

Brevet N° **84821** GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
 du 25 mai 1983
 Titre délivré : **7 MARS 1984**



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

aj. b.m.
 25. 05. 1983 **Demande de Brevet d'Invention**

I. Requête

La société dite: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, à (1)
WILMINGTON, Delaware 19898, Etats-Unis d'Amérique, représentée
 par Monsieur Jacques de Muysen, agissant en qualité de manda- (2)
 taire

dépose(nt) ce vingt-cinq mai 1983 quatre-vingt-trois (3)
 à 15 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant : (4)
"Couches adhésives de résines de terpolymères de polyester
avec post-étirage pour supports de polyester".

2. la délégation de pouvoir, datée de WILMINGTON, Delaware le 1er mars 1983
 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 25 mai 1983

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
 - Conrad Erve MILLER, Route 4, Box 540A, à HENDERSONVILLE, (5)
Caroline du Nord 28739, Etats-Unis d'Amérique

revendique(nt) 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 27 mai 1982 (No. 382,572) (8)

au nom de l'inventeur (9)
domicile
 ent(é)isent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
35, bld. Royal (10)

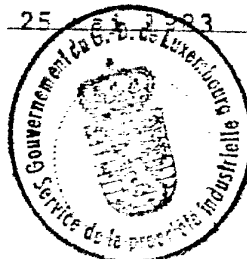
sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
 annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 6 mois. (11)

Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

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

à 15 heures



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

REVENDEICATION DE LA PRIORITE

D. 52.031

de la demande de brevet / du modèle d'utilité

~~EX~~ AUX ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Du 27 mai 1982



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: Couches adhésives de résines de terpolymères de polyester avec post-étirage pour supports de polyester.



Couches adhésives de résines de terpolymères de polyester avec post-étirage pour supports de polyester.

5 La présente invention concerne des éléments pelliculaires photographiques et, en particulier, des éléments pelliculaires photographiques transparents comportant un substrat amélioré de fixation (que l'on appelle habituellement "couche adhésive") entre le support pelliculaire et la ou les couches colloïdales perméables à l'eau disposées sur ce support.

10 Dans la fabrication de pellicules photographiques, il est de pratique courante d'utiliser, comme support pelliculaire, un polyester durci à la chaleur, soumis à une orientation biaxiale et ayant des dimensions stables, par exemple, le téréphtalate de polyéthylène. On prépare habituellement des pellicules de téréphtalate de polyéthylène, par exemple, par une réaction catalytique d'échange d'ester entre le téréphtalate de diméthyle et l'éthylène-glycol, cette réaction étant suivie de la polymérisation catalytique sous vide du monomère de téréphtalate de dihydroxy-éthylène obtenu. On coule ensuite le polymère final sous forme d'une pellicule, on le soumet à une orientation biaxiale par étirage et on le durcit à la chaleur. Les pellicules ainsi obtenues ont une surface relativement hydrophobe et elles n'adhèrent pas convenablement à des revêtements hydrophiles contenant de la gélatine. En conséquence, il est de pratique courante d'utiliser plusieurs couches intermédiaires entre le support et la couche d'émulsion photographique afin d'assurer une adhérence appropriée entre ce support et cette couche. En règle générale, on utilise deux couches intermédiaires. La première couche est un revêtement d'une résine d'un copolymère chloré que l'on applique sur le support de polyester après avoir coulé ce dernier en une

15
20
25
30
35

L


pellicule, mais avant de l'étirer pour obtenir l'orientation biaxiale désirée et avant le durcissement thermique. Ce revêtement de résine assure une bonne adhérence au polyester et il confère en même temps une bonne adhérence à la deuxième couche adhésive qui est appliquée après l'étirage et le durcissement thermique. Cette deuxième couche est habituellement constituée d'un colloïde hydrophile tel que la gélatine qui, à son tour, adhère convenablement à la couche d'émulsion photographique contenant de la gélatine. Avant d'appliquer la couche d'émulsion photographique, on soumet le support de polyester à deux couches adhésives à une relaxation thermique afin d'assurer la stabilité dimensionnelle.

