou opaque, fait l'objet d'un choix. Il faut noter que dans le cas des applications photographiques ou on désire voir une image photographique à travers le support portant la couche de polymère à réaction acide, une matière support transparente est utilisée. Une matière support préférée est une bande ou une feuille transparente sur laquelle la composition polymérisable par radiations peut être convenablement appliquée et polymérisée à condition que l'élément transparent soit approprié pour cette application.

La matière support peut être, si on le désire, soumise à un stade de prétraitement avant l'application et la polymérisation de la composition polymérisable par radiations. Ce stade de prétraitement peut être utilisé pour faciliter l'adhérence entre la couche polymère et la matière support et peut comprendre, par exemple, un traitement par décharges corona tel qu'il est connu dans l'art. Les couches de polymère de chlorure de vinylidène, de gélatine, d'alcool polyvinylique ou de produits analogues peuvent être utilisées comme sous-couches sur lesquelles la couche de polymère à réaction acide est formée. Cependant, il n'est pas nécessaire de faire ce prétraitement ni d'utiliser des sous-couches, et la composition polymérisable par radiations peut être appliquée sur la matière support sans ce prétraitement ni ces sous-couches, en formant la couche de polymère désirée par polymérisation in situ comme décrit dans la présente demande.

La composition polymérisable par radiations peut être appliquée sur la matière support, sur laquelle elle est polymérisée et liée, selon une quelconque des nombreuses façons. Par exemple, la composition peut être appliquée sur la matière

support par enduction au rouleau, enduction par gravure, enduction par extrusion, enduction à la racle, enduction à la racle à air, enduction par rideau liquide ou procédés analogues. Un moyen préféré pour appliquer la composition polymérisable par radiations sur la matière support implique l'avance d'une bande ou d'une feuille continues, de la matière support à travers une zone d'enduction, dans laquelle la composition polymérisable par radiations est appliquée d'une façon uniforme et continue en utilisant une quelconque des techniques d'enduction mentionnées ci-dessus. La viscosité de la composition polymérisable par radiations appliquée sur la matière support varie suivant les composants monomères particuliers de cette composition et de leurs proportions relatives. En général, la composition est appliquée sur la matière support sous la forme d'une couche relativement mince et la conformation relative de la couche appliquée est maintenue au fur et à mesure que le substrat portant la couche progresse vers le stade de la polymérisation ou du durcissement.

La quantité de composition polymérisable par radiations appliquée sur la matière support varie avec la composition particulière utilisée, la quantité désirée de fonctionnalité à réaction acide, la technique d'enduction utilisée, les conditions utilisées pour la polymérisation ou le durcissement de cette composition, particulièrement avec la dose de radiations et l'usage ou l'application particulière envisagée pour la matière support portant le polymère. Normalement, les couches de polymère à réaction acide montrent de bonnes propriétés d'adhérence et de faibles quantités de composants extractibles par l'eau peuvent être obtenues convenablement en appliquant sur une matière support appropriée, en vue de la polymérisation ultérieure par radiations, une couche mince de la composition polymérisable par radiations. Selon une réalisation préférée de la présente invention, une couche de la composition polymérisable par radiations est appliquée sur une matière support appropriée en une quantité suffisante pour donner la fonctionnalité à réaction acide désirée, généralement d'environ 108 à environ 269 meq/m² et de préférence d'environ 151 à environ 215 meq/m², comme pouvoir neutralisant; (meq = milliéquivalent).

La composition polymérisable par radiations peut être polymérisée ou durcie sur une couche solide à réaction acide en ayant recours à l'une quelconque des nombreuses techniques connues pour effectuer la polymérisation ou le durcissement par radiations des compositions polymérisables ou durcissables par radiations. Les appareils et les procédés pour effectuer cette polymérisation ou ce durcissement sont bien connus et comprennent par exemple l'utilisation de radiation actinique telles que les rayons ultraviolets d'intensité appropriée, et les rayons ionisants à haute énergie tels que les rayons X, les rayons gamma, les rayons bêta et les électrons accélérés. Typiquement, la radiation utilisée doit avoir une intensité suffisante pour pénétrer sensiblement la couche déposée de la composition polymérisable par radiations et la dose utilisée doit être suffisante pour effectuer la polymérisation de la composition polymérisable par radiations en une couche de polymère solide ou non collant. La quantité de radiation utilisée varie, toutefois, avec l'épaisseur du revêtement et la vitesse avec laquelle le substrat revêtu progresse à travers la zone d'irradiation. Typiquement, une dose d'environ 1 à environ 10 mégarads et plus généralement d'environ 2 à environ 6 mégarads est utilisée. Un seul passage ou des passages multiples peuvent être utilisé(s) pour effectuer la polymérisation de la composition polymérisable par radiations.

La polymérisation de la composition polymérisable par radiations en utilisant une radiation ionisante peut être effectuée en soumettant la composition sur un substrat approprié pour l'irradiation comme le résultat du bombardement d'une cible métallique, telle que du tungstène, avec des électrons de haute énergie conférée par des accélérateurs de potentiel supérieur à 0,1 million électrons-volts (mev.). Typiquement, un faisceau d'électrons sera fourni sous forme d'un faisceau d'électrons issu d'un point unique ou sous la forme d'un rideau provenant d'une source d'électrons à filament métallique. Des exemples de sources disponibles dans le commerce d'irradiation électromagnétique ionisante comprennent un équipement tel qu'un accélérateur à onde progressive type "ARCO, Model Mark I", fonctionnant de 3 à 10 millions électrons-volts tels que fournis par High Voltage Engineering Corp. Burlington

Massachusetts; et d'autres accélérateurs décrits dans le brevet US N° 2 763 609 et dans le brevet britannique n° 762 953.

