

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 483 093**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 81 10321**

(54) Eléments photographiques de caractéristiques améliorées.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). **G 03 C 1/32.**

(22) Date de dépôt ..... 25 mai 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Italie, 26 mai 1980, n°s 48.795 A/80 et 48.797 A/80.*

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 48 du 27-11-1981.

(71) Déposant : Société dite : MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY, résidant  
aux EUA.

(72) Invention de : Luigi Cellone, Angelo Vallarino et Roberto Leoncavallo.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : SA Fédit-Loriot, 38, avenue Hoche, 75008 Paris.

Eléments photographiques de caractéristiques améliorées.

L'invention concerne des éléments photographiques dits à halogénure d'argent, de caractéristiques de surface améliorées, ainsi que les compositions d'enduction utilisées pour fabriquer lesdits éléments et un procédé pour obtenir des caractéristiques de surface améliorées dans les éléments photographiques au cours de leur fabrication.

Les éléments photographiques consistent en une ou plusieurs couches de gélatine contenant des émulsions d'halogénure d'argent enduites sur un support. Après séchage, la couche d'émulsion est très sensible à l'abrasion ou à la rayure, et des empreintes d'argent développé peuvent se former sous l'effet d'une simple pression, exercée sur les granules d'halogénure d'argent. On diminue ce défaut par application d'une mince couche protectrice de gélatine, enduite par-dessus la couche externe d'émulsion. On utilise normalement cette couche protectrice de gélatine dans tous les éléments photographiques. Outre les agents de durcissement de la gélatine et les adjuvants d'enduction, on incorpore normalement des agents de matage qui ont pour but d'empêcher ou de régler les caractéristiques mécaniques et optiques de surface suivantes : tendance de la pellicule à devenir poisseuse (à la fois sous la forme de rouleaux ou de feuilles) ; glissement excessif ; formation d'anneaux de Newton ; et brillance ou pouvoir réflecteur excessif.

On connaît et utilise déjà de nombreux agents de matage, à la fois organiques et minéraux, mais leur emploi, que ce soit seuls ou en combinaison, ne permet pas d'améliorer simultanément, comme il est nécessaire, à la fois les propriétés de surface mécaniques et optiques.

Selon la présente invention, si l'on incorpore du dextrane soluble dans l'eau, de haut poids moléculaire et incompatible avec la gélatine sèche, dans la couche externe protectrice de gélatine d'un élément photographique comprenant une ou plusieurs couches d'émulsion d'halogénure d'argent, qu'elles soient associées ou non avec un extendeur de la gélatine, on obtient un effet important d'anti-brillance ou de matage.

L'invention permet aussi de préparer des éléments photographiques de caractéristiques mécaniques et optiques

améliorées, en modifiant le profil de la couche protectrice externe, de façon qu'elle comprenne des protubérances et, respectivement, de la rugosité et des zones de rupture obtenues par l'addition de deux agents de matage de différentes caractéristiques de solubilité.

La présente invention a pour objet un élément photographique comprenant un support, au moins une couche photosensible d'émulsion d'halogénure d'argent dans la gélatine, et une couche externe protectrice, non photosensible, de gélatine, 10 ladite couche externe de gélatine contenant un dextrane soluble dans l'eau de poids moléculaire élevé, incompatible avec la gélatine, en quantité telle qu'il rende la surface non brillante. L'invention concerne particulièrement un élément photographique, tel que décrit ci-dessus, dont la couche protectrice a 15 une épaisseur comprise entre 0,5 et 2,0  $\mu\text{m}$  et/ou le poids moléculaire moyen du dextrane est d'au moins environ 200.000 ou 300.000, de préférence d'au moins 400.000, encore mieux d'au moins 500.000, ledit dextrane de poids moléculaire élevé étant de préférence en combinaison avec un dextrane soluble dans 20 l'eau, compatible avec la gélatine. L'invention concerne plus particulièrement un élément photographique tel que décrit ci-dessus, où le dextrane incompatible avec la gélatine est présent en une quantité comprise entre 0,1 et 1,3 g, sa proportion réelle par rapport à la gélatine de la couche protectrice étant 25 comprise entre 10 % et 90 %, de préférence entre 20 % et 70 % en poids. L'invention concerne encore et préférablement un élément photographique tel que décrit ci-dessus, où le dextrane incompatible avec la gélatine est incorporé dans la couche protectrice en présence d'un agent augmentant le pouvoir couvrant 30 de l'argent développé dans la couche d'émulsion.

L'invention vise aussi un procédé pour rendre la surface d'un élément photographique non brillante, ou non éblouissante, cet élément comprenant un support, au moins une couche d'halogénure d'argent dans la gélatine, et une couche protectrice externe de gélatine, procédé selon lequel on mélange la solution de gélatine de la couche protectrice externe avec un dextrane soluble dans l'eau, incompatible avec la gélatine sèche de la couche finie, avant son application par-dessus la couche

d'émulsion, puis on applique cette composition par-dessus la couche d'émulsion.

Le dextrane convenant à la présente invention consiste, de façon caractéristique, en un polysaccharide de poids moléculaire élevé, dont la formule empirique comprend des motifs de monomère  $C_6H_{10}O_5$  reliés pour former des liaisons glucoside. Le dextrane préférable selon l'invention a un poids moléculaire moyen d'environ 500.000 et une viscosité relative de 5, à 23°C, en mélange à 20 % avec l'eau. Le dextrane de poids moléculaire élevé convenant à l'invention doit être facilement soluble dans l'eau (sa solubilité dans l'eau à 20°C doit être d'au moins 0,5 % en poids) ; il doit être compatible avec des solutions aqueuses de gélatine (c'est-à-dire tel qu'il ne se produise aucune séparation ou flocculation lorsqu'on ajoute sa solution aqueuse à une solution aqueuse de gélatine) ; et il doit être incompatible avec la gélatine déshydratée de la couche protectrice (c'est-à-dire qu'il se produise des phases distinctes).