L'inconvénient de ce système réside dans le fait qu'il se forme certaines quantités de déchets de pellicule au cours du processus d'orientation biaxiale et du durcissement thermique de la pellicule de polyester et ces déchets ne peuvent être recyclés du fait que la première couche adhésive a déjà été appliquée et qu'elle est incompatible avec la composition des déchets recyclés, ce qui empêche le recyclage de la pellicule de polyester à moins que la première couche adhésive ne soit enlevée préalablement, cette élimination étant coûteuse et difficile, de sorte qu'elle est inopportune. En conséquence, on doit jeter une importante quantité de pellicule au lieu de la recycler. La présente invention apporte une solution à ce problème.

Dans sa forme la plus simple, l'invention concerne un article manufacturé comprenant un support pelliculaire de polyester soumis à un traitement énergétique, ayant subi une orientation biaxiale et sur lequel est coulé, avec post-étirage, une couche adhésive comprenant (a) une résine d'un terpolymère

de polyester préparée par la polymérisation d'un ester d'au moins deux acides dicarboxyliques avec au moins un diol, et (b) un agent durcissant (de réticulation) à base d'un diisocyanate, servant à améliorer
5 davantage l'adhérence. Dans une autre modification, sur le support pelliculaire obtenu, on coule : (1) une deuxième couche adhésive contenant de la gélatine et contiguë à ce support, et (2) sur cette deuxième
10 couche adhésive, une émulsion photosensible au gélatino-halogénure d'argent. Etant donné que la couche adhésive (a) (b) est appliquée après les étapes d'orientation et de durcissement thermique, les déchets formés lors de ces étapes peuvent être recyclés du fait qu'ils ne sont pas enduits de la résine.

15 On prépare la composition adhésive de résine de terpolymère de polyester de la présente invention par estérification directe d'au moins deux acides dicarboxyliques avec au moins un diol, cette estérification étant suivie d'une polymérisation. Lors-
20 qu'on coule une dispersion de cette composition résineuse en mélange avec un agent de réticulation à base d'un diisocyanate dans un solvant organique, sur un support pelliculaire de polyester après avoir soumis ce dernier à une orientation biaxiale et à un durcissement
25 thermique, cette première couche adhésive vient se lier fermement au support de polyester et elle confère également une excellente fixation et une excellente adhérence à l'état humide et à l'état sec sur la deuxième couche adhésive contenant de la gélatine
30 appliquée ultérieurement à partir de solutions aqueuses, permettant ainsi de recycler les déchets éventuels de la pellicule de polyester qui se sont formés au cours de l'étape d'étirage puisqu'aussi bien, à ce stade, on n'a pas encore appliqué la couche adhésive
35 de résine de terpolymère de polyester de la présente



invention. Après relaxation thermique, l'élément
pourvu d'une couche adhésive suivant l'invention est
éminemment approprié, par exemple, pour la coulée des
couches ultérieures d'émulsions photographiques aux
5 halogénures d'argent.

Les résines de terpolymères de polyester in-
tervenant dans la préparation de la couche adhésive
de résine de la présente invention sont préparées
par estérification directe et polymérisation d'au
10 moins deux acides dicarboxyliques et d'au moins un
diol. Parmi les acides dicarboxyliques utiles pour
la préparation des résines de la présente invention,
il y a, par exemple, l'acide téréphtalique, l'acide
isophtalique, l'acide azélaïque, l'acide adipique et
15 leurs mélanges. Parmi les diols, il y a, par exemple,
entre autres, l'éthylène-glycol et le 1,4-butane-diol
(butylène-glycol). On fait varier les rapports entre
les monomères afin d'obtenir des propriétés souhai-
tées telles que la solubilité, le point de ramollis-
20 sement, la dureté, la flexibilité, l'adhérence, etc.
Un agent de réticulation à base d'un diisocyanate
(par exemple, le toluène-diisocyanate) est incorporé
pour améliorer les propriétés physiques, chimiques et
thermiques du mélange de la résine. Parmi d'autres
25 diisocyanates, il y a :

