Brevet N° 82004

du 18 décembre 1979

Titre délivré : 21 JAN. 1980

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

D. 5o.864

Monsieur le Ministre
de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Industrielle
LUXEMBOURG

18.6.80

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, (1)
WILMINGTON, Etat de Delaware, Etats-Unis d'Amerique,
représentée par Monsieur Jacques de Muyser agissant en (2)
qualité de mandataire

dépose ce dix-huit décembre 19oo soixante-dix-neuf (3)
à 15 heures, au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
"Article et élément photographique revêtus d'une couche (4)
antistatique permanente et leur préparation".

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
Frank Leonard SCHADT, III, 7 Rockford Road, Apt. F-22, (5)
WILMINGTON, Delaware 19806, Etats-Unis d'Amerique

2. la délégation de pouvoir, datée de WILMINGTON le 17 octobre 1979
3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires ;
4. // planches de dessin, en deux exemplaires ;
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
le 18 décembre 1979

revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
(6) Brevet déposée(s) en (7) aux Etats-Unis d'Amérique
le 2o décembre 1978 (No. 971,561) (8)

au nom de l'inventeur (9)

élit domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
35, bd. Royal (10)

sollicite la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 6 mois.

Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Industrielle à Luxembourg, en date du :

18 décembre 1979

à 15 heures

Pr. le Ministre
de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes,
p. d.

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il y a lieu représenté par ... agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

D. 5o.864

REVENDICATION DE LA PRIORITE

de la demande de brevet / du/ma/de/le/ d'/ut/il/it/e

En ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Du 2o décembre 1978

Mémoire Descriptif

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

au

Luxembourg

au nom de: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

pour: "Article et élément photographique revêtus d'une couche antistatique permanente et leur préparation".

La présente invention se rapporte au domaine des compositions antistatiques utilisables pour des matières polymères, et concerne, en particulier, des couches supérieures permanentes pour des éléments et pellicules photographiques.

En raison de leur constante diélectrique élevée, c'est une caractéristique courante de nombreux articles polymères d'accumuler des charges statiques quand on les déplace en contact avec des surfaces ayant aussi une haute constante diélectrique. Les pellicules, feuilles et rouleaux utilisés comme éléments et supports pour des applications photographiques doivent subir des mouvements relatifs accrus comme résultat de l'automatisation et des techniques de production à plus grande vitesse. Bien que la décharge statique ait été un problème permanent avec de telles structures isolantes, les problèmes associés aux pellicules photographiques sont amplifiés parce que des milieux enregistreurs très sensibles (par exemple des émulsions d'halogénure d'argent) sont appliqués sur les supports. En fait, les émulsions photographiques d'une très grande sensibilité sont capables de détecter la lumière produite par décharge statique qui n'est pas visible à l'oeil nu ou n'est pas facilement détectée par utilisation simple d'instruments. De plus, quand des pellicules sont utilisées dans des rouleaux ou bobines que l'on doit enrouler et dérouler mécaniquement et employées pour duplication, par exemple dans le cas de microfilms et de films d'enregistrement médicaux utilisés pour emmagasiner et ultérieurement reproduire l'information, de petites particules de saleté retenues sur la surface par attraction électrostatique seront grossies dans les agrandissements. Ainsi, comme des dommages en relation avec les charges statiques peuvent survenir après aussi bien qu'avant l'exposition et le développement de l'élément photosensible, il est souhaitable de prévoir une protection antistatique qui subsiste après ce traitement.

Plusieurs procédés sont connus pour protéger les matières photographiques contre les effets défavorables de l'électricité statique.

Des agents de matité ou des matières en particules, c'est-à-dire des perles ou des sphères, peuvent séparer physiquement la pellicule du rouleau ou de la plaque. Cette technique présente l'inconvénient de créer un trouble, et les matières en particules peuvent se détacher et poser des problèmes de poussière et de saleté, ce qui est inacceptable pour des applications requérant des pellicules de qualité supérieure.

Des matières hygroscopiques peuvent empêcher les charges d'électricité statique en remédiant aux conditions de faible humidité qui favorisent la charge en électricité statique, mais ont l'effet indésirable que les feuilles ou pellicules se collent les unes aux autres ou à d'autres matières.

Des polymères conducteurs de l'électricité peuvent être incorporés dans une couche pour fournir une protection contre l'électricité statique en empêchant par conductivité électrique l'accumulation d'une charge statique. Un problème courant avec de tels polymères est qu'ils ne résistent pas bien aux solutions de traitement photographique et que certains ne sont pas transparents quand ils sont appliqués en couche en mélange avec des liants classiques.

La présente invention concerne de nouvelles compositions et de nouveaux revêtements conduisant l'électricité, qui adhèrent au support et sont caractérisés en ce qu'ils résistent au traitement photographique après l'exposition tout en étant transparents.

C'est un but de la présente invention de fournir une couche antistatique permanente pour un article de forme déterminée en matière polymère, et plus particulièrement pour une pellicule de matière polymère à utiliser comme élément photographique. Le qualificatif "permanent" veut dire que la couche antistatique conser-

vera une conductivité électrique efficace après que l'élément photographique sur lequel elle est appliquée ait été exposé et développé, en utilisant une solution aqueuse de traitement à un certain stade du développement, et spécialement quand on utilise un développement à la machine qui comporte des températures élevées des solutions et un séchage à l'air chaud.

Un autre but de la présente invention est de fournir une couche antistatique hydrophobe transparente pouvant être appliquée facilement sur un support à partir d'une dispersion ou solution aqueuse, de manière qu'on évite la pollution de l'environnement et les frais plus importants associés aux compositions de revêtement contenant un solvant organique. Le qualificatif "hydrophobe", quand on l'applique à la couche antistatique, ou à un constituant polymère relativement non-conducteur de cette couche, veut dire qu'il n'y a pas facilement dissolution dans l'eau ou gonflement par l'eau de cette couche ou de ce polymère.

Un autre but encore de la présente invention est de fournir une couche antistatique transparente et permanente pouvant être appliquée durant la fabrication du support en polyester, fournissant ainsi une économie et une commodité supplémentaires.

Les buts de la présente invention sont atteints grâce à un procédé selon lequel (a) un support, de préférence un article de forme déterminée en matière polymère, ayant des groupes carboxyliques disponibles sur sa surface, est revêtu d'une composition aqueuse de revêtement comprenant : (1) un polymère électriquement conducteur soluble dans l'eau ayant des groupes carboxyliques fixés fonctionnellement faisant partie intégrante du polymère ou incorporés dans le polymère par des moyens chimiques comme par copolymérisation, (2) un polymère hydrophobe contenant des groupes carboxyliques et, de préférence, sous la forme d'un latex, et (3) un agent de réticulation aziridine polyfonctionnelle capable de

former des liaisons transversales dans la structure; et (b) ce revêtement est séché et durci pour donner une couche antistatique électriquement conductrice résistant à l'eau. La quantité de (1) peut aller de 25 à 85 parties en poids, du moment que la maille de monomère antistatique dans le cas d'un copolymère est présente en quantité supérieure ou égale à 15 parties en poids, la quantité de (2) peut aller de 15 à 75 parties en poids, et la quantité de (3) de 2 à 40 parties en poids, étant entendu que toutes les combinaisons possibles à l'intérieur de ces limites ne donneront pas nécessairement les meilleurs résultats de permanence antistatique.

