

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

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

2 483 637

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 10730

(54) Matériau de formation d'une image à sec.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). **G 03 C 1/02.**

(22) Date de dépôt 29 mai 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Japon, 30 mai 1980, n° 55-71529; 20 juin 1980, n° 55-82792; 10 juillet 1980, n° 55-93238.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 49 du 4-12-1981.

(71) Déposant : Société dite : ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA, résidant au Japon.

(72) Invention de : Shozo Kinoshita, Muneaki Kimura et Tetsuo Shiga.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Z. Weinstein,
20, av. de Friedland, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte à un matériau de formation d'une image à sec. Plus particulièrement, elle se rapporte à un matériau de formation d'une image à sec dont la stabilité est meilleure pendant le stockage, 5 avant utilisation pour la formation de l'image (ci-après souvent "stabilité au stockage du matériau brut"), et dont la stabilité de l'image latente et la qualité de l'image peuvent encore être améliorées, et qui peut être avantageusement rendu sujet à de bien moindres variations 10 de la qualité de l'image avec les conditions du développement à la chaleur qui peuvent changer.

Comme classe de matériaux de formation d'une image à sec où une image visible peut être formée uniquement par un procédé à sec comportant un chauffage, on a proposé des 15 matériaux de formation d'une image à sec développables à la chaleur qui contiennent essentiellement un agent oxydant au sel d'argent organique non-photosensible, un agent réducteur des ions argent, une quantité catalytique d'un halogénure d'argent ou d'un composé formant un halogénure 20 d'argent et un liant.

Les matériaux de formation d'une image à sec du type au sel d'argent ci-dessus décrits comprennent ceux qui sont photosensibles dans des conditions normales d'éclairage (ci-après souvent "matériau de formation d'une image à sec 25 du type déjà photosensible"), tels que ceux révélés dans les brevets U.S. N° 3 152 904 et N° 3 457 075 et ceux qui sont non-photosensibles dans des conditions normales d'éclairage (ci-après souvent "matériau de formation d'une image à sec du type à post-activation") tels que 30 ceux révélés dans les brevets U.S. N°s 3764 329, 3 816 132, 4 113 496 et 4 173 482. Ces derniers matériaux peuvent être manipulés à la lumière d'une pièce, à condition qu'ils ne soient pas activés et peuvent être rendus photosensibles quand ils sont activés, par exemple, en les chauffant 35 avant exposition à la lumière. Les premiers matériaux de formation d'une image peuvent former une image visible quand ils sont soumis à une exposition à la lumière pour

y former une image et à un développement subséquent, tandis que ces derniers matériaux peuvent former une image visible quand ils sont soumis à une activation préliminaire à la chaleur, à une exposition à la lumière pour y former 5 une image et à un développement subséquent à la chaleur.

Les matériaux de formation d'une image à sec du type sel d'argent sont supérieurs par la simplicité des processus de formation de l'image , aux matériaux photographiques traditionnels à l'halogénure d'argent pour 10 procédé humide, parce qu'ils peuvent former une image simplement en les chauffant sans utiliser aucun agent chimique liquide. Cependant, ils ont une si mauvaise stabilité au stockage du matériau brut qu'ils sont facilement sujets, pendant leur stockage avant leur utilisation pour 15 la formation de l'image, à une détérioration des caractéristiques de formation de l'image. Plus particulièrement, après stockage, ils peuvent être noircis même dans les parties non exposées à la lumière par les processus de formation de l'image pour former une image ayant un fond 20 sombre, c'est-à-dire qu'ils peuvent subir la formation de voile lors de la formation de l'image. De même, leur sensibilité peut devenir mauvaise au cours de leur stockage. Par ailleurs, comme les caractéristiques de formation de l'image des matériaux sont de façon inhérente 25 fortement dépendantes des conditions du développement à la chaleur pour la formation de l'image visible, la qualité des images formées sur les matériaux varie fortement quand les conditions de développement à la chaleur changent. Par ailleurs, ces matériaux de formation d'une image à 30 sec peuvent subir une certaine détérioration de capacité de former une image visible pendant la période entre l'exposition à la lumière et le développement à la chaleur et par conséquent, la qualité des images qui y sont formées est d'autant plus mauvaise que la période ci-dessus est 35 plus longue. Ainsi, ils présentent une mauvaise stabilité de l'image latente.