5 Bien que l'utilisation d'irradiation électromagnétique ionisante sous la forme d'un faisceau d'ions constitue une pratique préférée de l'invention, il est envisagé qu'une radiation ionisante qui comprend une radiation de particules ionisantes peut aussi être utilisée. Le terme "radiation de particules ionisantes" est utilisé ici pour désigner l'émission d'électrons ou de particules nucléaires fortement accélérées telles que les protons, les neutrons, les particules alpha, les deutérons, les particules bêta ou leurs analogues, dirigés de façon telle, que la particule pénètre dans la masse à irradier. Des particules chargées peuvent être accélérées à l'aide de gradients de potentiel par des dispositifs
10 tels que des accélérateurs avec des chambres de séjour, des générateurs "Van der Graaff", des bétatrons, des synchrotrons, des cyclotrons, ou dispositifs similaires. La radiation neutronique peut être obtenue en bombardant un métal léger choisi tel que le béryllium avec des particules positives de grande énergie. La radiation de particules peut aussi être obtenue en utilisant une pile atomique, des isotopes radioactifs ou d'autres matériaux radioactifs naturels ou synthétiques.
15

25 La polymérisation de la composition polymérisable par radiations peut être effectuée en présence d'une atmosphère inerte afin de diminuer les effets inhibiteurs de l'oxygène. Par conséquent, le mélange copolymérisable peut être appliqué dans une zone d'enduction qui est presque privée d'oxygène en utilisant un flux ou une purge de gaz inerte par exemple une
30 purge d'azote. D'une façon similaire, la réaction de polymérisation peut être effectuée en irradiant le mélange copolymérisable dans une atmosphère inerte et la couche polymérisée pour progresser dans une atmosphère inerte jusqu'à ce que la température du support contenant le polymère avoisine la température ordinaire. Des additifs du type fixateur de l'oxygène,
35 par exemple du triphénylphosphine, peuvent aussi être utilisés et peuvent être convenablement utilisés dans la composi-

tion polymérisable de comonomères comme un moyen de diminuer les effets retardateurs ou inhibiteurs de polymérisation, de l'oxygène.

5 D'autres additifs, par exemple des photo-initiateurs tels que décrits ci-dessus, des stabilisants aux UV, des agents opacifiants, des plastifiants, des tensio-actifs, ou produits similaires peuvent aussi être utilisés pour leur action connue dans les compositions polymérisables par radiations, utilisées dans la présente invention. Les polymères préformés 10 peuvent être utilisés pour faciliter l'aptitude au dépôt en couche, pour donner de l'hydrophobie ou propriétés analogues. Les matières polymères appropriées pouvant être ajoutées à la composition copolymérisable comprennent les dérivés cellulosiques tels que l'acétobutyrate de cellulose ou l'éthylcellulose. 15

La présente invention peut être mieux comprise en se référant aux figures ci-jointes.

La figure 1 est une vue partielle coupée, schématique, agrandie, d'un article de l'invention comprenant une feuille support, sur laquelle est liée une couche d'acide polymère 20 momentanément réticulée de la présente invention.

La figure 2 est une vue partielle, schématique, agrandie, d'une pellicule photographique pour diffusion par transfert, préférée.

25 La figure 3 est une vue partielle, schématique, agrandie, d'une autre disposition pour une pellicule photographique pour diffusion par transfert.

En se référant à la figure 1, on voit un article revêtu 50 de la présente invention comprenant une matière support 4 portant un dépôt d'une couche d'acide polymère de neutralisation 5 renfermant des liaisons transversales temporaires comme défini dans la présente invention. La matière support 4 peut être constituée par une quelconque des matières supports décrites ci-dessus. Selon l'application particulière envisagée pour l'article contenant la couche de polymère, le support 30 4 peut être opaque, translucide ou transparent. Une application préférée de l'article 50 est dans la fabrication de pellicules pour diffusion par transfert des types montrés sur 35

les figures 2 et 3 décrits en détail plus loin. On préfère pour de telles applications que le support 4 soit une matière support en feuille transparente et stable en dimensions du type téréphtalate de polyéthylèneglycol ou produit similaire. L'article 50 est montré sur la figure 1 comprenant une couche de temporisation 6. Une telle couche est facultative, et la nature et la fonction de cette couche dans le traitement de diffusion par transfert sont connues et décrites en détail plus loin.

En se référant à la figure 2, l'élément 40 représente un composant de pellicule photosensible, ou négatif, comprenant une couche support 7, une couche d'acide polymère 8 de neutralisation, une couche 10 de temporisation, une couche 12 de révélateur chromogène cyan, une couche d'émulsion d'halogénure d'argent 14 sensible au rouge, une couche intermédiaire 16 régulatrice de la diffusion, une couche 18 de révélateur chromogène magenta, une couche d'émulsion d'halogénure d'argent 20 sensible au vert, une seconde couche intermédiaire 22, une couche 24 de révélateur chromogène jaune, une couche d'émulsion d'halogénure d'argent 26 sensible au bleu et une surcouche protectrice 28.

Comme le montre la figure, l'élément 40 photosensible multicouches a été exposé d'une façon sélective à la radiation actinique et est représenté en relation de traitement avec un élément 42 récepteur d'image et une couche 30 de composition de traitement qui a été répartie entre l'élément négatif 40 et l'élément positif 42. L'élément 42 récepteur d'image peut être un composant séparé ou peut faire partie d'une pellicule à élément négatif intégré en permanence.

L'élément récepteur d'image ou élément positif 42 est montré comprenant un support 38 et une couche 32 réceptrice d'image.

Après exposition de l'élément négatif 40, la composition alcaline aqueuse 30 de traitement est appliquée pour amorcer le développement de l'image. Au fur et à mesure que le produit alcalin pénètre dans les différentes couches du négatif, il atteint et solubilise les révélateurs chromogènes dans les couches 24, 18 et 12. Quand ces révélateurs sont solubilisés,

ils peuvent se déplacer de leurs positions initiales. Toutefois, les couches intermédiaires 16 et 22 sont de préférence sélectivement perméables et au départ empêchent le passage des développeurs chromogènes, et diminuent leur mouvement de migration jusque dans leurs couches d'halogénure d'argent complémentaire, associées. Par conséquent, le révélateur chromogène jaune de la couche 24 agit avec l'halogénure d'argent sensible au bleu, exposé, de la couche 26, le révélateur chromogène magenta de la couche 18 n'agit qu'avec l'halogénure d'argent sensible au vert, exposé, de la couche 20 et le révélateur chromogène cyan de la couche 12 agit avec l'halogénure d'argent sensible au rouge, exposé, de la couche 14. Là où le développement se produit, le révélateur chromogène est immobilisé.