Le mode de réalisation préféré de la présente invention est un élément photographique, c'est-à-dire un élément utilisé en photographie, qui comprend un support de téréphtalate de polyéthylène revêtu sur une face d'au moins une couche d'halogénure d'argent photosensible ou de photopolymère et revêtu sur l'autre face d'une couche antistatique comprenant le produit de réaction de (1) un copolymère du sel de sodium d'acide styrène sulfonique et d'acide maléique, (2) un polymère hydrophobe composé d'un latex d'un tétrapolymère de quantités majeures de méthacrylate de butyle et de styrène et de quantités mineures d'acrylate de butyle et d'acide méthacrylique, et (3) un agent de réticulation aziridine polyfonctionnelle, la couche antistatique étant transparente.

Tel qu'utilisé dans la présente description, le terme "latex" doit être compris comme désignant une dispersion aqueuse de particules solides de polymère stabilisée par un agent tensio-actif. Un support de polyester peut aussi être désigné par le terme "base".

On préfère particulièrement pour (1) un copolymère du sel de sodium d'acide styrène sulfonique avec l'acide maléique dans un rapport molaire de 3:1, tandis que (2) est un copolymère anionique à constituants multiples d'acide méthacrylique et d'un ou plusieurs

monomères choisis parmi les acrylates d'alcoyle, le styrène, l'acrylonitrile et les méthacrylates d'alcoyle et où l'agent tensio-actif de suspension, si nécessaire, est aussi anionique ou non-ionique; et (3) est une aziridine polyfonctionnelle capable de former une structure tridimensionnelle créant des liaisons entre le support et tant le polymère électriquement conducteur que le polymère hydrophobe. Avant l'application sur la surface à protéger, l'agent de réticulation aziridine polyfonctionnelle et le copolymère électriquement conducteur du sel de sodium d'acide styrène sulfonique et d'acide maléique sont dissous dans la solution ou dispersion du polymère hydrophobe. L'addition de l'aziridine polyfonctionnelle peut être retardée jusqu'à peu avant l'application sur un support, car une certaine réaction peut se produire dans la composition aqueuse, en particulier si elle est conservée pendant de nombreuses heures.

Après l'application de cette composition sur le support, la réticulation essentielle se produit durant le séchage et le durcissement de la couche, transformant cette composition pour la faire passer à sa forme utile de couche antistatique permanente qui à la fois résiste à l'eau et est transparente. Des températures d'air comprises entre 40°C et 200°C sont utiles pour l'étape de séchage et de durcissement, l'intervalle préféré allant de 90°C à 160°C.

Il est préférable d'appliquer et de sécher et durcir la couche antistatique durant la fabrication du support de polyester comme enseigné par Alles dans le brevet des E.U.A. n° 2 779 684 et d'appliquer une sous-couche de résine comme les compositions d'ancrage à polymères mélangés chlorure de vinylidène-acide itaconique, comme enseigné par Rawlins dans le brevet des E.U.A. n° 3 567 452, avant l'application de la couche antistatique. Quand on fabrique du téréphtalate de polyéthylène pour utilisation comme support photographique, le polymère est coulé sous la forme d'une pellicule,

la composition d'ancrage à polymères mélangés de Rawlins est appliquée et la structure est ensuite étirée biaxialement, après quoi on applique une sous-couche formée de gélatine. Après achèvement de l'étirage et de l'application des compositions pour sous-couches, il est nécessaire d'éliminer la contrainte et la tension dans le support ou base par un traitement thermique comparable au recuit du verre. Des températures d'air comprises entre 100°C et 160°C sont utilisées typiquement pour ce traitement thermique, que l'on appelle relaxation thermique après étirage. Si on le désire, une des sous-couches de gélatine pourrait être remplacée par la composition selon la présente invention et ainsi les installations et le traitement thermique utilisés dans la fabrication du support, quand on les utilise pour l'application et le séchage-durcissement selon la présente invention, jouent un double rôle et il en résulte un accroissement de productivité et d'économie.

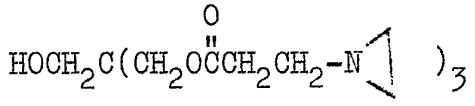
Dans un mode de réalisation préféré, le polymère antistatique électriquement conducteur comprend un copolymère du sel de sodium d'acide styrène sulfonique et d'acide maléique dans un rapport molaire de 3:1 ayant une masse moléculaire de 5000 environ. La masse moléculaire peu élevée est avantageuse pour assurer la solubilité dans l'eau et pour que l'on obtienne des revêtements transparents et exempts de trouble. La plus grande quantité du sel de sodium électriquement conducteur d'acide styrène sulfonique par rapport à la maille carboxylate sert à équilibrer l'exigence de protection antistatique avec une capacité suffisante du copolymère d'être fixé de manière permanente au polymère hydrophobe et/ou aux autres polymères antistatiques, aussi bien qu'au support, par ces groupes carboxyliques.

Les polymères hydrophobes utilisés dans la présente invention comprennent ceux ayant des masses moléculaires allant de 20 000 à plus de 1 000 000. Un groupe de polymères de masse moléculaire élevée comprend

les copolymères de 40 à 45% de styrène, 40 à 45% de méthacrylate de butyle, 0 à 10% d'acrylate de butyle et 4 à 18% d'acide méthacrylique, préparés par polymérisation en émulsion en présence d'un agent tensio-actif non-cationique. Un autre groupe de polymères de masse moléculaire élevée comprend les copolymères de 40 à 45% de méthacrylate de butyle, 40 à 45% d'acrylonitrile et 10 à 20% d'acide méthacrylique, polymérisés en émulsion en présence d'un agent tensio-actif non-cationique. Un groupe de polymères de masse moléculaire plus basse comprend les copolymères de 36 à 90% de méthacrylate de méthyle, 5 à 10% d'acrylate d'éthyle et 5 à 16% d'acide méthacrylique, préparés par polymérisation en émulsion en présence de lauryl sulfonate de sodium, qui est un agent tensio-actif anionique.

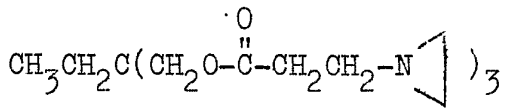
D'autres agents tensio-actifs anioniques utilisables pour préparer et mettre en suspension le latex hydrophobe selon la présente invention, en plus du laurylsulfonate de sodium, sont le dioctylsulfosuccinate de sodium, l'octyl phényl polyéther sulfonate de sodium et d'autres alcoyl aryl polyéther sulfonates de sodium. Comme c'est une pratique courante d'utiliser une grande quantité d'agent tensio-actif durant la polymérisation en émulsion des dispersions de latex du commerce, il est habituellement inutile d'ajouter un agent tensio-actif supplémentaire.

L'agent de réticulation aziridine polyfonctionnelle préféré est le tris-/β-(N-aziridinyl)-propionate/ de pentaérythritol :

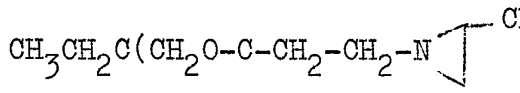


$$HOCH_2C(CH_2O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH_2-N\langle\ \rangle)_3$$

C'est un liquide ambré, clair, soluble, ayant une teneur en aziridine de 6,76 milliéquivalents par gramme et une fonctionnalité aziridine de 2,76. D'autres durcisseurs aziridines polyfonctionnelles peuvent aussi être utilisés, comme le tris-/β-(N-aziridinyl)-propionate/ de triméthylolpropane :



et le tris-/β-(N-(méthylaziridinyl))propionate/ de triméthylol propane :



D'autres aziridines polyfonctionnelles pourraient être utilisées du moment qu'au moins deux groupes de réticulation sont contenus dans chaque molécule.