On a proposé des matériaux de formation d'une

image à sec du type à post-activation comme cela est révélé dans les brevets N° 3 802 888 et 3 764 329, où l'incorporation d'un colorant de sensibilisation spectrale dans un matériau de formation d'une image à sec est mentionnée. Ces matériaux de formation d'une image à sec du type à post-activation qui sont proposés sont cependant défectueux soit parce qu'ils ont une si mauvaise stabilité à la lumière ou au stockage du matériau brut qu'ils subissent une détérioration marquée de leurs caractéristiques photographiques ou sensitométriques quand ils sont stockés à des conditions d'éclairage ou quand ils sont exposés à de hautes températures même s'ils sont stockés à l'obscurité, ou parce qu'ils ont une sensibilité trop insuffisante pour les utiliser en photographie. Tandis que la stabilité d'un matériau brut de formation d'une image est accrue, la sensibilité du matériau peut diminuer tandis que la stabilité d'un matériau brut de formation d'une image peut diminuer tandis que la sensibilité du matériau augmente. Par conséquent, aucun des matériaux traditionnels de formation d'une image à sec du type à post-activation n'est bon à la fois par sa stabilité et sa sensibilité.

En conséquence, il est très sérieusement souhaitable de trouver un tel matériau de formation d'une image à sec pouvant répondre à ces nécessités, ne subissant donc sensiblement pas de détérioration de ses caractéristiques de formation d'une image pendant son stockage avant son utilisation, n'étant pas trop affecté en qualité de l'image formée par la variation des conditions de développement à la chaleur, et pouvant donner, après chauffage préliminaire et exposition à la lumière, une image latente excellente par sa stabilité, tout en étant spectralement sensibilisé, mais ayant une excellente stabilité au stockage du matériau brut.

Comme cela est décrit dans les demandes de brevets au Japon publiées avant examen N° 122430/1976 et 28417/1978, un usage combiné de benzotriazole et d'acide

benzènethiosulfonique ou son sel de sodium ou un usage combiné de benzotriazole et d'acide sulfinique peut être efficace pour améliorer la stabilité au stockage des matériaux de formation d'une image à sec. Cependant,

5 l'incorporation de benzotriazole abaisse fortement la sensibilité des matériaux de formation d'une image à sec, comme cela sera apparent par les résultats de l'exemple de comparaison 24 qui sera donné ci-après. Ainsi, on peut répéter qu'il assez naturel que la stabilité au stockage

10 d'un matériau brut de formation d'une image augmente alors que la sensibilité du matériau diminue.

Par ailleurs, comme cela est révélé dans les brevets U.S. N°s 3 004 896 et 3 189 615, des 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazoles peuvent servir d'agents

15 absorbant les ultraviolets et par conséquent, on sait qu'ils sont efficaces comme agents anti-photodégradation pour les polymères. Dans le brevet U.S. N° 3 253 921, il est décrit que l'usage d'un 2-(2'-hydroxyphényl)benzo-triazole dans une couche de filtrage sur la couche

20 d'émulsion photographique d'un matériau photographique couleur pour procédé à l'état humide est efficace pour éviter la perte de l'équilibre des couleurs du fait du développement trop fort du bleu provoqué de façon non souhaitable par l'irradiation d'u matériau par des rayons

25 ultraviolets et pour empêcher l'altération et/ou la décoloration d'une image colorée formée sur le matériau. Ainsi, les 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazoles ont été utilisés comme agents absorbant les ultraviolets. Cependant, aucune recherche n'a été faite sur l'action ou la fonction

30 des 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazoles comme agents stabilisants dans l'obscurité sans rayons ultraviolets ou dans le cas d'une exposition à une lumière à des longueurs d'onde de 450 nm ou plus, ne pouvant être absorbée par les 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazoles.

35 La présente invention a pour objet un matériau de formation d'une image à sec ayant une forte sensibilité et une excellente stabilité au stockage du matériau brut.

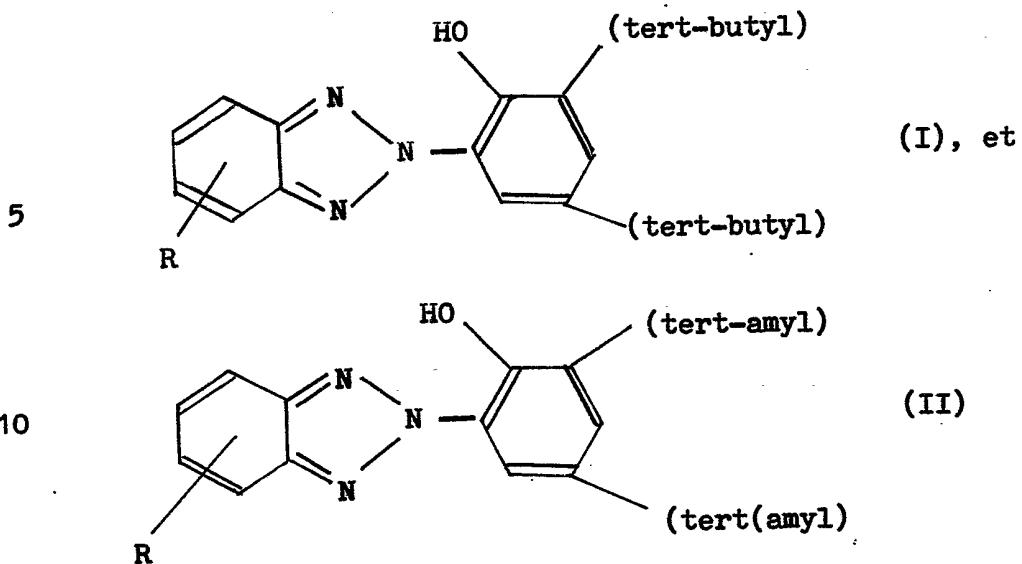
La présente invention a pour autre objet un matériau de formation d'une image à sec du caractère ci-dessus, pouvant donner une image latente stable, et pouvant former une image de haute qualité, ne dépendant 5 pas tellement des conditions de développement à la chaleur.