- le m-phénylène-diisocyanate,
- le p-phénylène-diisocyanate,
- le 1-chloro-2,4-phénylène-diisocyanate,
- le 3,3'-diméthyl-4,4'-diphénylène-diisocyanate,
- 30 le 3,3'-diméthoxy-4,4'-diphénylène-diisocyanate,
- le 2,2',5,5'-tétraméthyl-4,4'-diphénylène-diisocyanate,
- le 1,5-naphtalène-diisocyanate,
- le 4,4'-diphénylméthylène-diisocyanate,
- le 3,3'-diméthyl-4,4'-diphénylméthylène-diisocyanate,
- 35 le 4,4'-diphénylisopropylidène-diisocyanate,

les polyméthylène-diisocyanates et les polyoxyalkyl-diisocyanates.

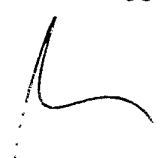
5 On peut également utiliser des prépolymères à terminaison isocyanate formés par la réaction des diisocyanates précités avec des diols, des polyéthers à terminaison hydroxy et des polyesters à terminaison hydroxy.

On mentionnera ci-après certaines compositions résineuses particulièrement préférées :

- 10 A. 2G:T/I/9/6 - éthylène-glycol (100% molaires) :
acide téréphtalique (40% molaires)/acide isophtalique (40% molaires)/acide azélaïque (10% molaires)/
acide adipique (10% molaires).
- 15 B. 2G:T/I/9 - éthylène-glycol (100% molaires) :
acide téréphtalique (33% molaires)/acide isophtalique (17% molaires)/acide azélaïque (50% molaires).
- 20 C. 2G:T/9 - éthylène-glycol (100% molaires) :
acide téréphtalique (53% molaires)/acide azélaïque (47% molaires).
- D. 2G/4G:T/I/9 - éthylène-glycol (90% molaires)/butylène-glycol (10% molaires) : acide téréphtalique (50% molaires)/acide isophtalique (20% molaires)/acide azélaïque (30% molaires).
- 25 E. 2G/4G:T/9 - éthylène-glycol (75% molaires)/butylène-glycol (25% molaires) : acide téréphtalique (55% molaires)/acide azélaïque (45% molaires).

30 La résine désirée de terpolymère de polyester est essentiellement insoluble dans l'eau et, partant, elle doit être dissoute dans un solvant organique approprié. Il est préférable d'utiliser des solutions de chlorure de méthylène ou de 1,1,2-trichloréthane contenant 1-10% en poids de la résine de terpolymère de polyester et 3-10% en poids (calculé sur la résine) de toluène-diisocyanate. On coule

35



ensuite cette solution sur une pellicule de polyester après avoir conféré des dimensions stables à cette dernière par orientation biaxiale et durcissement thermique. Parmi d'autres solvants utiles, il y a

5 l'acétone, l'alcool benzylique, la butyrolactone, le chloroforme, la cyclohexanone, le diméthylsulfoxyde, le dioxanne, l'acétate d'éthyle, l'alcool éthylique, la méthyl-éthyl-cétone, la méthyl-isobutyl-cétone, le tétrahydrofurane, le toluène et le trichloréthylène,

10 entre autres. Les compositions résineuses décrites ci-dessus ont une certaine solubilité dans ces solvants, lesquels sont compatibles avec des opérations de coulée à l'échelle industrielle. Bien entendu, un certain nombre de ces solvants sont hautement

15 inflammables et, dès lors, ils ne sont pas appropriés pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention à l'échelle industrielle. Toutefois, si l'on applique et adopte minutieusement des mesures de sécurité appropriées, l'un ou l'autre des solvants précités

20 pourrait être utilisé dans le cadre de l'invention.