La composition aqueuse de revêtement peut être appliquée sur un support photographique approprié quelconque, mais le support préféré est du téréphtalate de polyéthylène qui a reçu une sous-couche de résine ou des sous-couches de résine et de gélatine. Pour que l'on obtienne une conductivité suffisante et les propriétés physiques désirées, la quantité totale par unité de surface du copolymère électriquement conducteur et du polymère hydrophobe quand ils sont réticulés ensemble et avec les groupes carboxyle du support peut aller de 5 à 100 mg/dm^2. Ce poids de revêtement par unité de surface est basé sur le poids à sec de la composition. Un poids trop faible ne fournit pas une protection antistatique permanente suffisante. Un revêtement d'environ 3 mg/dm^2 a fourni une protection insuffisante du support. L'application de quantités excessives ne peut pas être économiquement justifiée, car il en résulte peu d'avantage supplémentaire.

Une couche dorsale est la position préférée pour la composition antistatique hydrophobe selon la présente invention quand elle est utilisée pour des pellicules ou des rouleaux photographiques. Toutefois, d'autres applications particulières peuvent exiger qu'une protection antistatique soit fournie au-dessus ou au-dessous d'une couche photosensible. Lors d'une utilisation conjointement avec d'autres couches photosensibles

et auxiliaires, il peut être nécessaire que l'on ait des couches intermédiaires pour assurer la compatibilité et une adhérence suffisante aux couches adjacentes. Ainsi, bien que la composition antistatique selon la présente invention puisse être appliquée de manière satisfaisante sur une sous-couche de résine ou de gélatine sur la surface du support, il peut être nécessaire d'appliquer une couche de gélatine sur la couche antistatique en préparation de l'application d'une couche d'émulsion de gélatine-halogénure d'argent.

Les couches photosensibles et/ou sensibles aux radiations utiles avec la présente invention peuvent être n'importe lesquelles de celles bien connues pour la formation d'images et la reproduction dans des domaines tels que les arts graphiques, l'impression, la médecine et les systèmes d'information. En plus des halogénures d'argent, on peut utiliser des compositions pour formation d'images de type photopolymère, diazoïque, vésiculaire et d'autres systèmes. Les émulsions photographiques d'halogénures d'argent peuvent être d'une teneur variable et former des images négatives et/ou positives. La réponse de l'halogénure d'argent peut être améliorée et stabilisée par des agents chimiques tels que des boranes, des amines, des poly-oxydes d'éthylène, des tétra-aza-indènes, le benzotriazole, des halogénures de métaux alcalins, le phényl mercaptotétrazole et des composés de l'or, du mercure et du soufre. De plus, des colorants, des modificateurs de développement, des polymères à pouvoir couvrant, des agents tensio-actifs, des latex, des durcisseurs et d'autres additifs connus dans la technique photographique peuvent être utilisés avec l'émulsion photographique d'halogénure d'argent.

On a trouvé que, en plus de l'obtention de revêtements transparents qui conservent à la fois leur transparence et leur propriété antistatique après le traitement photographique qui suit l'exposition, le polymère antistatique préféré selon l'invention présente

une action plastifiante sur le polymère hydrophobe. Ce résultat surprenant a été révélé quand on a formé des revêtements en faisant varier les rapports entre le polymère antistatique et le polymère hydrophobe. Quand on incluait moins de 20 parties en poids du polymère antistatique préféré dans la composition aqueuse de revêtement, la couche résultante présentait des fissures après séchage et durcissement. On pouvait éliminer ce problème en élevant la température à laquelle avaient lieu le séchage et le durcissement et en ajoutant un agent plastifiant, de l'éthyl cellosolve.

On a aussi découvert que, bien que les revêtements selon la présente invention soient à la fois transparents et permanents, le trouble, s'il est présent, peut être réduit par l'addition de sulfate de sodium. Un type similaire de réduction du trouble a fait l'objet du brevet des E.U.A. n° 3 272 631 de Garrett et autres.

Quand on a ajouté de 2 à 5% en poids de silice colloïdale à la composition en vue d'améliorer les propriétés statiques comme enseigné par Mackey et autres, brevet des E.U.A. n° 3 053 662, on a trouvé que les revêtements conservaient leur transparence, mais qu'il en résultait un aspect granulaire.

Ces compositions s'étendent bien sur un support de polyester portant une sous-couche de résine et donnent des résistivités légèrement inférieures à celles obtenues quand on les applique sur un support qui a été revêtu précédemment d'une couche de gélatine.

La couche antistatique selon la présente invention peut contenir aussi des additifs qui ne dégradent pas les propriétés antistatiques. Des exemples typiques sont des agents de matité, des plastifiants, des lubrifiants, des agents tensio-actifs, des colorants et des agents réduisant le trouble.

Bien qu'il soit évident que, quand la composition selon la présente invention est utilisée sur un support opaque, il n'est pas nécessaire que l'on obtien-

ne un revêtement exempt de trouble, le mode de mise en oeuvre préféré de l'invention donne des revêtements transparents plus universellement utiles. A ce propos, il est important que le polymère antistatique avec des groupes carboxyle, le polymère hydrophobe, et l'agent tensio-actif stabilisant, s'il est nécessaire, soient tous du même type de charge, anionique ou non-ionique (agent tensio-actif), pour permettre une réticulation sans l'incompatibilité qui pourrait se produire si des éléments cationiques et anioniques étaient mélangés ensemble.

Les limitations à la plage opératoire de la présente invention ont été déterminées par l'expérience. L'accroissement de la proportion du polymère antistatique la portant à 50 à 75% en poids réduit notablement la résistivité, mais introduit aussi un trouble croissant avec certains polymères hydrophobes. Les copolymères de méthacrylate de méthyle donnent le plus fort accroissement de trouble, tandis que les copolymères de styrène donnent les revêtements les plus clairs. Quand la température de l'air du séchoir est abaissée de 125°C à 60°C pour permettre une coalescence plus lente du latex, la protection antistatique est légèrement plus médiocre, comme mesuré par des essais tant statiques que dynamiques.Le réglage du pH des solutions de revêtement avec de l'hydroxyde de sodium au lieu de l'hydroxyde d'ammonium donne des revêtements plus troubles. La solution aqueuse de revêtement contenant le copolymère antistatique, le polymère hydrophobe et l'agent de réticulation aziridine polyfonctionnelle a une vie utile limitée. Après qu'elle ait été conservée pendant trois jours, un revêtement formé à partir de cette solution ne fournit pas une protection antistatique permanente, par rapport à un revêtement formé à partir de la même solution à l'état frais. On pense que la solution perd lentement son pouvoir de réticulation en raison d'une hydrolyse ou d'une homopolymérisation de

l'aziridine polyfonctionnelle. L'utilisation d'alun de chrome comme durcisseur pour la gélatine dans une couche sous-jacente de gélatine fraîchement appliquée sur laquelle la composition antistatique est appliquée cause un accroissement du trouble pour la couche antistatique.

Des détails concernant la mesure des résistivités superficielles pour les pellicules photographiques peuvent être trouvés dans le brevet des E.U.A. n° 2 801 191 de Nadeau et autres. Amey et autres, dans American Society for Testing Materials Proceedings, Vol. 49, 1079-1091 (1949), donnent des détails pour les mesures des résistivités superficielles de la présente demande de brevet. Bien que la résistivité superficielle ait été largement utilisée dans l'évaluation de la présente invention, on a effectué aussi une mesure dynamique en comptant électroniquement les décharges statiques tandis que des échantillons de pellicule étaient transportés à travers un appareil simulant un appareil à microfilmer contenant des rouleaux connus pour leurs niveaux élevés de production d'électricité statique. Les essais tant statiques que dynamiques ont été effectués dans des conditions contrôlées d'humidité, car autrement les résultats n'auraient pas été comparables en raison de la variation de la tendance à la production d'électricité statique avec les variations de l'humidité.