L'invention n'est pas limitée à un dextrane de poids moléculaire de 500.000, et des poids moléculaires inférieurs ou supérieurs (c'est-à-dire compris dans un intervalle de 100.000 à 900.000) entrent aussi dans le cadre de l'invention, à condition que les conditions précitées de solubilité dans l'eau et d'incompatibilité avec la gélatine déshydratée de la couche finie, soient satisfaites.

On constate, selon l'invention, que l'on peut utiliser le dextrane incompatible avec la gélatine, en mélange avec un dextrane compatible avec la gélatine, de poids moléculaire inférieur, et que ce mélange peut être préférable pour que les solutions n'aient pas une viscosité trop élevée. On constate notamment qu'un mélange contenant au moins 25 % en poids de dextrane incompatible avec la gélatine, en combinaison avec un dextrane compatible avec la gélatine, de poids moléculaire inférieur, diminue la brillance de la surface dans une mesure sensiblement égale à celle obtenue par une quantité égale (en poids par rapport au mélange) du dextrane incompatible avec la gélatine, seul, avec l'avantage que le mélange présente une viscosité qui ne modifie pas la viscosité de la solution de gélatine de la couche protectrice.

On constate encore, selon l'invention, qu'en incorporant dans la composition d'enduction de la couche protectrice, une solution aqueuse d'un premier agent de matage, mou, soluble dans l'eau, incompatible avec la gélatine sèche, et une dispersion aqueuse de particules d'un second agent de matage, mou, insoluble dans l'eau, on obtient un élément photographique qui, après enduction de ladite couche protectrice par-dessus la couche d'émulsion et séchage, présente l'effet anti-brillant et la diminution de sa nature glissante, requis.

L'invention a donc encore pour objet un élément photographique comprenant un support, au moins une couche photosensible d'émulsion d'halogénure d'argent dans la gélatine et une couche externe protectrice, non photosensible, dont la surface est modifiée par des ruptures ou une rugosité causées par la présence d'un premier agent de matage, mou, soluble dans l'eau, incompatible avec la gélatine, et par des protubérances causées par la présence d'un second agent de matage, mou, insoluble dans l'eau, le premier agent de matage étant présent en quantité convenable pour régler les caractéristiques du pouvoir réflecteur de surface, et le second étant présent en quantité convenable pour régler les caractéristiques de friction de la surface.

L'invention a notamment pour objet un élément photographique tel que décrit ci-dessus, dont la couche protectrice a une épaisseur comprise entre 0,5 et 2,0  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 0,6 et 1,2  $\mu\text{m}$ . L'invention concerne plus particulièrement un élément photographique tel que précédemment décrit, dans lequel le premier agent mou de matage est l'alcool polyvinyle et/ou un dextrane de poids moléculaire élevé, et le second agent mou de matage est le polyméthylméthacrylate, lesdits premier et second agents étant présents, respectivement, en quantités de 0,1 à 1,3 et de 0,02 à 0,15 g par  $\text{m}^2$  de ladite couche protectrice, de préférence en quantités respectives de 0,3 à 1,0 et de 0,04 à 0,1  $\text{g}/\text{m}^2$ . Selon un mode de réalisation préférable, l'invention concerne un élément tel que décrit précédemment, dans lequel les agents de matage sont présents dans des proportions respectives de 10 à 90 % et 1 à 30 %, par rapport à la gélatine de la couche protectrice, de préférence de 20 à 70 %

et de 4 à 10 %, respectivement. Selon encore un mode de réalisation préférable de l'invention, les ruptures ou rugosités produites par ledit premier agent de matage, sont distribuées de façon continue sur la surface dudit élément et comportent 5 une dimension verticale ou horizontale d'environ 0,5 à 4  $\mu\text{m}$ , de préférence 2  $\mu\text{m}$ , et/ou les protubérances produites par ledit second agent de matage y sont distribuées de façon discontinue et comportent une dimension horizontale ou verticale de 1 à 10  $\mu\text{m}$ , de préférence de 2 à 6  $\mu\text{m}$ .

10 L'invention concerne aussi un élément photographique tel que précédemment décrit, où on introduit les agents de matage dans la couche protectrice, lorsque la couche d'émulsion contient des agents qui accroissent le pouvoir couvrant de l'argent développé. A ce sujet on remarque que le défaut que 15 constitue la brillance de surface est accentué dans le cas des éléments photographiques qui ont été traités dans les usines les plus modernes, caractérisées par de grandes vitesses d'enduction et de hautes températures de séchage, et encore plus dans le cas des éléments photographiques à faible teneur en argent, dans lesquels le pouvoir couvrant de l'argent développé 20 est augmenté par l'addition à l'émulsion photographique, de substances polymères spéciales, connues sous la dénomination d'extendeurs de la gélatine, comme les copolymères d'acrylamide-acrylates, décrits dans le brevet italien No. 761.724, et le 25 dextrane de faible poids moléculaire, décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique No. 3.063.383.

30 L'invention concerne encore une composition aqueuse d'enduction de gélatine pour usage photographique, contenant deux agents mous de matage, comme modificateurs de surface, le premier étant soluble dans l'eau et incompatible avec la gélatine, et le second étant insoluble dans l'eau, qui, après séchage de la couche enduite, produisent respectivement, des ruptures ou de la rugosité sur la surface, et des particules 35 arrondies qui émergent de la couche enduite. Plus particulièrement, l'invention concerne lesdites compositions d'enduction dans lesquelles lesdits agents mous de matage sont présents en quantité et sous la forme et les dimensions décrites.