Dans une forme de réalisation préférée dans laquelle le solvant est le chlorure de méthylène, les avantages de l'invention sont les suivants :

- 25 a) meilleure récupération des déchets de polyester ;
- b) élimination des problèmes du pré-étirage de la couche adhésive et des problèmes apparentés ;
- c) solvant ininflammable ;
- d) résines disponibles dans le commerce ;
- 30 e) contrainte de séchage relativement faible ;
- f) le solvant a une faible toxicité et est largement utilisé dans l'industrie ;
- g) des deuxième couches adhésives contenant de la gélatine peuvent être appliquées directement à
- 35 partir de solutions aqueuses sans devoir recourir à

des traitements superficiels, à une morsure ou à des agents gonflants.

Les pellicules de polyester utiles lors de la mise en oeuvre de la présente invention sont formées à partir du produit de polyestérification du téréphtalate de diméthyle et de l'éthylène-glycol et, en outre, elles sont préparées conformément aux enseignements d'Alles, brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.779.684 "Polyester Films and Their Preparation" (1957), ainsi que de Whinfield et al., brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.465.319 "Polymeric Linear Terephthalatic Esters" (1949), ainsi que d'après les brevets mentionnés dans les spécifications des brevets précités. D'autres pellicules appropriées sont celles des isophtalates/téréphtalate de polyéthylène du brevet britannique 766.290 et du brevet canadien 566.672, de même que celles obtenues par condensation d'acide téréphtalique et de téréphtalate de diméthyle avec le propylène-glycol, le diéthylène-glycol, le tétraméthylène-glycol ou le cyclohexane-1,4-diméthanol (alcool d'hexahydro-p-xylène). On peut également utiliser les supports pelliculaires photographiques de Bauer et al, brevet des Etats-Unis d'Amérique 3.052.543 "Photographic Film Base and Film" (1962). Les pellicules préparées à partir de ces polyesters sont particulièrement appropriées en raison de leur stabilité dimensionnelle et de leur excellente clarté optique.

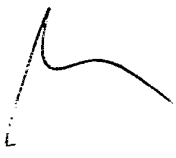
Les pellicules contenant les couches adhésives de résine de terpolymère de polyester suivant la présente invention possèdent un excellent pouvoir de fixation sur la pellicule proprement dite et elles permettent la coulée de couches ultérieures de gélatine à partir de solutions aqueuses et avec un meilleur pouvoir de fixation. Ces éléments finals, conjointement avec

la résine et les couches adhésives de gélatine, sont éminemment appropriés pour la coulée d'autres couches telles que des couches d'émulsions aux gélatino-halogénures d'argent de différents types (émulsions négatives, positives, radiographiques, etc.).

Les émulsions aux halogénures d'argent préparées conformément à la présente invention peuvent contenir, par exemple, des cristaux de chlorure d'argent, de bromure d'argent, de bromiodure d'argent, de chlorobromure d'argent, de chloriodure d'argent, de chlorobromiodure d'argent ou leurs mélanges. Les émulsions peuvent être des émulsions à gros grains ou à grains fins et elles peuvent être préparées par l'une ou l'autre des techniques bien connues.

Des émulsions photographiques obtenues lors de la mise en oeuvre de la présente invention peuvent contenir les additifs normaux utiles dans des halogénures d'argent photographiques. Parmi les additifs spécifiques que l'on peut ajouter, il y a les sensibilisateurs chimiques, les modificateurs de développement, les agents antivoiles et les stabilisants, les agents développateurs, les agents durcissants, les agents de sensibilisation spectrale et analogues.

L'invention est illustrée par les exemples suivants dans lesquels les compositions de résines A, B, C et D sont celles identifiées précédemment par les mêmes références.