La viscosité spécifique des polymères antistatiques a été mesurée à la température ambiante en utilisant une solution à 1% de polymère dans de l'eau distillée réglée à pH 9,0 avec une solution aqueuse d'ammoniac et en utilisant un viscosimètre Cannon-Fenske.

La détermination de la quantité de composition antistatique ayant été appliquée sur la base ou le support peut être effectuée par une méthode gravimétrique simple. Un échantillon sec de surface connue est pesé et on enlève ensuite la couche antistatique en frottant une solution de blanchiment domestique d'hypochlorite

de sodium. Après lavage à l'eau et à l'acétone, l'échantillon est séché et pesé. La perte de poids divisée par la surface de l'échantillon donne le poids de revêtement par unité de surface. Il est possible aussi de déterminer les poids de revêtement en mesurant la quantité de solution de revêtement consommée pour une aire donnée de surface revêtue. Connaissant la quantité de matière solide dans la solution de revêtement, il est possible de diviser ce poids par l'aire revêtue et d'obtenir le poids approximatif de revêtement par unité de surface. Une autre méthode qui est utile seulement à titre d'étalonnage consiste à ajouter un colorant à la solution de revêtement de manière à obtenir une relation entre la densité optique et le poids de revêtement. Comme la densité optique est une mesure rapide et peut être effectuée même avec un échantillon mouillé, il est possible de régler rapidement les paramètres de manière à obtenir la densité optique correspondant au poids de revêtement désiré. Une fois que les conditions sont correctes, des solutions de revêtement contenant le même pourcentage de matières solides peuvent être utilisées sans l'addition de colorant pour donner les revêtements transparents désirés selon la présente invention.

La nature permanente de la couche antistatique de la présente invention la rend particulièrement avantageuse pour utilisation avec des pellicules photographiques qui sont revêtues et conservées sous la forme de rouleaux car les effets défavorables résultant de la diffusion de constituants détachés de la couche antistatique dans la couche d'émulsion peuvent être réduits dans une mesure notable ou éliminés. Des essais sensitométriques montrent qu'il n'y a pas de résultats nuisibles quand des pellicules préparées selon la présente invention sont comparées à celles ayant seulement une sous-couche et/ou une couche de gélatine.

Pour le copolymère antistatique préféré, le rapport du sel de sodium d'acide styrènesulfonique à

l'acide maléique est de 3:1 (en moles), ou de 79:21 (en poids). D'autres rapports en poids dans le copolymère antistatique allant de 95:5 à 2:3 donneront la protection antistatique permanente désirée selon la présente invention, du moment que la maille de monomère antistatique est présente en quantité égale ou supérieure à 15 parties en poids, avec référence aux limites spécifiées ci-dessus. Ainsi, bien qu'un accroissement de la portion du copolymère contenant les sulfonates ioniques électriquement conducteurs réduise la quantité qu'il est nécessaire d'ajouter à la composition aqueuse de revêtement, les sites de réticulation disponibles sont réduits dans une mesure correspondante. Inversement, quand la quantité du constituant contenant des groupes carboxyliques est accrue au détriment de la portion antistatique, il y a plus de sites de réticulation carboxyliques présents que ce qui est nécessaire pour la protection obtenue. Comme résultat d'un travail expérimental, on a déterminé que la permanence, la clarté et la protection antistatique désirées seront obtenues quand le copolymère a une prédominance du sel de sodium d'acide styrènesulfonique sur l'acide maléique.

Les exemples non limitatifs suivants servent à illustrer la mise en oeuvre de l'invention. L'exemple 1 décrit un mode avantageux de mise en oeuvre de l'invention et présente, en outre, un exemple comparatif montrant l'amélioration fournie par la présente invention.

EXEMPLE 1

Un polymère hydrophobe d'une masse moléculaire de plus de 1 million est préparé par polymérisation en émulsion classique en utilisant un agent tensio-actif non-cationique. Le polymère est un copolymère de 43% de styrène, 45% de méthacrylate de butyle, 4% d'acrylate de butyle et 8% d'acide méthacrylique. Le latex est dilué à 10,7% de matières solides avec de l'eau distillée et on règle le pH à 8,6 en utilisant une solution concen-

trée d'hydroxyde d'ammonium. On agite une quantité de 3186 g de ce latex tandis qu'on ajoute 3993 g d'une solution aqueuse à 12,7% de matières solides d'un copolymère du sel de sodium d'acide styrènesulfonique et d'acide maléique dans un rapport 3:1 à pH 8,6. On règle le pH du mélange à 8,6 et on chauffe la solution à 35°C. Avant d'appliquer ce mélange de polymères sur un support, on ajoute 127 g de tris-/β-(N-aziridinyl)-propionate/ de penta-érythritol et on agite pendant 15 minutes et de nouveau on règle le pH à 8,6. On filtre ensuite la composition de manière à éliminer toute saleté. Cette composition est à 13% de matières solides et contient des rapports en poids de 60/40/15 pour les constituants copolymère antistatique/polymère hydrophobe/aziridine polyfonctionnelle. La solution de revêtement (35°C) est appliquée sur une surface d'un support de téréphtalate de polyéthylène, après l'application d'un revêtement de résine composé d'une dispersion à 12% de matières solides, contenant de la saponine et du laurylsulfonate de sodium comme agents dispersants, de 75 parties en poids à sec d'un terpolymère de 90% de chlorure de vinylidène, 8% d'acrylate de méthyle et 2% d'acide itaconique auxquelles on a ajouté 25 parties en poids à sec d'acrylate d'éthyle et on a ensuite polymérisé en utilisant du métabisulfite de sodium et du persulfate d'ammonium.

On effectue l'application à une vitesse de 33 m/min en utilisant une cuve d'enduction équipée d'un rouleau et une lame d'air. Le support revêtu est séché à 110°C avant d'entrer dans la zone de relaxation thermique dans laquelle une faible tension est maintenue dans la direction longitudinale ou direction machine tandis que la pellicule est exposée à des températures d'air de 102°C. Des échantillons prélevés du revêtement antistatique expérimental sont transparents et sont encore caractérisés dans le Tableau I.

Un polymère hydrophobe anionique ayant une

viscosité spécifique de 0,30 ($CHCl_3$) et une masse moléculaire de 80 000 est préparé par polymérisation en émulsion classique en utilisant de l'agent tensio-actif laurylsulfonate de sodium. Le polymère est un copolymère de 78% de méthacrylate de méthyle, 17% d'acrylate d'éthyle et 5% d'acide méthacrylique. Le latex est dilué à une teneur en matières solides de 11,2% et réglé à pH 9. On y ajoute, en agitant, une solution à 13,3% de matières solides d'un copolymère du sel de sodium d'acide styrène-sulfonique et d'acide maléique dans un rapport molaire 3:1 à pH 8,9. On règle le mélange à pH 9,0 et on le chauffe à 35°C. On ajoute du tris-/β-(N-aziridinyl) propionate/ de pentaérythritol de manière à obtenir une teneur en matières solides de 13% pour la solution de revêtement, qui est réglée à pH 9,0 et contient des rapports en poids de 55/45/10 des constituants polymère antistatique/polymère hydrophobe/aziridine polyfonctionnelle. Cette solution de revêtement (35°C) est filtrée et appliquée sur un support de téréphtalate de polyéthylène ayant été revêtu de résine avec une dispersion à 12% de matières solides, en utilisant de la saponine et du laurylsulfonate de sodium comme agents dispersants, de 75 parties en poids à sec d'un terpolymère de 90% de chlorure de vinylidène, 8% d'acrylate de méthyle et 2% d'acide itaconique auxquelles on a ajouté 25 parties en poids à sec d'acrylate d'éthyle et ensuite on a polymérisé en utilisant du métabisulfite d'ammonium et du persulfate d'ammonium.