Les couches 14, 20 et 26 d'émulsion d'halogénure d'argent de l'élément photosensible comprennent de préférence un halogénure d'argent éventuellement sensibilisé par exemple, chlorure, bromure ou iodure, d'argent, ou des halogénures d'argent mixtes tels que le iodobromure ou le chloro-iodobromure d'argent, dispersé dans un liant colloïdal approprié tel que la gélatine. Ces couches peuvent avoir typiquement une épaisseur de 0,6 à 6 microns. Il faut noter que les couches d'argent peuvent contenir, et en fait généralement contiennent, d'autres adjuvants, par exemple des sensibilisateurs chimiques tels que ceux décrits dans les brevets US Nos 1 574 944, 1 623 499, 2 410 689, 2 597 951, 2 487 850, 2 518 698, 2 521 926, etc., ainsi que d'autres additifs réalisant des fonctions spécifiques désirées, par exemple des auxiliaires d'enduction, des durcisseurs, des agents augmentant la viscosité, des stabilisants, des agents de conservation, des composés absorbants d'ultraviolets et/ou des composés augmentant la vitesse. Bien que le liant préféré pour l'halogénure d'argent soit la gélatine, d'autres liants tels que albumine et caséine, zéine, résines telles que des dérivés de la cellulose, polyacrylamides, polymères de vinyle, etc., peuvent remplacer la gélatine en partie ou en totalité.

La sensibilisation optique des cristaux d'halogénure d'argent des émulsions peut être réalisée en mettant en contact la composition de l'émulsion avec une concentration efficace de

colorants sensibilisateurs optiques choisis pour donner la sensibilité à l'halogénure d'argent dans une des régions prédéterminées du spectre électromagnétique, par exemple rouge, vert et bleu; tous selon les procédés traditionnels de la technique comme décrit par exemple par Hamer, F.A. dans The Cyanine Dyes and Related Compounds.

Les révélateurs chromogènes respectifs peuvent être l'un quelconque de ceux mentionnés dans le brevet US N° 2 983 606 et dans de nombreux autres brevets US. Comme exemples de brevets US détaillant les révélateurs chromogènes "métallisés", spécifiques, préférés, on peut citer également les brevets US Nos 3 563 739 et 3 551 406 (colorant magenta), les brevets US N° 3 597 200 et 3 705 184 (colorant jaune) et le brevet US 3 482 972 (colorant cyan). Les révélateurs chromogènes sont dispersés de préférence dans un liant polymère perméable à la solution aqueuse alcaline, par exemple dans la gélatine ou dans un polymère filmogène synthétique tel que décrit dans un grand nombre de brevets antérieurs par exemple les brevets US nos 2 992 104, 3 043 692, 3 069 203, 3 061 428, 3 044 873, 3 069 264, etc.

Les matières des couches intermédiaires qui peuvent être utilisées comprennent des matières polymères perméables à la solution alcaline telles que gélatine et d'autres matières telles que celles décrites dans les brevets U.S. nos 3 421 892, 3 575 701, 3 615 422 et 3 625 685. Les couches intermédiaires peuvent contenir également des réactifs supplémentaires réalisant des fonctions spécifiques, par exemple divers ingrédients nécessaires pour le développement peuvent être contenus au départ dans ces couches au lieu d'être présents initialement dans la composition de traitement.

La surcouche protectrice 28 est de préférence une couche protectrice de gélatine ou une quelconque matière perméable aux produits alcalins. Si on le désire, elle peut contenir divers additifs ou bien elle peut même comprendre la matière régulatrice de la diffusion qui sert de barrière à une migration prématurée du révélateur chromogène vers la couche réceptrice d'image.

La composition liquide 30 de traitement introduite pour

réaliser le procédé polychrome de diffusion par transfert comprend au moins une solution aqueuse d'une matière alcaline, par exemple d'hydroxyde de sodium, d'hydroxyde de potassium et produits similaires, et possède de préférence un pH supérieur à 12, et comprend encore mieux un composé augmentant la viscosité constituant une matière filmogène du type qui, lorsque la composition est étalée et séchée, forme une pellicule relativement ferme et relativement stable. Les matières filmogènes préférées comprennent des polymères à haut poids moléculaire tels que des éthers polymères solubles dans l'eau qui sont inertes vis-à-vis de la solution alcaline, tels que par exemple une hydroxyéthylcellulose de sodium carboxyméthylcellulose. D'autres matières filmogènes ou agents épaississants dont l'aptitude à augmenter la viscosité n'est pas sensiblement affectée s'ils restent en solution pendant longtemps peuvent être également utilisés. La matière filmogène est de préférence contenue dans la composition de traitement en quantités appropriées telles, qu'elle communique à la composition une viscosité supérieure à 100 centipoises, à une température d'environ 24°C, et de préférence de l'ordre de 10 000 centipoises à 100 000 centipoises à cette température.

Un récipient frangible de description connue contient la composition de traitement nécessaire et est apte, après application de la pression, à libérer son contenu en vue du développement de la pellicule exposée, par exemple en répartissant la composition de traitement en une couche sensiblement uniforme entre une paire de couches prédéterminées. Comme le montre la figure, la composition de traitement est introduite sous forme d'une couche 30 entre la surcouche protectrice 28 de l'élément négatif et la couche réceptrice de l'image 32 de l'élément positif.

Le régulateur chromogène jaune n'est pas gêné dans sa migration en direction de la couche réceptrice d'image et se met à migrer immédiatement après solubilisation. Après un retard dû aux couches intermédiaires 16 et 22, les composés révélateurs chromogènes magenta et cyan solubilisés, dans les régions non exposées d'halogénure d'argent, sont également libres de traverser l'émulsion superposée et en traversant les autres couches arrivent dans la couche 32 réceptrice

d'image où ils sont capturés par un mordant polymère et y donnent ainsi une image de transfert positive en couleur.

5 Comme on l'a noté ci-dessus, après la formation de l'image l'élément 42 récepteur d'image peut être séparé de l'élément photosensible 40 ou bien il peut y rester intégré en permanence.