EXEMPLE 1

On a préparé les solutions suivantes :

		<u>Solides</u> <u>(%)</u>	<u>Agent de réti-</u> <u>lation (%)</u> (1)
5	1. 83 g de méthyl-éthyl- cétone		
	17 g d'une solution à 30% de la composi- tion de résine B dans la méthyl- éthyl-cétone	5,1	0
10			
	2. 66 g de toluène		
	34 g d'une solution à 15% de la composi- tion de résine C dans le 1,1,2-tri- chloréthane	5,1	0
15			
	3. 100 g de chlorure de méthylène		
20	25 g d'une solution à 20% de la composi- tion de résine A dans un mélange de dioxanne/toluène/ cyclohexane	4,0	
25			
	0,25 g d'un agent durcis- sant RC-803 (2)		3,8
	4. 100 g de chlorure de méthylène		
30	17 g d'une solution à 30% de la composi- tion de résine B dans la méthyl- éthyl-cétone	4,4	



		<u>Solides</u> <u>(%)</u>	<u>Agent de réti-</u> <u>culatation (%)</u> ⁽¹⁾
	0,5 g Agent durcissant RC-803		7,4
5	5. 100 g Chlorure de méthylène		
	34 g Solution à 15% de la composition de résine C dans le	3,8	
10	1,1,2-trichloréthane		
	0,44 g Agent durcissant RC-803		6,5

15 (1) calculé sur les solides.

(2) Il s'agit là d'un prépolymère de diisocyanate vendu par "E.I. du Pont de Nemours and Company" et préparé à partir de toluène-diisocyanate et de triméthylol-propane. Chaque fois qu'il en est fait mention dans les exemples 1, 2 et 3, il est utilisé sous forme d'une solution à 75% dans l'acétate d'éthyle.

25 On a coulé individuellement ces solutions sur des supports pelliculaires de téréphtalate de polyéthylène soumis à une orientation biaxiale et d'une épaisseur de 0,0102 cm sur une couche humide d'une épaisseur d'environ 0,0051 cm en utilisant une lame de raclage classique. Ensuite, on a préparé la couche adhésive de gélatine ci-après :



Composition de la couche adhésive de gélatine :

Ingrédient	Quantité (g)
Eau distillée	2.650,0
5 Gélatine à 10% dans H ₂ O	202,0
Cétyl-bétaïne à 5% (produit BCO ⁽¹⁾ , agent mouillant) dans H ₂ O	26,9
Sulfate de néomyacine à 1% dans H ₂ O	7,6
Alun de chrome à 10% dans H ₂ O	3,6
10 Alcool éthylique	112,0
"Teflon 30C" ⁽¹⁾	0,5
pH	6,28

(1) Marques commerciales déposées de "E.I. du Pont
15 de Nemours and Company", Wilmington, DE, E.U.A.
Par-dessus chacune des couches 1, 2, 3, 4
et 5, on a coulé la composition de couche adhésive
de gélatine décrite ci-dessus en une épaisseur d'en-
viron 0,0051 cm et on a séché les couches. On a
20 ensuite soumis chaque échantillon de pellicule à une
relaxation thermique dans un four à 135°C pendant
3 minutes puis, sur la couche adhésive de gélatine,
on a appliqué une émulsion classique de type radio-
25 graphique au gélatino-iodobromure d'argent à gros
grains pour traitement négatif. Ensuite, on a séché
la pellicule comportant l'émulsion et le revêtement
supérieur à la température ambiante pendant 4 heures,
puis on a exposé l'échantillon, on l'a développé et on
l'a soumis aux essais de fixation ci-après :

30 Fixation à sec :

1. Tracer 24 carrés de 0,64 cm x 0,64 cm
à travers l'émulsion en utilisant un gabarit et un
stylet appropriés.

2. Enlever les particules éventuellement
35 formées.

3. Placer, sur le dessin tracé, un morceau de 1,9 cm de ruban adhésif "Scotch n° 600" ("3M Co.", Minneapolis, MN, E.U.A.).

5 4. Frotter fermement le ruban en exerçant une pression du doigt pour obtenir un bon contact.

5. Saisir l'extrémité du ruban et l'arracher rapidement de la surface sous un angle de 30°.

6. Compter le nombre de carrés d'émulsion enlevés par ce procédé.

10 Fixation à l'état humide :

1. Plonger la pellicule dans l'eau pendant 5 minutes.

2. Placer la pellicule humide sur une surface lisse et dure.

15 3. Tracer une ligne sur l'échantillon et à travers l'émulsion avec un stylet.