On applique les revêtements successivement à une vitesse de 23 m/min en utilisant une cuve d'enduction équipée d'un rouleau et une lame d'air. Le support revêtu est transporté au séchoir et ensuite à la zone de relaxation thermique dans laquelle une faible tension est maintenue dans la direction longitudinale ou direction machine tandis que la pellicule est exposée à des températures d'air de 102°C à 110°C. Des échantillons prélevés du revêtement antistatique sont transparents

et sont encore caractérisés dans le Tableau I.

Exemples comparatifs

A des fins de comparaison, on effectue une enduction à la raclette et un traitement thermique ultérieur en utilisant des compositions qui contiennent les mêmes rapports en poids de 60/40/15 et 55/45/10 de polymère antistatique/polymère hydrophobe/aziridine polyfonctionnelle, mais le copolymère antistatique préféré (le sel de sodium d'acide styrène sulfonique et l'acide maléique dans un rapport molaire 1:3) est remplacé par le sel de sodium de l'homopolymère d'acide styrènesulfonique. Ce dernier est bien connu dans la technique et est décrit dans le brevet des E.U.A. n° 3 681 070. Ces revêtements contiennent tous les autres éléments de la présente invention, à l'exception des groupes carboxyliques sur le polymère antistatique; ils ne donnent pas des revêtements transparents et ne survivent pas au traitement photographique comme on le voit dans le Tableau I.

TABLEAU I

Revêtement n°	Polymère antistatique	Polymère hydrophobe	Rapports en poids : polymère antistatique/polymère hydrophobe/aziridine polyfonctionnelle
A	3:1 sel de sodium d'acide styrène sulfonique avec acide maléique	43% styrène 45% méthacrylate de butyle 4% acrylate de butyle 8% acide méthacrylique	60/40/15
B	3:1 sel de sodium d'acide styrène sulfonique avec acide maléique	78% méthacrylate de méthyle 17% acrylate d'éthyle 5% acide méthacrylique	55/45/10

TABLEAU I (suite)

Revêtement n°	Polymère antistatique	Polymère hydrophobe	Rapports en poids : polymère antistatique/polymère hydrophobe/aziridine polyfonctionnelle
C	sel de sodium de polystyrène sulfonate	43% styrène 45% méthacrylate de butyle 4% acrylate de butyle 8% acide méthacrylique	60/40/15
D	sel de sodium de polystyrène sulfonate	78% méthacrylate de méthyle 17% acrylate d'éthyle 5% acide méthacrylique	55/45/10

Revêtement n°	Résistivités à 23-28% d'humidité relative		
	Initiale	Après traitement automatique	Aspect final
A	$3,8 \times 10^{9}$	$4,5 \times 10^{10}$	transparent
B	$9,3 \times 10^{9}$	$6,9 \times 10^{10}$	transparent
C	$3,6 \times 10^{8}$	$9,3 \times 10^{14}$*	trouble
D	$3,4 \times 10^{8}$	$1,7 \times 10^{16}$*	trouble

* Les pellicules sèches adhèrent à la surface de l'appareil de traitement automatique en raison de l'attraction due à l'électricité statique, ce qui est un comportement inacceptable.

Ainsi, comme on le voit d'après le Tableau I, l'utilisation d'un polymère selon la technique antérieure ne produit pas un revêtement antistatique transparent et permanent qui résiste aux réactifs chimiques utilisés dans le traitement photographique d'une émulsion.

Une émulsion d'iodobromure du commerce pour microfilms est appliquée sur un échantillon de support

en utilisant comme composition antistatique celle du revêtement n° A du Tableau I. L'émulsion est ensuite recouverte d'une couche protectrice anti-abrasion. La structure de la pellicule ainsi produite est la suivante:

1. Couche supérieure
2. Emulsion
3. Couche sous-jacente de gélatine
4. Couche sous-jacente de résine
5. Support transparent en téréphtalate de polyéthylène
6. Couche sous-jacente de résine
7. Composition antistatique.

On compare cette pellicule à celle obtenue en appliquant la même émulsion sur un support ayant une couche dorsale antistatique de gélatine. On obtient des propriétés sensitométriques identiques dans des essais normalisés de contrôle de qualité sur des échantillons frais et après vieillissement normal conservés tant en feuilles que sous la forme de rouleaux. Le microfilm ainsi préparé conserve la protection antistatique selon la présente invention après avoir été traité par des techniques de traitement manuelles ou automatiques. Comme résultat, quand on l'utilise dans des tireuses pour microfilms, il y aura une tendance grandement réduite à ce que de la saleté se fixe sur la surface du microfilm par attraction due à l'électricité statique, car toute concentration localisée de charge sera réduite par la couche électriquement conductrice permanente de la présente invention.

EXEMPLE 2

Un mélange de (1) le même polymère antistatique au rapport 1:3 de l'exemple 1, (2) un latex de polymère hydrophobe similaire à celui de l'exemple 1, à ceci près qu'il présente des rapports de 66/29/5 de méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/acide méthacrylique et (3) l'agent de réticulation aziridine utilisé dans l'exemple 1, est combiné dans les rapports en poids de 38/62/5.

On utilise des concentrations différentes de manière à faire varier le poids de revêtement pour application par raclette sur un support de polyester portant une sous-couche de gélatine. Le pH est réglé à 9,0 dans chaque cas. Des échantillons sont séchés pendant 3 minutes à 60°C et ensuite cuits dans un four pendant 90 secondes entre 130 et 140°C. Le Tableau II indique que des limites minimales existent pour le poids de revêtement.

TABLEAU II

Solution de revêtement, % de matières solides	Poids approximatif du revêtement mg/dm^2	Aspect initial
5,1	13	transparent
4,1	10	transparent
2,1	5	transparent
1,1	3	transparent

Solution de revêtement % de matières solides	Aspect final	Résistivités à 21 à 24% d'humidité relative	
		Initiale	Après traitement en cuve
5,1	transparent	$4,8 \times 10^{10}$	$6,6 \times 10^{11}$
4,1	transparent	$1,2 \times 10^{10}$	$3,5 \times 10^{11}$
2,1	transparent	$2,1 \times 10^{11}$	$6,1 \times 10^{12}$
1,1	pas déterminé	$3,8 \times 10^{13}$	pas déterminé

Comme le revêtement à 3 mg/dm^2 est évidemment moins conducteur que les autres, on ne le soumet pas aux essais concernant la protection antistatique pour des microfilms de qualité supérieure. Cela ne veut pas dire que ce revêtement ne pourrait pas être utilisable pour fournir une protection antistatique pour d'autres applications.

EXEMPLE 3

Un copolymère du sel de sodium d'acide styrène sulfonique et d'acide maléique préparé dans un rapport molaire de 1:1 est comparé au copolymère 3:1 de l'exemple 2 en utilisant le même latex de polymère hydrophobe.