10 Les supports 7 et 38 pour les éléments respectifs peuvent être opaques ou transparents, si on le désire, et peuvent comprendre une quelconque des matières utilisées jusqu'ici pour ce but, par exemple les matières à base de papier, les polymères de téréphtalate d'éthylèneglycol, les polymères de chlorure de vinyle, l'acétate de polyvinyle, les polyamides, les polyméthacrylates de méthyle et d'éthyle, les dérivés cellulosiques tels que acétate, triacétate, nitrate, propionate, acétobutyrate ou butyro-acétate de cellulose, l'alcool polyvinylique réticulé, etc.

20 La couche 32 réceptrice d'image comprend généralement une matière colorable qui est perméable à la composition alcaline de traitement. La matière colorable peut comprendre l'alcool polyvinylique, ainsi qu'un polymère de polyvinylpyridine tel qu'un polymère de poly-4-vinylpyridine. De telles couches réceptrices d'image sont décrites encore dans le brevet US N° 3 148 061. Une matière pour couche réceptrice d'image, préférée, comprend un copolymère greffé de 4-vinylpyridine, de 25 chlorure de vinylbenzyl-triméthylammonium greffé sur l'hydroxyéthylcellulose. Ces copolymères greffés et leur utilisation comme couches réceptrices d'image sont décrits aussi dans les brevets US Nos 3 756 814 et 4 080 346.

30 La couche 8 d'acide polymère de neutralisation comprend la matière temporairement réticulée de la présente invention. La couche de neutralisation est adaptée pour diminuer le pH depuis un premier pH (élevé) de la composition de traitement jusqu'à un second pH (inférieur) prédéterminé.

35 Une couche 10 de temporisation régulatrice de la diffusion peut être, et de préférence est, disposée entre la couche d'acide polymère et la couche de révélateur chromogène la plus intérieure afin de régler la diminution du pH afin qu'elle ne soit pas prématurée et par conséquent n'interfère pas avec le

processus de développement, par exemple pour "temporiser" le réglage de la réduction du pH. De préférence, la couche polymère régulatrice de la diffusion de la présente invention est utilisée sous forme de cette couche de temporisation. D'autres couches d'espacement ou de temporisation appropriées pour ce but sont décrites particulièrement dans le brevet US N° 3 362 819 et dans d'autres brevets comprenant les brevets US Nos 3 419 389; 3 421 893, 3 433 633; 3 455 686; 3 575 701; 3 785 815 et 3 856 522.

Dans une autre réalisation montrée sur la figure 3, une couche 36 d'acide polymère de neutralisation peut être placée dans l'élément positif 42, adjacente à la couche support 38, séparant le support d'avec la couche 32 réceptrice d'image. De préférence, une couche 34 d'espacement ou de temporisation est placée entre la couche d'acide polymère et la couche réceptrice d'image pour empêcher une diminution prématurée du pH. La couche d'acide polymère dans l'élément positif peut servir soit comme couche de remplacement de la couche d'acide polymère, soit de supplément à cette couche dans l'élément négatif.

L'arrangement et l'ordre des couches individuelles des pellicules pour diffusion par transfert, décrites dans la présente demande, peuvent varier d'un très grand nombre de façons connues dans l'art, pourvu que les pellicules comprennent une couche d'acide polymère de neutralisation liée à un élément support ou en feuille approprié de ces pellicules. Pour plus de commodité, cependant, les descriptions plus spécifiques de l'invention développées ci-dessus se rapportent à l'utilisation de procédés en couleur de diffusion par transfert de révélateurs chromogènes et de pellicules pour diffusion par transfert du type généralement envisagé dans les brevets mentionnés précédemment. Ainsi, des détails se rapportant aux pellicules à négatif-positif intégrés du type décrit plus haut peuvent être trouvés dans les brevets, tels que les brevets US nos 3 415 644, 3 362 821 et 3 647 437.

Des pellicules à négatif-positif intégrés d'un autre type comme décrit par exemple dans le brevet US N° 3 594 165, comprennent un support transparent portant les couches photo-

sensibles appropriées et des matières donnant des colorants d'image associés, une couche opaque perméable, une couche perméable préformée et réfléchissant la lumière et un moyen pour répartir une composition de traitement entre la couche photosensible et une feuille de couverture ou d'étalement transparente portant une couche d'acide polymère de neutralisation comme décrit dans la présente invention. Les pellicules à négatif-positif intégrés de ce type comprennent une composition de traitement opaque qui est répartie après exposition à la lumière pour donner une seconde couche opaque qui peut empêcher une exposition supplémentaire de l'élément photosensible. Dans les pellicules de ce type l'exposition est faite à travers la feuille de couverture ou d'étalement transparente. L'image par transfert désirée est vue contre la couche contenant le pigment réfléchissant à travers l'élément support transparent.

Sans tenir compte de l'arrangement ou de l'ordre particulier des couches individuelles de la pellicule pour diffusion par transfert, la couche d'acide polymère de neutralisation de la présente invention ayant une structure momentanément réticulée, sert à donner la caractéristique de l'adaptation du revêtement sur elle des couches à base d'eau, telles que les couches de temporisation ou les couches d'émulsion à base d'eau. L'aptitude réduite au gonflement de la couche de neutralisation quand elle est associée avec des couches à base d'eau, pendant la fabrication des pellicules, facilite le séchage proprement dit et diminue les difficultés d'incompatibilité qui s'y rapportent.

Il doit être bien compris que, bien que l'invention ait été illustrée par l'utilisation d'une polymérisation in situ, par faisceaux d'électrons, l'invention est également applicable à l'utilisation de polymères préformés, l'agent réticulant hydrolysable par les alcalis étant ajouté pendant le stade de l'enduction.

La présente invention est illustrée par les exemples descriptifs et non limitatifs ci-après.