4. Frotter dix fois la surface sur laquelle est tracée la ligne, avec une gomme à effacer en caoutchouc humide à laquelle est fixé un poids de 500 g.

20 5. Mesurer la quantité d'émulsion décollée.

On a obtenu les résultats suivants :

Echantillon	Défaillance de la fixation à sec (%)	Fixation à l'état humide
25 1	100	Médiocre
2	100	Médiocre
3	0	Excellente
4	0	Excellente
5	0	Excellente

30 Cet exemple démontre qu'il est nécessaire d'utiliser les nouvelles compositions résineuses de la présente invention, ainsi qu'un agent de réticulation pour obtenir une fixation satisfaisante.

EXEMPLE 2

On a préparé les solutions suivantes :

			<u>Solides</u> <u>(%)</u>	<u>Agent de réti-</u> <u>culatation (%)</u> ⁽¹⁾
5	1. 100 g	Méthyl-éthyl- cétone		
	25 g	Solution à 20% de la composition de résine A dans un mélange de dioxan- ne/toluène/cyclo- hexane	4,0	0
10				
	2. 100 g	Chlorure de méthyl- ène		
15	17 g	Solution à 30% de la composition de résine B dans la méthyl-éthyl- cétone	4,4	0
20	3. 100 g	Chlorure de méthyl- ène		
	34 g	Solution à 15% de la composition de résine C dans le 1,1,2-trichloré- thane	3,8	0
25				
	4. 100 g	Chlorure de méthyl- ène		
30	25 g	Solution à 20% de la composition de résine A dans un mélange de dioxan- ne/toluène/cyclo- hexane	4,0	

		<u>Solides</u> <u>(%)</u>	<u>Agent de réti-</u> <u>culatation (%)</u> ⁽¹⁾
	0,25 g Agent durcissant RC-803		3,8
5	5. 100 g Chlorure de méthylène		
	17 g Solution à 30% de la composition de résine B dans la méthyl-éthyl- cétone	4,4	
10			
	0,5 g Agent durcissant RC-803		7,4
	6. 100 g Chlorure de méthylène		
15	34 g Solution à 15% de la composition de résine C dans le 1,1,2-trichlor- éthane	3,8	
20			
	0,44 g Agent durcissant RC-803		6,5

(1) calculé sur les solides.

25 On a coulé ces échantillons sur une pellicule de téréphtalate de polyéthylène par-dessus laquelle on a appliqué une couche adhésive de gélatine en procédant ensuite à une relaxation thermique, puis en coulant une couche d'émulsion à l'halogénure

30 d'argent comme décrit à l'exemple 1. La fixation a fait l'objet d'un essai comme décrit à l'exemple 1 et l'on a obtenu les résultats suivants :

Echantillon	Défaillance de la fixation à sec (%)	Fixation à l'état humide
1	60	Médiocre
5	2	0
	3	30
	4	0
	5	0
	6	0
		Bonne
		Bonne
		Bonne

10

EXEMPLE 3

On a préparé la solution suivante :

		Solides (% en <u>poids</u>)
15	Chlorure de méthylène	2,340 g
	Composition de résine D	60 g
	Agent durcissant RC-803	2,8 g
		2,5

On a coulé cette matière sur un support pelliculaire de téréphtalate de polyéthylène soumis à une orientation biaxiale (largeur : 27,94 cm ; épaisseur : 0,0178 cm) en utilisant un dispositif d'enduction par extrusion à raison de 3,648 m par minute. Au total, on a coulé 335,28 mètres en une épaisseur de 0,24 g/m² de la couche adhésive de résine. Sur des échantillons de ce revêtement, on a coulé une couche adhésive de gélatine et une émulsion à l'halogénure d'argent comme décrit précédemment. On a considéré que la fixation (à la fois à l'état humide et à l'état sec) était excellente comparative-

20

25

30

ment à celle de témoins contenant une pellicule pourvue de couches adhésives de résines classiques.