Les solutions aqueuses de revêtement sont réglées à pH 9,0 en utilisant une solution aqueuse d'ammoniac, diluées à une teneur en matières solides de 5% et appliquées avec une raclette réglée à un jeu de 0,051 mm sur un support portant une sous-couche de gel pour donner des revêtements d'environ 13 mg/dm^2. Ces revêtements sont séchés pendant 2 minutes à 60°C et ensuite cuits dans un four pendant 90 secondes à 140°C tandis que les échantillons sont maintenus dans un cadre sous tension. Le tableau III donne des résultats comparatifs.

TABLEAU III

Rapport du copolymère antistatique	Rapports en poids copolymère antistatique/polymère hydrophobe/aziridine polyfonctionnelle	Résistivité à 21 à 24% d'humidité relative		Aspect final de la pellicule
		Initiale	Après traitement en cuve	
3:1	38/62/5	$6,9 \times 10^{10}$	$9,9 \times 10^{11}$	transparent
3:1	56/44/5	$5,4 \times 10^{10}$	$1,6 \times 10^{11}$	légèrement trouble
3:1	27/73/5	$4,6 \times 10^{12}$	$5,7 \times 10^{12}$	transparent

EXEMPLE 4

En plus des mesures statiques de résistivité, on soumet aussi des échantillons à des essais dynamiques en les transportant à travers un appareil contenant des rouleaux provenant d'un appareil à microfilmer DatagraphiX du commerce. Des détecteurs électroniques sont placés dans cet appareil pour détecter les décharges statiques durant l'opération de transport et les enregistrer sous la forme d'impulsions. Le Tableau IV présente une comparaison obtenue dans des conditions extrêmes de très faible humidité et de haute sensibilité des instruments.

Comme indiqué, le polystyrène sulfonate de sodium réduit la décharge statique durant le transport de la pellicule. En accord avec les exemples 3 et 7, plus la quantité de polymère antistatique est grande, meilleure est la protection. Bien que l'utilisation de polystyrène sulfonate de sodium comme composition pour couche dorsale antistatique réduise de manière spectaculaire les impulsions de décharge statique, l'échantillon témoin du Tableau IV ne résistera pas au traitement photographique comme le feront les compositions indiquées de la présente invention. Les valeurs obtenues dans ces essais dynamiques sont en corrélation avec les essais statiques de résistivité et révèlent que des pellicules qui ont une bonne protection statique donnent des résultats supérieurs dans des conditions tant statiques que dynamiques.

EXEMPLE 5

Un copolymère préparé en polymérisant 95% en poids du sel de sodium d'acide styrène sulfonique et 5% en poids d'acide méthacrylique est essayé en combinaison avec des compositions de latex de polymère hydrophobe qui contiennent de l'acide méthacrylique parmi leurs constituants. Quand on effectue des essais de comparaison avec le polymère antistatique préféré de l'exemple 1, on détermine que la permanence au traitement photographique automatique pourrait être obtenue même avec une quantité limitée de groupes carboxyliques présents dans le copolymère antistatique; toutefois, le copolymère antistatique 3:1 préféré donnera des revêtements bien plus transparents, tant initialement qu'après traitement. On indique dans le Tableau V les compositions essayées et les résultats obtenus. Le traitement est effectué à la machine.

EXEMPLE 6

On prépare des compositions aqueuses comme à l'exemple 1 et on les applique sur un support de polyester portant une sous-couche de chlorure de vinylidène-

acide itaconique de manière à obtenir un poids de revêtement de plus de 10 mg/dm^2. On compare un autre copolymère antistatique avec l'additif préféré. La composition du polymère hydrophobe dans le latex est de 43% de styrène, 45% de méthacrylate de butyle, 4% d'acrylate de butyle et 8% d'acide méthacrylique. Les résultats sont donnés dans le Tableau VI.

Ces résultats montrent qu'un copolymère de plus forte viscosité (donc de masse moléculaire plus élevée) de sel de sodium d'acide styrène sulfonique avec l'acide acrylique agit pour donner la protection antistatique permanente, mais au détriment de la transparence. Cela montre aussi que d'autres groupes carboxylate peuvent être fixés sur le polymère antistatique pour fournir la réticulation désirée de la présente invention.

EXEMPLE 7

On prépare des compositions aqueuses en utilisant le copolymère antistatique 3:1 préféré de l'exemple 1 et on les applique (à 35°C) sur le support de l'exemple 6 de manière à obtenir un poids de revêtement de plus de 10 mg/dm^2, à ceci près qu'on fait varier tant le polymère hydrophobe du latex que son rapport avec le copolymère 3:1 antistatique. On effectue le séchage à 90°C pendant 1 minute 1/2 à 2 minutes et le durcissement à 135°C pendant 2 minutes. Le Tableau VII fournit une comparaison des résultats obtenus.

Cet exemple montre qu'avec le copolymère antistatique 3:1 préféré, le trouble augmente plus rapidement quand la quantité du copolymère est accrue dans les revêtements au latex de méthacrylate de méthyle. Toutefois, tous ces revêtements servent à illustrer la mise en oeuvre satisfaisante de la présente invention et montrent que l'on peut effectuer des variations dans la composition pour ajuster la composition en vue des meilleurs résultats.

EXEMPLE 8

Le copolymère 3:1 préféré de sel de sodium

d'acide styrène sulfonique avec l'acide maléique est mélangé avec une dispersion de laurylsulfonate de sodium/latex du polymère hydrophobe comprenant 66% de méthacrylate de méthyle, 29% d'acrylate d'éthyle et 5% d'acide méthacrylique. On règle le pH à 9 en utilisant une solution aqueuse à 5% d'ammoniac. On fait varier les rapports polymère antistatique/polymère hydrophobe, mais la teneur en aziridine polyfonctionnelle est maintenue à un niveau constant de 5 parties en poids. Des échantillons sont appliqués comme dans l'exemple 3 et séchés à 60°C pendant 3 minutes ou à 99°C pendant 2 minutes et ensuite durcis à 130°C pendant 1 minute 1/2. Le Tableau VIII donne les résultats.

Il est évident que les craquelures qui se produisent quand la première composition est séchée à 60°C ne peuvent pas être éliminées simplement par séchage à 99°C.

EXEMPLE 9

Quand on ajoute jusqu'à 5% en poids d'éthyl cellosolve (un plastifiant bien connu) à la composition 19/81/5 de l'exemple 8, qui présentait des craquelures dans les revêtements, on observe que les craquelures sont éliminées (séchage à 99°C) et que la limpidité est conservée.

EXEMPLE 10

La composition 60/40/15 de l'exemple 1 est appliquée dans des conditions d'enduction à grande vitesse (63 m/min); le revêtement résultant présente un très léger trouble. Mais quand on ajoute 3 à 6% en poids de sulfate de sodium à la composition, on obtient un revêtement présentant un trouble plus faible.

EXEMPLE 11

On forme des revêtements similaires à ceux de l'exemple 2, à ceci près qu'on n'applique pas une sous-couche de gélatine sur la sous-couche de résine sur le support de téréphtalate de polyéthylène et que le poids de revêtement est maintenu au-dessus de

10 mg/dm^2. L'évaluation de ces revêtements par comparaison avec les revêtements de l'exemple 2 montre qu'une bonne adhérence similaire est obtenue avec seulement la sous-couche de résine et que la protection antistatique subsiste après le traitement en cuve, le revêtement restant limpide et non-trouble. Des échantillons avec la couche antistatique ont une résistance aux rayures seulement légèrement inférieure à celle d'un support avec seulement les sous-couches de résine et de gélatine. L'essai de rayage est effectué conformément à la norme ASTM PH 1.37-1963 : "Determining the Scratch Resistance of Processed Photographic Film". On trouve aussi que la résistance aux rayures peut être légèrement améliorée si la teneur en méthacrylate du polymère hydrophobe est portée à 78% de méthacrylate de méthyle, avec 17% d'acrylate d'éthyle et 5% d'acide méthacrylique, le latex utilisé dans l'exemple 1 pour le revêtement B.