EXEMPLE 1

Une matière en feuille de polyester ayant une couche

d'acide polymère polymérisé par radiations momentanément réticulé, liée à cette feuille, est préparée de la façon suivante. Une série d'essais est conduite en utilisant des échantillons de support pelliculaire en polyester (téréphtalate d'éthylèneglycol) comportant des couches sous-jacentes de gélatine, de 0,10 mm, support sur lequel est appliquée à la main, en utilisant une tige pour enduction en fil enroulé, une couche d'une composition polymérisable par radiations renfermant un agent de réticulation temporaire selon la présente invention. La composition polymérisable par radiations comprend un mélange d'acide acrylique (AA), un second comonomère, le diacétone-acrylamide (DAA), et un composé d'organo-étain incorporé dans la composition copolymérisable comme agent de réticulation temporaire. Les rapports pondéraux des constituants de la composition sont indiqués dans le tableau A ci-après. Dans chaque cas, la quantité de la composition polymérisable par radiations appliquée sur la feuille support en polyester également donnée dans le tableau A en g/m^2 . Les échantillons revêtus sont soumis à une radiation polymérisante en les faisant passer sur une bande transporteuse au-dessous d'une source d'irradiation ionisante. Dans chaque essai, les échantillons de polyester revêtus sont soumis, après application de la composition polymérisable par radiations, à une atmosphère inerte d'azote afin de maintenir la quantité contrôlée d'oxygène inférieure à une concentration de 500 ppm. La radiation utilisée est un rideau d'irradiation ionisante provenant d'une source d'électrons à filament métallique, disponible dans le commerce sous forme du système "Electrocurtain" vendu par Energy Sciences, Inc. Woburn Massachusetts. Les faisceaux d'électrons provenant de la source à filament métallique traversent une fenêtre dans le cylindre de blindage et arrivent sur les échantillons revêtus progressant continuellement placés sur la bande transporteuse, effectuant ainsi la polymérisation du revêtement. Les doses, exprimées en mégarads, et la vitesse linéaire de la bande sont indiquées dans le tableau A.

Les matières en feuille résultantes supportant la couche liée d'acide polymère sont chacune évaluées pour leur teneur

en monomères résiduels (AA et DAA), leur teneur en acide soluble dans l'eau, et observées pour leurs caractéristiques de réticulation.

5 La présence de monomères résiduels AA et DAA dans chaque échantillon est déterminée en utilisant les techniques de chromatographie en phase gazeuse. Un échantillon ayant une surface déterminée est extrait avec du méthanol et l'extrait est injecté dans un chromatographe en phase gazeuse. Le pourcentage de monomères résiduels est calculé par intégration de la surface du pic de l'échantillon comparativement aux surfaces des pics correspondant à des étalons monomères connus. La quantité de monomère résiduel est reporté dans le tableau A sous forme de pourcentage dans l'échantillon calculé sur la quantité de monomère dans la composition de revêtement.

15 La teneur en acide soluble dans l'eau est déterminée en plaçant un bout d'échantillon de la matière en feuille revêtue dans un bécher contenant de l'eau distillée et en agitant pendant deux heures. La surface de chaque échantillon essayé est de $38,7 \text{ mm}^2$. La solution aqueuse résultante, contenant un quelconque acide dissous provenant du bout d'échantillon, est titré avec une solution d'hydroxyde de potassium titrée 0,1 N. La quantité de produit alcalin consommée par le titrage est exprimée en milliéquivalents. Comparative-

20 ment à la quantité de produit alcalin consommée avec la quantité d'acide présent dans la composition de comonomères à partir de laquelle l'échantillon est préparé, le pourcentage d'acide soluble dans l'eau dans l'échantillon peut être calculé. Ce résultat est reporté dans le tableau A.

25 L'entrelacement, ou réticulation, est déterminé en observant le revêtement de l'échantillon après exposition à la composition alcaline de traitement. Chaque échantillon à examiner est superposé en sandwich sur un élément transparent comprenant un support pelliculaire de triacétate de cellulose

35 comportant un revêtement de gélatine réticulée, avec une densité de recouvrement de $3\ 229 \text{ mg/m}^2$. Une composition alcaline aqueuse de traitement ayant un pH d'environ 14, et contenant

de l'hydroxyde de potassium, un agent épaississant la carboxyméthylhydroxyéthylcellulose et du benzotriazole, est étalée avec une épaisseur de 0,076 mm entre les éléments superposés décrits ci-dessus. On observe ensuite l'échantillon pendant environ 24 heures pour déceler une quelconque des caractéristiques de réticulation. La réticulation apparaît sous forme d'un modèle de gauchissement irrégulier sur la surface de l'échantillon. L'évaluation de la réticulation reportée dans le tableau A s'échelonne de 0 à 2 (0 = pas de réticulation, 1 = légère réticulation, 2 = réticulation). L'absence de réticulation est une indication nette que la couche d'acide polymère réticulée a été hydrolysée dans les conditions alcalines de la composition de traitement. Une réticulation permanente provoque un gonflement irrégulier dans les conditions de traitement qui entraînent les défauts superficiels dus à la réticulation.

TABLEAU A

Echan- tillon N°	Rapport pon- déral AA/DAA/agent réticulant	Recouvrement en (g/m ²)	Vitesse linéaire (m/min)	Dose (mégarads)	AA résiduel (%)	DAA rési- duel (%)	Acide soluble (%)	Réticulation
1 (témoin)	80/20/0	19,50	26,8	4,0	1,1	37,5	37,3	0
2	76/19/5 ¹	19,76	26,8	4,0	0,1	19,5	15,0	0
3	72/18/10 ¹	20,51	26,8	4,0	0,3	26,8	6,7	0
4	60/15/25 ¹	20,67	26,8	4,0	0,2	10,4	7,1	0
5	76/19/5 ²	21,96	26,8	4,0	-	-	20,6	0

24

NOTES DU TABLEAU A

- 1) Oxyde de dibutylétain, vendu dans le commerce sous la marque "FASCAT 4201" par M & T Chemicals, Inc.
- 2) Acrylate de calcium vendu dans le commerce par Polysciences, Inc.

EXEMPLE II

5 Une seconde série d'échantillons de la matière en feuille de polyester à laquelle est liée une couche d'acide polymère contenant des liaisons transversales temporaires est préparée en utilisant les matières, les procédés et les appareils décrits dans l'exemple I. Les résultats des évaluations de ces échantillons d'essai sont reportés dans le tableau B ci-dessous.