L'invention concerne aussi un procédé de réglage des

caractéristiques de surface d'un élément photographique comprenant un support, au moins une couche photosensible d'émulsion d'halogénure d'argent et une couche externe protectrice de gélatine, procédé selon lequel : on ajoute une solution aqueuse d'un premier agent mou de matage, incompatible avec la gélatine, et une dispersion aqueuse d'un second agent mou de matage, à la solution de gélatine d'enduction de ladite couche externe protectrice : on étale la composition résultante d'enduction par-dessus l'élément comprenant un support et une couche d'émulsion d'halogénure d'argent, et on sèche la couche ainsi obtenue, de façon qu'on produise une surface comprenant des ruptures et une rugosité et des particules arrondies qui en émergent, et qu'on obtienne un élément photographique tel que précédemment décrit.

15 Selon la présente invention, les deux agents de matage doivent être mous, c'est-à-dire que leur dureté ne doit pas dépasser 4 sur l'échelle de Mohs (voir "Handbook of Chemistry and Physics", 5ème édition, publié par "The Chemical Rubber Company", page F-18).

20 Plus précisément, selon l'invention, le premier agent mou de matage doit être soluble dans l'eau dans une proportion d'au moins 0,5 % en poids à 23°C, et être compatible avec les solutions aqueuses de gélatine (c'est-à-dire ne pas présenter de séparation de phase en solution aqueuse avec la gélatine),  
25 mais incompatible avec la gélatine sèche de la couche protectrice de finition. Les alcools polyvinyliques, préparés par saponification des acétates de polyvinyle, et qui sont solubles dans l'eau lorsqu'au moins 80 % des groupes acétyle sont saponifiés, conviennent à l'invention. Les alcools polyvinyliques où au moins 88 %, de préférence au moins 98 %, des groupes acétyle sont saponifiés, et dont la viscosité à 20°C dans une solution aqueuse à 4 % est comprise entre 5 et 40 cP, de préférence entre 5 et 20 cP, conviennent particulièrement à l'invention, les viscosités supérieures à 40 cP (par exemple atteignant 75 cP)  
30 étant moins désirables, car elles sont cause de défauts de surface et d'une opacité excessive.

35 Les polysaccharides de poids moléculaire élevé, comprenant des motifs de monomère  $C_6H_{10}O_5$ , connus sous la désignation

générale de glycanes, sont préférables, car ils modifient à un moindre degré la transparence de la couche. Ce sont des polymères solubles dans l'eau, provenant de la condensation de mono-saccharides reliés, avec élimination d'eau (hydrolyse), et formation de liaisons glucoside, comme le dextrane, le mannane, 5 le galactane, etc. Un glycane intéressant est le dextrane, d'un poids moléculaire moyen de 500.000, qui est soluble dans l'eau à raison de 30 % en poids, et compatible avec les solutions de gélatine, mais incompatible avec la gélatine sèche de la couche 10 de finition, les poids moléculaires supérieurs ou inférieurs convenant aussi à l'invention, sous réserve que les conditions précitées de solubilité dans l'eau et d'incompatibilité avec la gélatine sèche, soient remplies.

Selon l'invention, le second agent mou de matage doit 15 être insoluble dans l'eau et dans les solutions aqueuses de gélatine. Convenant particulièrement à l'invention est l'agent de matage provenant de la gamme des esters méthacryliques (de préférence le polyméthylméthacrylate), préparé par polymérisation en dispersion sous formé de particules distinctes ou 20 perles pratiquement sphériques, de surface uniforme, dispersées dans le milieu aqueux (ces particules ayant une dimension de 0,5 à 20  $\mu\text{m}$ , de préférence de 1 à 10  $\mu\text{m}$ , en fonction de la variation des paramètres qui régissent la polymérisation en dispersion, c'est-à-dire de la quantité et de la nature de l'inducteur de polymérisation, de la température de polymérisation, de 25 la quantité et de la nature de l'agent de dispersion, et finalement du type d'agitation, comme décrit par exemple pour le polyméthylacrylate dans le brevet britannique No. 715.099).

Les deux agents mous de matage utilisés selon l'invention doivent être incorporés dans une épaisseur donnée de la couche externe protectrice, et en certaines quantités, relativement entre elles et relativement à la gélatine, afin de modifier le profil externe et la surface de l'élément photographique, comme précédemment décrit.

35 On constate en particulier que le dextrane de poids moléculaire élevé doit être incorporé, au moyen de solutions aqueuses (de 0,5 à 30 %) dans la couche externe protectrice de l'élément photographique de l'invention, en quantités capables

de modifier la surface de ladite couche externe protectrice et de diminuer le pouvoir réflecteur. Plus précisément, le d'extra-  
ne de poids moléculaire élevé doit être présent dans ladite  
couche externe protectrice en une quantité de 0,1 à 1,3 g/m<sup>2</sup>,  
5 de préférence de 0,3 à 1,0 g/m<sup>2</sup>, et dans la proportion de 10 à  
90 %, de préférence de 20 à 70 %, en poids, par rapport à la  
gélatine de la couche protectrice, ladite couche ayant de pré-  
férence une épaisseur comprise entre 0,5 et 2,0 µm, ou encore  
mieux entre 0,6 et 1,2 µm. La surface ainsi obtenue comporte  
10 des modifications de structure qui ne sont pas visibles à l'oeil  
nu et ne peuvent être mesurées par les instruments courants de  
mesure de rugosité de surface, mais qui, à l'examen microscopi-  
que, avec un grossissement de 1200 de vue en transparence par  
opposition de phase, se révèlent comme des irrégularités ou mo-  
15 difications, sous forme de ruptures ou de plissements d'une di-  
mension de moins d'environ 2 µm, distribués de façon uniforme  
et continue sur la surface entière.

Une telle surface est unique en son genre pour amélio-  
rer les caractéristiques optiques de surface de l'élément photo-  
graphique lorsqu'on l'observe après son développement ; c'est-à-  
dire pour diminuer de façon appréciable -sans perte significati-  
ve de transparence- la lumière réfléchie par la surface externe  
à l'interface de la couche protectrice contre l'air, qui est  
cause de l'éblouissement dans les zones de densité plus élevée  
25 (ce défaut étant particulièrement sérieux dans le cas des élé-  
ments radiographiques utilisés en radiographie, dont on doit  
observer longtemps les images, en portant attention aux détails).