EXEMPLE 12

On utilise la même dispersion de polymère hydrophobe que dans l'exemple 1, à ceci près que le pH est réglé à 7,6 avant et après l'addition du copolymère 3:1 préféré de sel de sodium d'acide styrène sulfonique et d'acide maléique. Après l'addition du tris-/β-(N-aziridinyl)-propionate/ de penta-érythritol, le pH mesuré est de 8,5 et on le modifie légèrement de manière à l'amener à 8,25 avec 1,5N H_2SO_4. La composition aqueuse est filtrée et ensuite appliquée comme dans l'exemple 1, à ceci près que la vitesse d'enduction est de 63 m/min et la température du séchoir est de 104°C tandis que la température de l'air pour la relaxation thermique est de 140°C. Tandis qu'une enduction précédente à cette vitesse relativement grande donnait un revêtement de qualité relativement médiocre, on trouve qu'en maintenant un pH inférieur avant l'addition du durcisseur aziridine polyfonctionnelle, on élimine les défauts fins et on obtient des pellicules transparentes, exemptes de trouble, qui présentent les caractéristiques anti-

statiques permanentes des exemples précédents.

EXEMPLE 13

Un support de téréphtalate de polyéthylène revêtu d'une sous-couche de résine est revêtu d'une composition similaire à celle de l'exemple 2 (35/65/7) et ensuite séché à 110°C et durci à 139°C. Une composition de photopolymère préparée comme enseigné dans le brevet belge n° 848 409 est ensuite appliquée par extrusion sur ce support et aussi sur un autre échantillon du même support de polyester qui a été revêtu d'acide polysilicique pour former la couche dorsale antistatique. Ce dernier sert de témoin. Des rouleaux ayant ces revêtements sont ensuite fendus longitudinalement et coupés en feuilles dans une opération de finition effectuée à une humidité relative de 50 à 60%. On observe que l'échantillon ayant le revêtement d'acide polysilicique, au lieu de la couche dorsale antistatique selon la présente invention, fixe la saleté par attraction électrostatique associée à la décharge statique, donnant des zones de piqûre exemptes d'image sur les pellicules traitées finales. On n'observe pas de tels défauts dus à l'électricité statique avec l'autre échantillon, qui est selon la présente invention. Toutes les autres propriétés physiques et sensitométriques sont équivalentes. En effectuant les mesures dans des conditions de 22 à 25% d'humidité relative, la pellicule selon la présente invention a une résistivité superficielle de $8{,}2\times10^{9}$ avant traitement et de $1{,}0 \times 10^{10}$ après. Les vapeurs pour la pellicule à photopolymère témoin sont de $3{,}3 \times 10^{14}$ avant traitement et de $3{,}1 \times 10^{15}$ après. Ces résultats montrent que la présente invention n'est pas limitée à la formation de revêtements antistatiques pour des pellicules photographiques aux halogénures d'argent, mais peut être utilisée aussi pour former des revêtements antistatiques pour d'autres types de compositions photosensibles qui sont susceptibles de dommages par l'électricité statique.

EXEMPLE 14

La composition de l'exemple 1, en utilisant le même copolymère antistatique au rapport 3 1, le même latex de polymère hydrophobe de styrène et le même agent de réticulation aziridine polyfonctionnelle est appliquée tant sur un support de téréphtalate de polyéthylène sans sous-couche, traité à la flamme (exposition directe à une flamme de gaz propane à 61 m/min) que sur un support pourvu d'une sous-couche de résine. Le revêtement est ensuite séché et durci à 106°C pendant 2 minutes. Les deux revêtements sont transparents et de bonne qualité et ont de bonnes propriétés antistatiques. Le Tableau IX contient des résultats comparatifs obtenus par ces essais.

TABLEAU IX

Traitement du support	Résistivité à 26-27% d'humidité relative		Aspect final
	Initiale	Après traitement automatique	
sous-couche de résine	$5,0 \times 10^8$	$3,6 \times 10^{10}$	transparent
Traitement à la flamme, sans sous-couche	$4,8 \times 10^8$	$2,3 \times 10^{10}$	transparent

Le support traité à la flamme donne des résultats de résistivité équivalents à ceux d'un support revêtu d'une sous-couche de résine.

EXEMPLE 15

La composition de revêtement de l'exemple 2 est appliquée sur un support revêtu d'une sous-couche de résine et ensuite séchée et durcie entre 40 et 48°C pour donner un revêtement transparent. Des temps plus longs sont nécessaires pour produire la composition antistatique permanente finie que dans les autres exemples, car l'évaporation de l'eau est plus lente. Toutefois, le résultat est encore satisfaisant, le revêtement

présentant des résistivités comparables à celles obtenues avec les poids de revêtement de 10 et 13 mg dans l'exemple 2 tant avant qu'après traitement en cuve.

EXEMPLE 16

On étudie l'effet de plus grandes quantités de l'agent de réticulation aziridine polyfonctionnelle et de sa méthode d'addition. On utilise le même rapport entre le copolymère antistatique 3:1 et le latex de polymère hydrophobe de styrène que dans l'exemple 1. Le Tableau X contient les résultats d'essais effectués sur des revêtements sur un support portant une sous-couche de résine.

Ces résultats montrent qu'il est possible d'augmenter la quantité d'agent de réticulation aziridine et de faire varier la méthode d'addition tout en obtenant encore des résultats qui montrent une mise en oeuvre satisfaisante de la présente invention. La composition 60/40/25 dans le Tableau X représente le meilleur mode de mise en oeuvre de l'invention et la première addition d'agent de réticulation (10 parties) peut être effectuée la veille de la deuxième addition (15 parties) ou aussi tard que quatre heures avant cette seconde addition. Bien que la description et les exemples ci-dessus décrivent l'utilisation de polymères hydrophobes contenant des groupes carboxyle sous la forme d'un latex, cela n'exclut pas la possibilité d'utiliser des polymères appropriés de cette classe sous la forme de solution aqueuse également.

TABLEAU IV

Polymère antistatique	Polymère hydrophobe	Rapports en poids polymère antistatique/polymère hydrophobe/aziridine polyfonctionnelle	Impulsions à 11-12% d'humidité relative, 50 passages à travers l'appareil
Néant	Néant	(Support portant une sous-couche de gélatine)	239
Polystyrène sulfonate de sodium (témoin)	Néant	(Couche dorsale antistatique selon la technique antérieure)	8
3:1 sel de sodium d'acide styrène sulfonique/acide maléique	66% méthacrylate de méthyle 29% acrylate d'éthyle 5% acide méthacrylique	38/62/5	169
3:1 sel de sodium d'acide styrène sulfonique/acide maléique	43% styrène 45% méthacrylate de butyle 4% acrylate de butyle 8% acide méthacrylique	60/40/15	0