TABLEAU B

Echantillon N°	Rapport pondé- ral AA/DAA/ agent de ré- ticulation	Récouvrement (en g/m ²)	Vitesse linéaire (m/min)	Dose (mégarads)	AA rési- duel (%)	DAA rési- duel (%)	Acide soluble (%)	Réticulation
6 (Témoïn)	80/20/0	36,43	26,8	4,0	23,5	20,8	38,4	0
7	72/18/10 ¹	35,19	26,8	4,0	1,7	9,8	10,4	0
8	64/16/20 ¹	35,39	26,8	4,0	9,7	4,4	4,7	0
9	72/18/10 ³	34,67	26,8	4,0	13,8	15,2	18,3	0
10	72/18/10 ⁴	34,36	26,8	4,0	14,8	4,6	29,4	0
11	72/18/10 ⁵	32,73	26,8	4,0	5,8	1,4	4,8	0

26

NOTES DU TABLEAU B

- 1) Oxyde de dibutylétain vendu dans le commerce sous la marque "FASCAT 4201" par M & T Chemicals, Inc.
- 3) Diacétate de dibutylétain, vendu sous la marque "T-1" par M & T Chemicals, Inc.
- 4) Dilaurate de dibutylétain, vendu sous la marque "T-12" par M & T Chemicals, Inc.
- 5) Dihydroxyde de butylchloro-étain vendu sous la marque "FASCAT 4101" par M & T Chemicals, Inc.

EXEMPLE III

Des échantillons de matière en feuille polyester à laquelle est liée une couche d'acide polymère comprenant un copolymère d'acide acrylique temporairement réticulé sont
5 préparés en utilisant, les matières, les procédés et les appareils décrits ci-dessus dans l'exemple I. Toutefois, le tertio-octylacrylamide (TO) est utilisé comme comonomère dans certains échantillons à la place du DAA. L'agent réticulant utilisé est l'oxyde de dioctylétain (DOTO) vendu
10 sous la marque "T-813" par M & T Chemicals, Inc. Les résultats des évaluations de ces échantillons d'essai sont reportés dans le tableau C ci-après.

Le gonflement, absorption d'eau par bout d'échantillon, est d'abord déterminé en pesant une section mesurée (38,7
15 cm²) de l'échantillon à essayer puis en immergeant l'échantillon dans un béccher d'eau distillée pendant une minute. Après séchage de la surface du bout d'échantillon sous un courant d'azote pendant environ 30 secondes, l'échantillon est de nouveau pesé. Le gain de poids dû à l'eau absorbée par l'échan-
20 tillon exprimé en pourcentage pondéral calculé sur le poids initial du revêtement sec est reporté dans le tableau C. Ce gonflement simule le gonflement qui se produirait dans ces conditions pendant la fabrication de la pellicule.

TABLEAU C

Echantillon N°	Rapport pon- ral AA/comonomère/ DOJO	Recouvrement (en g/m ²)	Vitesse linéaire (m/min)	Dose (mégarads)	AA rési- duel (%)	Conono- mère ré- siduel (%)	Acide soluble (%)	Confluent dans l'eau %	Réticu- lation
12 (témoin)	70/30DAA/0	35,86	30,5	4	1,6	6,9	5,4	66	0
13	67,5/27,5DAA/5	32,63	30,5	4	1,5	6,4	3,6	42	0
14	60/25 DAA/15	32,65	30,5	4	0,8	5,5	2,0	1,3	0
15	52,5/22,5DAA/25	32,60	30,5	4	0	2,4	0,9	0,5	0
16 (témoin)	70/30TO/0	32,50	30,5	4	3,9	10,4	3,5	6	0
17	67,5/27,5TO/5	31,65	30,5	4	2,9	8,0	2,9	0,7	0
18	60/25TO/15	31,03	30,5	4	3,4	7,7	1,8	0,5	0
19	63/27TO/10	30,77	30,5	4	1,9	7,3	2,1	0,4	0

REVENDEICATIONS

- 1.- Elément adapté pour être utilisé dans une pellicule d'un procédé photographique de diffusion par transfert qui comprend un support en forme de feuille et une couche d'acide polymère de neutralisation liée audit support, caractérisé par le fait que la couche d'acide polymère de neutralisation est formée à partir d'une composition comprenant un agent de réticulation qui produit des liaisons transversales temporaires dans la couche polymère, liaisons qui favorisent la résistance à l'hydrolyse non alcaline dans les conditions d'assemblage de la pellicule, mais qui subissent une dégradation importante dans les conditions d'hydrolyse alcaline pendant le traitement de la pellicule.
- 2.- Elément selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ladite couche d'acide polymère de neutralisation est formée par polymérisation par radiations d'une composition polymérisable par radiations.
- 3.- Elément selon la revendication 2, caractérisé par le fait que ladite composition polymérisable par radiations contient un composé organométallique comme agent de réticulation.
- 4.- Elément selon la revendication 3, caractérisé par le fait que lesdits composés organométalliques sont des composés organo-étain.
- 5.- Elément selon la revendication 4, caractérisé par le fait que lesdits composés organo-étain sont choisis parmi les oxydes, les hydroxydes, les carboxylates, d'organo-étain, et des mélanges de ces produits.
- 6.- Elément selon la revendication 5, caractérisé par le fait que lesdits composés organo-étain sont choisis parmi l'oxyde de dibutylétain, l'oxyde de dioctylétain et l'acide butylstannoïque.
- 7.- Elément selon la revendication 2, caractérisé par le fait que ladite composition polymérisable par radiations comprend un acide ou un anhydride, carboxyliques, aliphatiques, éthyléniquement insaturés.
- 8.- Elément selon la revendication 7, caractérisé par le fait que l'acide carboxylique polymérisable par radiations est l'acide acrylique.

9.- Elément selon la revendication 8, caractérisé par le fait que ladite composition polymérisable par radiations comprend un mélange d'acide acrylique et d'un comonomère choisi parmi les acrylamides mono-N-substitués, les esters acryliques, les esters méthacryliques, et des mélanges de ces produits.

10.- Elément selon la revendication 9, caractérisé par le fait que ledit comonomère est choisi parmi le diacétone-acrylamide, et le tertio-octylacrylamide.

11.- Elément selon la revendication 10, caractérisé par le fait que la composition polymérisable par radiations comprend un composé organo-étain en une quantité allant d'environ 5 à environ 25 % en mole.