La surface d'élément photographique, rendue mate selon  
l'invention, se révèle supérieure à celle obtenue avec d'autres  
30 agents normalement utilisés dans cette technique, comme par  
exemple la silice et l'amidon. A ce sujet, on constate que tan-  
dis que la silice diminue la brillance de la surface, elle pro-  
duit la projection, à partir de l'élément, d'un profil de parti-  
cules dures qui rendent l'élément particulièrement abrasif. On  
35 constate aussi que l'amidon de riz opacifie la surface externe,  
avec une aggravation excessive du trouble dans la couche, et  
modifie ainsi la vision de l'élément dans des conditions de  
transparence. Un autre avantage net obtenu vis-à-vis des compo-

sés utilisés dans la technique photographique, consiste en ce que le dextrane de poids moléculaire élevé, étant soluble dans l'eau et compatible avec les solutions aqueuses de gélatine de la couche protectrice, il ne donne lieu à aucun phénomène de séparation ou de sédimentation, contrairement aux agents précités, insolubles à la fois dans l'eau et dans les solutions aqueuses de gélatine, ce qui permet d'obtenir une uniformité améliorée des couches photographiques le contenant. Un autre avantage de l'emploi du dextrane sur celui des autres agents anti-brillance connus dans cette technique provient de ce qu' étant parfaitement soluble dans les solutions de gélatine et dans les compositions d'enduction de la couche protectrice, il n'obstrue pas les filtres normalement utilisés pour filtrer les solutions et compositions avant leur enduction.

On constate aussi qu'il convient d'introduire le second agent mou de matage au moyen de dispersions aqueuses (de 3 à 15 %) dans la couche protectrice de l'élément photographique de l'invention, sous forme de particules distinctes, approximativement sphériques, insolubles dans l'eau, de dimensions comprises entre 1 et 10  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 2 et 6  $\mu\text{m}$ , en une quantité de 0,02 à 0,15  $\text{g}/\text{m}^2$ , de préférence de 0,04 à 0,1  $\text{g}/\text{m}^2$ , dans des proportions de 1 à 30 %, de préférence de 4 à 10 % en poids par rapport à la gélatine de la couche protectrice, ladite couche protectrice ayant une épaisseur comprise entre 0,5 et 2,0  $\mu\text{m}$ , comme précédemment mentionné, et de préférence entre 0,6 et 1,2  $\mu\text{m}$ . La surface ainsi obtenue comprend des protubérances arrondies qui se projettent de la surface de l'élément photographique au nombre de  $5.10^3$  à  $5.10^6/\text{cm}^2$ , en réglant ainsi ses caractéristiques de glissement et, en même temps, empêchant l'abrasion et l'état poisseux (ceci étant particulièrement désirable par exemple dans le champ d'application de la radiographie, lorsqu'on utilise l'élément sensible sous forme de plaque dans un appareil de transfert rapide où la plaque est entraînée à grande vitesse au moyen de rouleaux et passe au contact d'écrans de renforcement qui exercent sur elle une pression élevée.

On constate qu'une telle surface, comprenant des ruptures ou des plissements et des protubérances comme précédemment

décrit, présente une amélioration, non seulement de ses caractéristiques mécaniques, mais encore des caractéristiques optiques de surface dans l'élément photographique développé, ainsi qu'une diminution notable du pouvoir réflecteur ou de la 5 brillance (sans perte excessive de la transparence), c'est-à-dire une diminution de la lumière réfléchie à l'interface de la couche protectrice contre l'air, qui est cause de l'éblouissement gênant pour observer des détails nets, particulièrement dans les zones de densité plus élevée (ce défaut étant particulièrement sérieux dans le cas des éléments photographiques pour 10 l'usage radiographique, dont on doit observer les détails pendant de longues durées et avec soin).

La combinaison décrite ci-dessus des deux agents mous de matage se montre supérieure aux combinaisons d'agents de 15 matage déjà connues. On constate par exemple que la combinaison d'un agent mou de matage (comme le polyméthylméthacrylate) et d'un agent dur de matage (comme la silice), décrite dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique No. 3.411.907, bien qu'elle permette de résoudre certains problèmes de surface (particulièrement les caractéristiques de la retouche et, dans une certaine mesure, la brillance de surface), modifie la surface en la rendant extrêmement abrasive envers d'autres surfaces à son contact. On constate aussi que la combinaison du polyméthylméthacrylate avec un autre agent mou de matage, insoluble dans 20 25 l'eau et la gélatine, comme l'amidon de riz, augmente le nombre des protubérances se projetant de la surface de la couche externe de protection, en produisant une diminution de la brillance, mais avec un affaiblissement excessif de l'opacité (avec modification résultante de la vision de l'élément par transparence).

30 L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui va suivre et à l'examen des dessins annexés qui représentent, à titre d'exemples non limitatifs plusieurs modes de réalisation de l'invention. Dans ces exemples, les mesures de la brillance sont effectuées à l'aide d'un 35 appareil usuel de mesure du pouvoir réflecteur de lumière parallèle, l'angle d'incidence et des mesures étant de 20° par rapport à la normale, sur des éléments exposés pour une densité maximale, et traités dans la machine de traitement automatique

vendue sous la dénomination commerciale de "3M XP-504", dans des bains ordinaires, commercialement disponibles, de développement et de fixage. La valeur mesurée est normalisée de façon qu'un miroir ordinaire argenté donne une brillance de 100 et 5 qu'une étoffe noire opaque donne une brillance de 0. On mesure l'opacité comme étant la différence entre la densité lue en lumière parallèle transmise et la densité lue en lumière diffuse transmise, avec un densimètre généralement utilisé dans la technique sur des échantillons non exposés, traités dans la 10 même machine de traitement XP-504, avec les mêmes bains de développement et de fixage.