TABLEAU V

Copolymère antistatique	Polymère hydrophobe	Rapport en poids copolymère antistatique/polymère hydrophobe aziridine polyfonctionnelle	Résistivités à 22-25% d'humidité relative		Aspect final
			Initiale	Finale	
3:1 sel de sodium d'acide styrène sulfonique/acide maléique	43% styrène 45% méthacrylate de butyle 4% acrylate de butyle 8% acide méthacrylique	32/68/7	$8,2 \times 10^{10}$	$1,3 \times 10^{13}$	transparent
3:1 sel de sodium d'acide styrène sulfonique/acide maléique	45% acrylonitrile 41% méthacrylate de butyle 14% acide méthacrylique	32/68/7	$1,0 \times 10^{11}$	$2,0 \times 10^{14}$	légèrement trouble
95:5 sel de sodium d'acide styrène sulfonique/acide méthacrylique	43% styrène 45% méthacrylate de butyle 4% acrylate de butyle 8% acide méthacrylique	31/69/7	$1,3 \times 10^{10}$	$1,2 \times 10^{12}$	trouble

TABLEAU V (suite)

Copolymère antistatique	Polymère hydrophobe	Rapport en poids copolymère antistatique/polymère hydrophobe aziridine polyfonctionnelle	Résistivités à 22-25% d'humidité relative		Aspect final
			Initiale	Finale	
95:5 sel de sodium d'acide styrène sulfonique/acide méthacrylique	45% acrylonitrile 41% méthacrylate de butyle 14% acide méthacrylique	31/69/7	$2,1 \times 10^{10}$	$3,1 \times 10^{11}$	trouble

TABLEAU VI

Copolymère antistatique	Viscosité spécifique du copolymère antistatique	Rapports en poids copolymère antistatique/polymère hydrophobe/aziridine polyfonctionnelle	Résistivités à 22-25% d'humidité relative		Aspect final de la pellicule
			Initiale	Après traitement	
3:1 (rapport molaire) sel de sodium d'acide styrène sulfonique/acide maléique	0,16	32/68/7	$8,2 \times 10^{10}$	$1,3 \times 10^{13}$	transparent
3:2 (rapport en poids) sel de sodium d'acide styrène sulfonique/acide acrylique	3,7	48/52/7	$8,1 \times 10^{11}$	$6,3 \times 10^{11}$	trouble

TABLEAU VII

Polymère hydrophobe	Rapports en poids copolymère anti-statique/polymère hydrophobe/aziridine polyfonctionnelle	Aspect initial	Résistivité à 22-24% d'humidité relative	Aspect après le traitement
Comme dans le revêtement n° B du Tableau I	50/50/10	transparent	$1,6 \times 10^{10}$	transparent
Le même	55/45/10	transparent	$5,7 \times 10^{10}$	transparent
Le même	60/40/10	légèrement trouble	$3,9 \times 10^{9}$	légèrement trouble
Le même	75/25/10	légèrement plus trouble que le 60/40/10	$1,8 \times 10^{9}$	légèrement plus trouble que 60/40/10
Comme dans le revêtement n° A du Tableau I	50/50/10	transparent	$2,6 \times 10^{10}$	très légèrement trouble
Le même	60/40/10	transparent	$2,7 \times 10^{9}$	transparent
Le même	65/35/10	transparent	$1,9 \times 10^{9}$	transparent

TABLEAU VIII

Rapports en poids copolymère antistatique 3:1/polymère hydrophobe/aziridine polyfonctionnelle	Qualité initiale du revêtement		Résistivité à 22-24% d'humidité relative		Aspect final après traitement en cuve
	60°C	99°C	60°C	99°C	
19/81/5	craquelures	craquelures	$4,7 \times 10^{12}$	--	transparent
29/71/5		pas de craquelures	--	$1,1 \times 10^{11}$	transparent
38/62/5	pas de craquelures	pas de craquelures	$4,8 \times 10^{10}$	--	transparent

TABLEAU X

Rapports en poids copolymère antistatique/polymère hydrophobe/aziridine polyfonctionnelle	Quantité ajoutée		Résistivités à 26-27% d'humidité relative		Aspect final
	avant l'enduction	la veille	initiale	après traitement automatique	
60/40/15	15	0	$2,4 \times 10^{8}$	$1,7 \times 10^{10}$	transparent
60/40/30	30	0	$3,0 \times 10^{8}$	$6,9 \times 10^{9}$	transparent
60/40/25	15	10	$4,4 \times 10^{8}$	$1,8 \times 10^{11}$	transparent

REVENDICATIONS

1. Article de forme déterminée en matière polymère ayant des groupes carboxyle disponibles sur sa surface, caractérisé en ce qu'il est revêtu d'une couche antistatique permanente constituée essentiellement du produit de réaction de (1) un polymère électriquement conducteur soluble dans l'eau ayant des groupes carboxyliques fixés fonctionnellement faisant partie intégrante du polymère, (2) un polymère hydrophobe contenant des groupes carboxyle, et (3) un agent de réticulation aziridine polyfonctionnelle.

2. Article selon la revendication 1, caractérisé en ce que, sur la base des rapports en poids, les proportions de (1) peuvent aller de 25 à 85, de (2) de 15 à 75, et de (3) de 2 à 40.

3. Procédé pour préparer un article tel que défini dans la revendication 1, caractérisé en ce que, sur un article de forme déterminée en matière polymère ayant des groupes carboxyle disponibles sur sa surface, on applique une composition aqueuse de revêtement constituée essentiellement de (1) un polymère électriquement conducteur soluble dans l'eau ayant des groupes carboxyle fixés fonctionnellement faisant partie intégrante du polymère, (2) un polymère hydrophobe contenant des groupes carboxyle, et (3) une aziridine polyfonctionnelle; et on sèche et durcit ce revêtement pour obtenir une couche antistatique électriquement conductrice, résistant à l'eau.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'une couche dorsale antistatique est appliquée sur une face d'une pellicule de téréphtalate de polyéthylène traitée à la flamme.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la pellicule de téréphtalate de polyéthylène traitée à la flamme est revêtue d'une sous-couche de résine avant l'application de la composition de revêtement antistatique.

6. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le polymère hydrophobe (2) est appliqué sous la forme d'un latex.

7. Elément photographique comprenant un support pelliculaire en matière polymère, une couche photosensible sur ce support et une couche antistatique permanente appliquée sur au moins une surface du support, caractérisé en ce que cette couche antistatique est constituée essentiellement du produit de réaction de (1) un copolymère électriquement conducteur soluble dans l'eau d'un sel d'acide styrène sulfonique et d'un monomère ayant des groupes carboxyle attachés fonctionnellement, dans un rapport en poids compris entre 95:5 et 2:3, (2) un polymère hydrophobe contenant des groupes carboxyle, et (3) une aziridine polyfonctionnelle, cette aziridine reliant mutuellement (1) et (2) pour former la couche antistatique, les proportions de (1) pouvant aller de 25 à 85, de (2) de 15 à 75 et de (3) de 2 à 40, sur la base des rapports en poids.

8. Elément photographique selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comporte une couche photosensible d'halogénure d'argent ou de photopolymère appliquée sur le support.

9. Elément photographique selon la revendication 7, caractérisé en ce que le poids de revêtement de la couche antistatique sur le support est compris entre 5 et 100 mg/dm^2.

10. Elément photographique selon la revendication 7, caractérisé en ce que le copolymère (1) est un copolymère du sel de sodium d'acide styrène sulfonique et du sel disodique d'acide maléique.

11. Elément photographique selon la revendication 7, caractérisé en ce que le polymère hydrophobe (2) est un copolymère anionique à constituants multiples d'acide méthacrylique et d'un ou plusieurs monomères du groupe constitué par les acrylates d'alcoyle, le styrène, l'acrylonitrile et les méthacrylate d'alcoyle.

12. Elément photographique selon la revendication 11, caractérisé en ce que le polymère hydrophobe (2) est un copolymère de styrène, de méthacrylate de butyle, d'acrylate de butyle et d'acide méthacrylique.