12.- Elément selon la revendication 11, caractérisé par le fait que la composition polymérisable par radiations comprend un composé organo-étain en une quantité allant d'environ 5 % à environ 10 % en mole.

13.- Elément selon la revendication 12, caractérisé par le fait que le composé organo-étain est choisi parmi les oxydes, les hydroxydes, les carboxylates, d'organo-étain, et des mélanges de ces produits.

14.- Elément selon la revendication 13, caractérisé par le fait que le composé organo-étain est choisi parmi l'oxyde de dibutylétain, l'oxyde de dioctylétain et l'acide butylstanoïque.

15.- Pellicule photographique pour la formation d'une image de diffusion par transfert comprenant au moins un support en forme de feuille; une couche réceptrice d'image; au moins une couche d'émulsion d'halogénure d'argent photosensible, chacune desdites émulsions d'halogénure d'argent ayant associée à elle une matière formant une image; et un moyen pour fournir une composition de traitement pour développer chacune desdites émulsions d'halogénure d'argent après exposition à la lumière et pour former une image de diffusion par transfert dans ladite couche réceptrice d'image; ainsi qu'une couche de neutralisation liée à au moins un desdits supports en forme de feuille et comprenant un acide polymère, caractérisée par le fait que la couche d'acide polymère de neutralisation est formée à partir d'une composition comprenant un agent

de réticulation qui produit des liaisons transversales temporaires dans la couche polymère, liaisons qui favorisent la résistance à l'hydrolyse non alcaline mais qui subissent une dégradation importante dans les conditions d'hydrolyse alcaline pendant le traitement de la pellicule.

5 16.- Pellicule selon la revendication 15, caractérisée par le fait que ladite couche d'acide polymère de neutralisation est formée par polymérisation par radiations d'une composition polymérisable par radiations.

10 17.- Pellicule selon la revendication 16, caractérisée par le fait que ladite composition polymérisable par radiations contient un composé organométallique comme agent de réticulation.

15 18.- Pellicule selon la revendication 17, caractérisée par le fait que lesdits composés organométalliques sont des composés organo-étain.

20 19.- Pellicule selon la revendication 18, caractérisée par le fait que lesdits composés organo-étain sont choisis parmi les oxydes, les hydroxydes, les carboxylates, d'organo-étain, et des mélanges de ces produits.

20.- Pellicule selon la revendication 19, caractérisée par le fait que lesdits composés organo-étain sont choisis parmi l'oxyde de dibutylétain, l'oxyde de dioctylétain et l'oxyde butylstannoïque.

25 21.- Pellicule selon la revendication 16, caractérisée par le fait que ladite composition polymérisable par radiations comprend un acide ou un anhydride carboxyliques, aliphatiques, éthyléniquement insaturés.

30 22.- Pellicule selon la revendication 21, caractérisée par le fait que l'acide carboxylique polymérisable par radiations est l'acide acrylique.

35 23.- Pellicule selon la revendication 22, caractérisée par le fait que ladite composition polymérisable par radiations comprend un mélange d'acide acrylique et d'un comonomère choisi parmi les acrylamides mono-N-substitués, les esters acryliques, les esters méthacryliques, et des mélanges de ces composés.

24.- Pellicule selon la revendication 23, caractérisée par le fait que ledit comonomère est choisi parmi le diacétone-acrylamide et le tertio-octylacrylamide.

5 25.- Pellicule selon la revendication 24, caractérisée par le fait que ladite composition polymérisable par radiations comprend un composé organo-étain en une quantité allant d'environ 5 % à environ 25 % en mole.

10 26.- Pellicule selon la revendication 25, caractérisée par le fait que ladite composition polymérisable par radiations comprend un composé organo-étain en une quantité allant d'environ 5 % à environ 10 % en mole.

15 27.- Pellicule selon la revendication 26, caractérisée par le fait que le composé organo-étain est choisi parmi les oxydes, les hydroxydes, les carboxylates, d'organo-étain, et des mélanges de ces composés.

28.- Pellicule selon la revendication 27, caractérisée par le fait que le composé organo-étain est choisi parmi l'oxyde de dibutylétain, l'oxyde de dioctylétain et l'acide butylstannoïque.