EXEMPLE 1

On prépare une émulsion de bromo-iodure d'argent contenant 2,2 % d'iodure, qui est physiquement vieillie et à laquelle on ajoute les adjuvants normaux d'enduction (agents anti-voile, stabilisants, durcisseurs, plastifiants et tensio-actifs); on mélange cette émulsion avec un dextrane de poids moléculaire de 40.000, afin d'augmenter le pouvoir couvrant de l'argent, et on la divise en trois portions dont chacune est appliquée sur 15 la même face servant de substrat de différentes parties du même support en polyester, pour obtenir un recouvrement de 2,9 g/m<sup>2</sup> d'argent et de 0,7 g/m<sup>2</sup> de dextrane. On applique sur le premier (A) desdits trois éléments, une couche de gélatine (contenant 20 les adjuvants normaux d'enduction, tels que les agents tensio-actifs et de durcissement), comprenant des particules de polyméthylméthacrylate (PMMA) en dispersion aqueuse à 6,5 %, stabilisée par le sulfate de lauryle, de dimensions de 2 à 6 µm. On applique sur le deuxième (B) desdits trois éléments, une couche semblable de gélatine, contenant le même PMMA en dispersion 25 avec de l'alcool polyvinyle en solution aqueuse à 3 % (l'edit alcool polyvinyle, vendu sous la dénomination commerciale de "PVA 10/98", ayant une viscosité d'environ 10 cP à 20°C en solution aqueuse à 4 % et un indice de saponification de 98 %). On applique sur le troisième (C) desdits trois éléments, une 30 couche semblable de gélatine, contenant le même PMMA en dispersion et le même PVA 10/98 en plus grande quantité. Après enduction, on laisse sécher les éléments dans un dispositif de séchage associé avec le dispositif d'enduction, comme usuel dans la 35

technique. Des échantillons des éléments A, B et C, obtenus après enduction et séchage comme décrit ci-dessus, sont enroulés en réserve et transformés en plaques pour usage radiographique, à la fois avec et sans interposition d'une feuille de 5 papier.

Au cours de leur fabrication, de leur traitement et de leur mise en forme, l'élément A et les éléments B et C présentent de bonnes caractéristiques de surface en ce qui concerne l'abrasion, le caractère poisseux et de glissement. Toute-10 fois, seuls les échantillons B et C présentent de bonnes caractéristiques de brillance (avec un degré tolérable d'opacité). Le tableau 1 indique les caractéristiques de brillance obtenues.

TABLEAU 1

Elément	Composition de la couche protectrice			Brillance	Opacité
	Gélatine g/m <sup>2</sup>	PMMA g/m <sup>2</sup>	PVA (10/98) g/m <sup>2</sup>		
A	1,40	0,06	—	1	56
B	1,12	0,06	0,19	0,95	42
C	0,92	0,06	0,32	0,88	28

EXEMPLE 2

Une émulsion de bromo-iodure d'argent, comprenant les additions décrites dans l'exemple 1, est divisée en six parties pour l'enduction des deux faces de substrat de différentes portions du même support et la production sur chaque face d'une couche contenant  $2,9 \text{ g/m}^2$  d'argent et  $0,7 \text{ g/m}^2$  d'un dextrane de poids moléculaire 40.000. On applique par-dessus les deux couches d'émulsions, une couche protectrice de gélatine contenant des particules de PMMA, de dimensions comprises entre 2 et 10  $\mu\text{m}$ , et les additions indiquées au tableau 2. Les caractéristiques d'abrasion, d'état poisseux et de glissement de pellicule sur pellicule, sont bonnes pour tous les échantillons mesurés. Les caractéristiques de brillance et d'opacité sont indiquées au tableau 2.

TABLEAU 2

Elément	Composition de la couche protectrice			Brillance	Opacité
	Gélatine g/m <sup>2</sup>	PMMA g/m <sup>2</sup>	PVA (10/98) g/m <sup>2</sup>		
A	1,40	0,06	—	1 0,83	55 0,09
B	0,72	0,06	—	0,45 0,98	14 0,17
C	0,92	0,06	—	0,45 0,89	14 0,19
D	1,07	0,06	—	0,17 0,78	39 30
E	0,92	0,06	—	0,17 0,64	0,12 0,15
F	0,72	0,06	—	0,17 0,19	0,15 0,15

EXAMPLE 3

On répète la préparation de l'élément A de l'exemple 1, pour le comparer avec d'autres éléments B, C, D, E et F, préparés de la même façon si ce n'est qu'outre le PMMA, la couche 5 protectrice contient aussi des alcools polyvinyliques, d'une viscosité de 5 à 30 cP et d'un indice de saponification de 88 à 98 % (dénommés PVA 5/98, PVA 10/98, PVA 30/98, PVA 5/88, PVA 30/88), répertoriés au tableau 3. On mesure les caractéristiques d'abrasion, de l'état poisseux et de frottement, qui 10 sont estimées bonnes pour tous les éléments, et les caractéristiques de brillance et d'opacité, comme décrit à l'exemple 1, et qui sont indiquées au tableau 3.

TABLEAU 3

Elément	Composition de la couche protectrice			Brillance	Opacité
	Gélatine g/m <sup>2</sup>	PMMA g/m <sup>2</sup>	PVA Type g/m <sup>2</sup>		
A	1,40	0,06	—	0,28	53
B	1,01	0,06	5/98	0,28	28
C (*)	1,01	0,06	30/98	0,28	0,07
D	1,01	0,06	5/88	0,28	20
E (*)	1,01	0,06	30/88	0,28	0,07
F	1,01	0,06	10/98	0,28	37
				25	0,08
				27	0,11
					0,10

(\*) Quand on ajoute la solution aqueuse de PVA 30/98 et de PVA 30/88 à la solution de gélatine, on observe une légère opacité.