EXEMPLE 4

On a scindé une solution de la composition de résine E dans du chlorure de méthylène (2,5% de solides) en trois portions. On a ajouté des quanti-


35

tés variables de toluène-diisocyanate à chaque portion à raison de 3%, 6% et 9% en poids respectivement, calculé sur la composition de résine. On a ensuite coulé individuellement ces portions par


5 extrusion sur une pellicule ayant subi une orientation biaxiale comme décrit à l'exemple 3 et, sur des échantillons de ces revêtements, on a coulé une couche adhésive de gélatine et une émulsion à l'halogénure d'argent comme décrit dans la présente spécification. On a effectué deux

10 expériences pour obtenir des revêtements de la couche adhésive de résine pesant 0,36 et 0,20 g/m². Les essais de fixation (à l'état humide et à l'état sec) ont été effectués : (1) sur tous les échantillons à l'état frais, (2) après vieillissement pendant une

15 semaine dans un four à 49°C et à 60% d'humidité relative, (3) après trois mois de vieillissement en chambre et (4) après six mois de vieillissement en chambre. Dans tous les cas, la fixation de cette composition était excellente.



REVENDEICATIONS

1. Article manufacturé comprenant un support pelliculaire de polyester soumis à une orientation biaxiale et sur lequel est coulé, avec post-
5 étirage, une couche adhésive comprenant (a) une résine d'un terpolymère de polyester préparée par polymérisation d'un ester d'au moins deux acides dicarboxyliques avec au moins un diol, et (b) un agent durcissant à base d'un diisocyanate.
- 10 2. Article suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la résine de terpolymère de polyester est coulée à partir d'une solution dans laquelle le solvant est un solvant organique contenant
15 1-10% en poids de la résine de terpolymère et 3-10% en poids (calculé sur la résine) de toluène-diisocyanate.
3. Article suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le solvant est le chlorure de méthylène.
- 20 4. Article suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le solvant est le 1,1,2-trichloréthane.
- 25 5. Article manufacturé comprenant un support pelliculaire de polyester ayant subi une orientation biaxiale et sur lequel sont coulés, avec post-étirage : (1) une première couche adhésive comprenant
30 (a) une résine d'un terpolymère de polyester préparée par polymérisation d'un ester d'au moins deux acides dicarboxyliques avec au moins un diol, et (b) un agent durcissant à base de diisocyanate, (2) une deuxième couche adhésive contenant de la gélatine et contiguë à cette première couche, et (3), sur cette deuxième couche adhésive, une émulsion photosensible au gélatino-halogénure d'argent.
- 

5 6. Article suivant la revendication 5, caractérisé en ce que la résine de terpolymère de polyester est préparée à partir d'acide téréphtalique (53% molaires), d'acide azélaïque (47% molaires) et d'éthylène-glycol (100% molaires).

10 7. Article suivant la revendication 5, caractérisé en ce que la résine de terpolymère de polyester est préparée à partir d'éthylène-glycol (100% molaires) : acide téréphtalique (40% molaires)/acide isophtalique (40% molaires)/acide azélaïque (10% molaires)/acide adipique (10% molaires).

15 8. Article suivant la revendication 5, caractérisé en ce que la résine de terpolymère de polyester est préparée à partir d'éthylène-glycol (90% molaires)/butylène-glycol (10% molaires) : acide téréphtalique (50% molaires)/acide isophtalique (20% molaires)/acide azélaïque (30% molaires).

20 9. Article suivant la revendication 5, caractérisé en ce que la résine de terpolymère de polyester est préparée à partir d'éthylène-glycol (75% molaires)/butylène-glycol (25% molaires) : acide téréphtalique (55% molaires)/acide azélaïque (45% molaires).

25 10. Article suivant la revendication 5, caractérisé en ce que la résine de terpolymère de polyester est préparée à partir d'éthylène-glycol (100% molaires) : acide téréphtalique (33% molaires)/acide isophtalique (17% molaires)/acide adipique (50% molaires).

30 11. Procédé de préparation de l'article manufacturé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que la deuxième couche adhésive contenant de la gélatine est appliquée directement à partir d'une solution aqueuse.