1/2

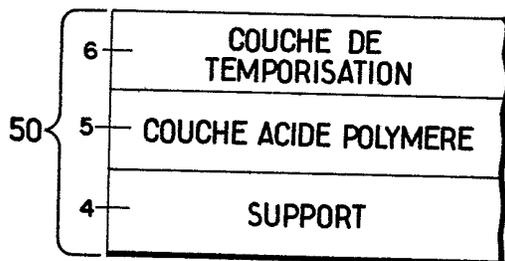


FIG. 1

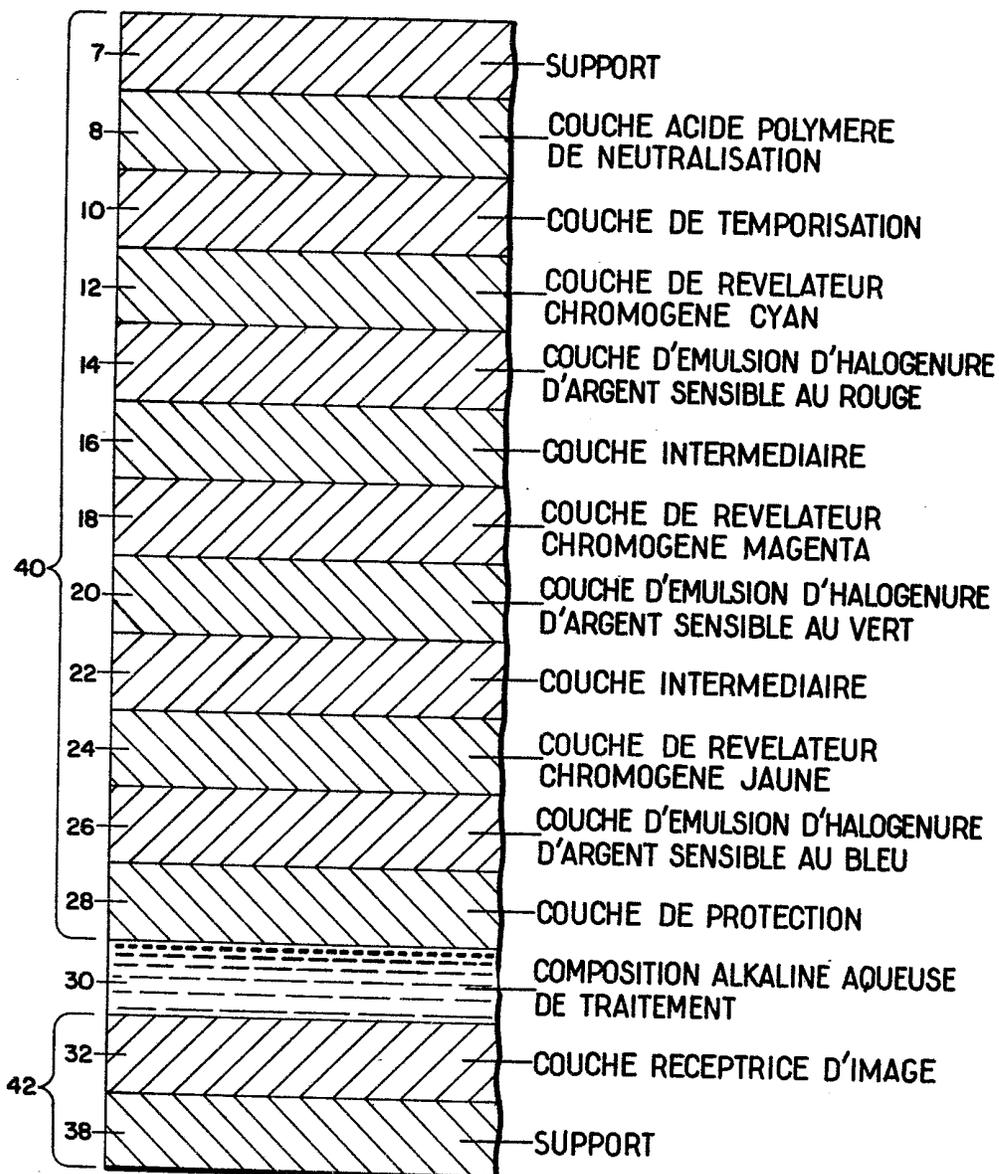


FIG. 2

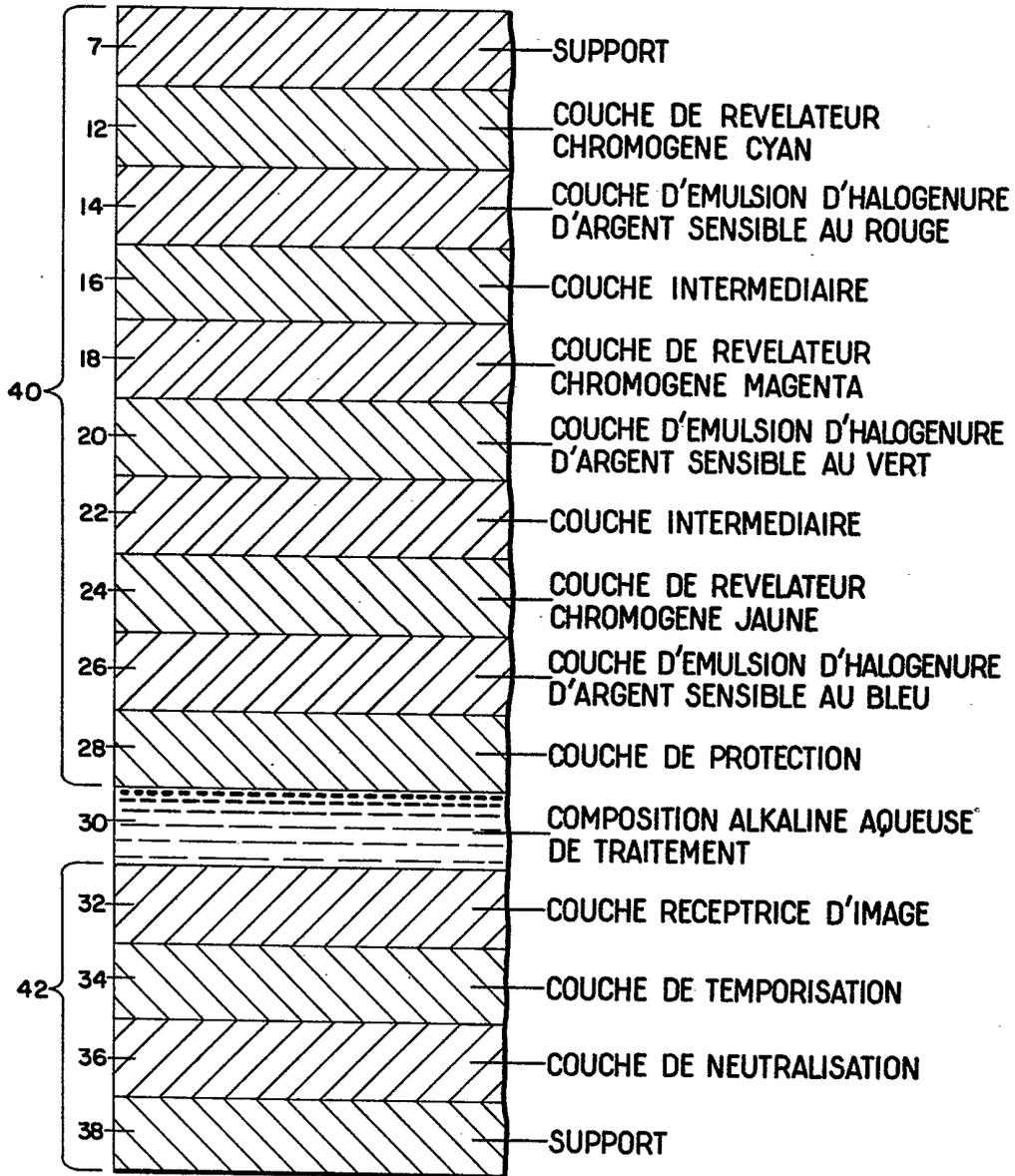


FIG. 3