EXEMPLE 4

Une émulsion de bromo-iodure d'argent, comprenant les additions décrites dans l'exemple 1, est divisée en trois parties pour l'enduction de la même face des différentes parties 5 du même support de polyester, pour produire un recouvrement de 2,9 g/m<sup>2</sup> d'argent et de 0,7 g/m<sup>2</sup> de dextrane d'un poids moléculaire de 40.000. On applique la même couche protectrice que celle de l'élément A de l'exemple 1, sur le premier (A) desdits éléments. On applique sur le deuxième (B) desdits éléments, une 10 couche de gélatine semblable, si ce n'est qu'elle contient, outre le PMMA, un dextrane de poids moléculaire de 50.000 (dénommé "Dextrane 500") en solution aqueuse à 20 %. On applique sur le troisième (C) desdits éléments, une couche semblable de gélatine, si ce n'est qu'elle contient, outre le PMMA, le même 15 Dextrane 500, mais en plus grande quantité. Les éléments A, B et C, obtenus après enduction et séchage, sont traités et mis en forme comme décrit à l'exemple 1. L'élément A, ainsi que les éléments B et C, présentent de bonnes caractéristiques de surface en ce qui concerne l'abrasion, le caractère poisseux et 20 l'état de glissement. Toutefois, seuls les éléments B et C possèdent d'excellentes caractéristiques de brillance, qui sont indiquées au tableau 4.

TABLEAU 4

Elément	Composition de la couche protectrice			Brillance	Opacité
	Gélatine g/m <sup>2</sup>	PMMA g/m <sup>2</sup>	Dextrane 500 g/m <sup>2</sup>		
A	1,4	0,06	—	1	0,06
B	0,86	0,06	0,34	0,9	30
C	0,92	0,06	0,39	1	25
					0,07

EXAMPLE 5

Une émulsion de bromo-iodure d'argent contenant les additions décrites dans l'exemple 1, est divisée en quatre portions pour l'enduction des deux faces de différentes parties du 5 même support de polyester, de telle façon que chaque face contienne  $2,9 \text{ g/m}^2$  d'argent et  $0,7 \text{ g/m}^2$  de dextrane de poids moléculaire de 40.000. On applique par-dessus les deux couches d'émulsions, une couche protectrice de gélatine contenant des particules de PMMA et les additions indiquées au tableau 5. On 10 mesure les caractéristiques d'abrasion, de glissement et de l'état poisseux des éléments obtenus, qui sont estimées bonnes. On mesure aussi les caractéristiques de brillance et d'opacité, qui sont indiquées au tableau 5.

TABLEAU 5

Elément	Composition de la couche protectrice				Brillance	Opacité
	Gélatine g/m <sup>2</sup>	PMMA g/m <sup>2</sup>	Dextrane 500 g/m <sup>2</sup>	Epaisseur (microns)		
A	1,4	0,06	—	1	49	0,08
B	0,92	0,06	0,48	1	21	0,10
C	0,80	0,06	0,40	0,85	18	0,10
D	0,67	0,06	0,33	0,7	13	0,11

EXEMPLE 6

On prépare une émulsion de bromo-iodure d'argent contenant 2,2 % d'iodure, qui est traitée physiquement, sensibilisée chimiquement et additionnée des adjuvants usuels d'enduction

5 (agents anti-voile, stabilisants, durcisseurs, plastifiants et tensio-actifs) ; on la mélange avec un dextrane de poids moléculaire de 40.000 pour augmenter le pouvoir couvrant de l'argent et on la divise en deux portions qu'on applique sur la face de substrat de différentes parties du même support de polyester,

10 pour produire un recouvrement de  $2,9 \text{ g/m}^2$  d'argent et de  $0,7 \text{ g/m}^2$  de dextrane. Une couche de gélatine (contenant les additifs usuels d'enduction comme des agents durcisseurs et tensio-actifs) est appliquée sur le premier (A) desdits éléments. Une couche semblable de gélatine à laquelle on ajoute du dextrane

15 de poids moléculaire moyen 500.000 (Destrene 500) en solution aqueuse à 20 %, est appliquée sur le second (B) desdits éléments. On mesure des échantillons des éléments, après enduction et séchage, en ce qui concerne leurs caractéristiques de brillance de surface et de transparence, qui sont indiquées au

20 tableau 6.

TABLEAU 6

25 Elément	Composition de la couche protectrice		Brillance à 20°	Opacité
	Gélatine $\text{g/m}^2$	Dextrane 500 $\text{g/m}^2$		
30 A	1,29	-	44	0,04
B	0,81	0,48	15	0,05

EXAMPLE 7

Une émulsion de bromo-iodure d'argent, contenant les additifs décrits à l'exemple 6, est divisée en trois portions pour l'enduction des deux faces de substrats de différentes parties du même support de polyester afin de former sur chaque face une couche contenant  $5,0 \text{ g/m}^2$  d'argent et  $1,1 \text{ g/m}^2$  de dextrane de poids moléculaire 40.000. On applique par-dessus les deux couches de chaque élément, une couche protectrice de gélatine contenant différentes quantités de Dextrane 500, comme indiqué au tableau 7, qui donne aussi les valeurs de brillance et d'opacité, mesurées comme précédemment décrit.

TABLEAU 7

15 Elément	Composition de la couche protectrice		Brillance (*)	Opacité
	Gélatine $\text{g/m}^2$	Dextrane 500 $\text{g/m}^2$		
20 A	1,3	-	86	0,10
B	1,3	0,2	61	0,15
C	0,6	0,6	41	0,18

25      (\*) Mesuré au glarimètre de Gardner.

EXAMPLE 8

Une émulsion de bromo-iodure d'argent contenant les additifs décrits à l'exemple 6 est divisée en quatre portions dont chacune est appliquée sur la face de substrat de différentes parties du même support de polyester, pour former un recouvrement de  $2,9 \text{ g/m}^2$  d'argent et de  $0,7 \text{ g/m}^2$  de dextrane de poids moléculaire 40.000. On applique par-dessus le premier (A) desdits éléments une couche de gélatine (à laquelle on a ajouté les adjuvants usuels d'enduction comme les agents durcisseurs et tensio-actifs). On applique sur le deuxième (B) desdits éléments une couche semblable de gélatine, à laquelle on a ajouté du dextrane de poids moléculaire 40.000 (dénommé Dextrane 40)

en solution aqueuse à 20 %. On applique sur le troisième (C) desdits éléments une couche semblable de gélatine à laquelle on a ajouté du dextrane de poids moléculaire 110.000 (Dextrane 110), en solution à 20 %. On applique sur le quatrième (D) 5 desdits éléments une couche semblable de gélatine à laquelle on a ajouté du dextrane de poids moléculaire 500.000 (Dextrane 500). Le tableau 8 donne les compositions des couches protectrices et les résultats des mesures de brillance et d'opacité. On voit d'après ces résultats que c'est seulement 10 dans le cas de l'élément D, contenant le Dextrane 500, que l'on constate une diminution de brillance de la surface, sans perte de transparente.

TABLEAU 8

Elément	Composition de la couche protectrice		Brillance à 20° g/m <sup>2</sup>	Opacité
	Gélatine g/m <sup>2</sup>	Dextrane Poids moléculaire		
A	0,92	—	—	0,06
B	0,92	40.000	0,48	0,06
C	0,92	110.000	0,48	0,06
D	0,92	500.000	0,48	0,07

EXEMPLE 9

On répète la préparation de l'élément A de l'exemple 6, à titre comparatif avec d'autres éléments B, C, D et E, préparés de façon semblable, si ce n'est qu'ils contiennent dans 5 leurs couches protectrices respectives, du Dextrane 500 seul (élément B), et du Dextrane 500 en combinaison avec du Dextrane 110 (éléments C, D et E), comme indiqué au tableau 9. Les mesures de viscosité des solutions de dextrane sont exprimées en durée nécessaire pour qu'une solution aqueuse à 20 % et à 23°C, 10 traverse une burette calibrée de 100 ml, et on mesure la brillance et l'opacité comme précédemment décrit. Le tableau 9 donne les résultats obtenus.

TABLEAU 9

Elément	Composition de la couche protectrice			Viscosité solutions de dextrane (s)	Brillance à 20°	Opacité
	Gélatine g/m <sup>2</sup>	Dextrane 500 g/m <sup>2</sup>	Dextrane 110 g/m <sup>2</sup>			
A	1,29	—	—	—	46	0,05
B	0,81	0,48	—	173	15	0,06
C	0,81	0,36	0,12	146	15	0,06
D	0,81	0,22	0,22	98	18	0,05
E	0,81	0,12	0,36	82	25	0,06

L'invention n'est pas limitée aux émulsions particulières décrites dans les exemples qui précèdent, et d'autres émulsions peuvent être utilisées de façon semblable, telles que des émulsions simples ou composites de chlorure d'argent, de bromo-  
5 iodure d'argent et de chloro-bromure d'argent, à la fois à grains fins ou gros, et préparées selon diverses méthodes, comme décrit dans "Research Disclosure 18341", août 1979, paragraphes 1A et 1B. Les émulsions peuvent être chimiquement sensibilisées, pendant ou avant leur traitement, par addition  
10 d'agents sensibilisateurs, comme décrit dans "Research Disclosure 18341", août 1979, paragraphe 1C.

Les émulsions peuvent contenir des agents stabilisateurs, anti-voile, modificateurs de développement et anti-tache ou coloration, adjuvants du pouvoir couvrant, durcisseurs, plastifiants et anti-plissement, tels que décrits dans "Research Disclosure 18341", août 1979, paragraphes II et II A-K. Les caractéristiques spectrales de l'émulsion peuvent être sensibilisées, par exemple dans la région des longueurs d'onde de la lumière émise par les écrans renforçateurs, dans le cas d'éléments utilisés pour la radiographie, comme décrit dans "Research Disclosure 18341", août 1979, paragraphes IX et X. De plus, outre la gélatine et son substituant partiel ou total, la couche protectrice peut comprendre des colorants, des plastifiants, des agents anti-statiques et des accélérateurs de développement, comme décrit dans "Research Disclosure 18341", août 1979, paragraphe IV. L'émulsion est de préférence appliquée sur un support de polyester, comme décrit dans "Research Disclosure 18341", août 1979, paragraphe XII, mais on peut utiliser d'autres supports tels que, par exemple, les dérivés de la cellulose (nitrate, triacétate, propionate, acétopropionate, acétopropionate de cellulose, etc.), le chlorure de polyvinyle, le polystyrène, les polycarbonates, le verre, le papier, etc. L'élément photographique de l'invention peut, en outre, comprendre des agents et couches anti-statiques, comme décrit dans "Research Disclosure 18341", août 1979, paragraphe III.

L'invention a été décrite particulièrement en ce qui concerne les éléments photographiques en blanc et noir. Elle n'est toutefois pas limitée auxdits éléments et peut s'appliquer

aux éléments pour la photographie en couleurs, comprenant plusieurs couches d'émulsion d'halogénure d'argent, sensibilisées pour différentes régions du spectre visible et contenant des agents de couplage, capables de former des colorants par développement chromogénique de l'élément exposé, avec les révélateurs de paraphénylène diamine.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux exemples de réalisation décrits, elle est susceptible de nombreuses variantes accessibles à l'homme de l'art, suivant les applications envisagées et sans s'écartez pour cela du cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Elément photographique comportant un support et plusieurs couches de gélatine, comprenant une couche d'émulsion d'halogénure d'argent et une couche externe protectrice de gélatine, caractérisé en ce que ladite couche externe protectrice de gélatine contient un dextrane soluble dans l'eau et incompatible avec la gélatine, en une quantité susceptible de réduire le pouvoir réflecteur.
- 5 2. Elément photographique selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche protectrice est comprise entre environ 0,5 et 2,0  $\mu\text{m}$ .
- 10 3. Elément photographique selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on mélange le dextrane incompatible avec la gélatine, avec un dextrane soluble dans l'eau et compatible avec la gélatine.
- 15 4. Elément photographique selon l'une des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que le dextrane incompatible avec la gélatine, a un poids moléculaire moyen compris entre 300.000 et 900.000.
- 20 5. Elément photographique selon la revendication 4, caractérisé en ce que le dextrane incompatible avec la gélatine est présent dans une proportion d'environ 10 à 90 %, par rapport à la gélatine de la couche protectrice.
- 25 6. Elément photographique selon l'une des revendications 4 et 5, caractérisé en ce que le dextrane incompatible avec la gélatine est incorporé dans la couche protectrice en présence d'agents qui augmentent le pouvoir couvrant de l'argent dans la couche d'émulsion.
- 30 7. Procédé pour rendre mate la surface d'un élément photographique qui comporte un support et plusieurs couches de gélatine, comprenant au moins une couche d'émulsion d'halogénure d'argent et une couche protectrice externe, caractérisé en ce qu'on mélange une composition de gélatine pour la couche protectrice externe, avec une solution aqueuse d'un dextrane incompatible avec la gélatine sèche avant son enduction sur au moins une couche d'émulsion, puis on applique la composition ainsi obtenue, sur au moins une couche d'émulsion.
- 35 8. Elément photographique comportant un support et

plusieurs couches de gélatine, qui comprennent une couche d'émulsion d'halogénure d'argent et une couche externe protectrice, caractérisé en ce que la surface de ladite couche protectrice de gélatine est modifiée par des ruptures ou une rugosité, dues à la présence dans ladite couche d'un premier agent mou de matage, soluble dans l'eau, incompatible avec la gélatine, et par des protubérances dues à la présence dans ladite couche d'un second agent mou de matage, insoluble dans l'eau.

9. Elément photographique selon la revendication 8, caractérisé en ce que lesdits premier et second agents de matage sont présents en quantités telles qu'ils diminuent respectivement les caractéristiques de pouvoir du réflecteur et de frottement de la surface.

10. Elément photographique selon la revendication 9, caractérisé en ce que ladite couche protectrice a une épaisseur comprise entre environ 0,5 et 2,0  $\mu\text{m}$ .

11. Elément photographique selon l'une des revendications 8 et 10, caractérisé en ce que le second agent mou de matage est le polyméthylméthacrylate.

12. Elément photographique selon l'une des revendications 8 et 11, caractérisé en ce que le premier agent mou de matage est l'alcool polyvinyle.

13. Elément photographique selon l'une des revendications 8 et 11, caractérisé en ce que le premier agent mou de matage est un dextrane de haut poids moléculaire.

14. Elément photographique selon l'une des revendications 9 et 10, caractérisé en ce que le premier et le second agent mou de matage sont présents en quantités respectives de 0,1 à 1,3  $\text{g}/\text{m}^2$  et de 0,02 à 0,15  $\text{g}/\text{m}^2$  de la couche protectrice.

15. Elément photographique selon l'une des revendications 9 et 10, caractérisé en ce que le premier et le second agent mou de matage sont présents en quantités respectives de 0,1 à 1,3  $\text{g}/\text{m}^2$  et de 0,02 à 0,15  $\text{g}/\text{m}^2$  de la couche protectrice, le second agent de matage étant le polyméthylméthacrylate et le premier agent de matage appartenant au groupe de l'alcool polyvinyle et du dextrane de haut poids moléculaire.

16. Elément photographique selon la revendication 10, caractérisé en ce que le premier et le second agent de matage

sont présents en quantités respectives d'environ 10 % à 90 % et d'environ 1 % à 30 %, par rapport à la gélatine de la couche protectrice.

17. Elément photographique selon la revendication 15, 5 caractérisé en ce que les protubérances dues au second agent mou de matage, insoluble dans l'eau, ont une dimension comprise entre 1 et 10  $\mu\text{m}$ .

18. Elément photographique selon la revendication 15, 10 caractérisé en ce que les ruptures ou la rugosité dues au premier agent mou de matage, soluble dans l'eau, incompatible avec la gélatine, sont distribuées uniformément sur la surface de la couche et ont une dimension moyenne d'environ 2  $\mu\text{m}$ .

19. Elément photographique selon la revendication 10, 15 caractérisé en ce que les agents mous de matage sont en présence d'agents qui augmentent le pouvoir couvrant de l'argent dans la couche d'émulsion.

20. Composition aqueuse d'enduction de gélatine pour usage photographique, caractérisée en ce qu'elle comprend de la gélatine et deux agents de matage, comme modificateurs de surface, dont le premier est soluble dans l'eau et incompatible 20 avec la gélatine, et le second est insoluble dans l'eau et qui, par séchage sur les couches enduites, causent, respectivement, des ruptures et de la rugosité sur la surface, et des protubérances qui émergent de la surface.

25 21. Composition aqueuse de gélatine selon la revendication 20, caractérisée en ce que le premier et le second agent mou de matage sont présents dans des proportions respectives d'environ 10 % à 90 % et d'environ 1 % à 30 %, par rapport à la gélatine.

30 22. Procédé pour régler les caractéristiques de surface d'un élément photographique comportant un support et plusieurs couches de gélatine qui comprennent une couche d'émulsion d'halogénure d'argent et une couche externe protectrice, caractérisé en ce qu'on applique la composition selon la revendication 20 sur la couche d'émulsion, comme couche protectrice, et qu'on sèche la couche protectrice enduite afin de conférer à la surface des ruptures et une rugosité, et des protubérances.