La présente invention a pour autre objet un matériau de formation d'une image à sec du type à post-activation, utilisable dans la pratique, spectralement sensibilisé mais ayant une forte sensibilité et une 10 excellente stabilité au stockage du matériau brut, tout en pouvant former une image de haute qualité.

Afin de développer des matériaux de formation d'une image à sec du caractère décrit ci-dessus, des recherches extensives et intensives ont été faites pour trouver que 15 de tels matériaux pouvaient être obtenus si un 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole spécifique ayant des groupes tert-butyle ou tert-amyle aux positions 3'- et 5'-, était incorporé dans la couche des matériaux contenant un agent oxydant au sel d'argent organique. La présente 20 invention est basée sur une telle découverte.

Plus particulièrement, selon la présente invention, on prévoit un matériau de formation d'une image à sec qui comprend, en une ou plusieurs couches sur un support :

- (a) un agent oxydant au sel d'argent organique
- 25 non-photosensible,
- (b) un agent réducteur des ions argent,
- (c) un composant d'halogénure d'argent ou un composant formant un halogénure d'argent pouvant former un composant d'halogénure d'argent par sa réaction avec
- 30 le composant (a),
 - (d) un agent de virage,
 - (e) un liant lipophile, et
 - (f) au moins un élément choisi dans le groupe consistant en composés représentés par les formules qui
- 35 suivent :



15

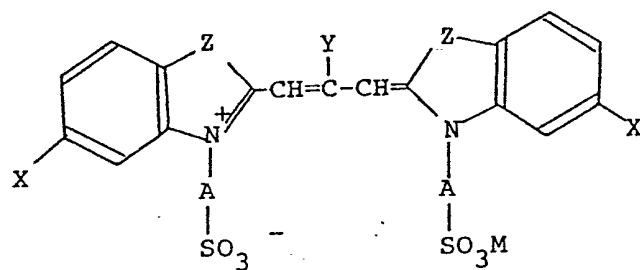
où R indique un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 8 atomes de carbone, un groupe alcoxyle à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe phényle ou un atome d'halogène choisi parmi Cl, Br et I; le composant (f) étant incorporé dans une couche contenant le composant (a).

Le matériau de formation d'une image à sec selon l'invention, qu'il soit du type à post-activation ou du type déjà photosensible, a une meilleure stabilité au stockage du matériau brut pendant son stockage à l'obscurité, et en particulier par la suppression de la formation du voile et la conservation de la sensibilité du matériau stocké à de hautes températures et/ou à de fortes humidités. Par ailleurs, dans le cas du matériau de formation d'une image à sec du type à post-activation selon l'invention, la stabilité au stockage du matériau brut est améliorée non seulement lorsqu'il est stocké dans l'obscurité à de hautes températures et de fortes humidités, mais également quand il est stocké dans une pièce éclairée.

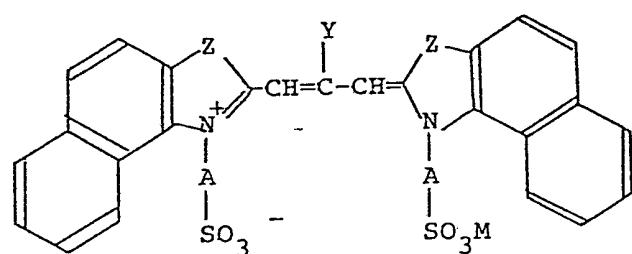
Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le matériau de formation d'une image à sec comprend

- une couche contenant le composant (b) et, comme matériau du composant (e), une résine acrylique à forte résistance à l'impact ayant une résistance au choc Izod (avec entaille) d'au moins 0,2136 J/cm en mesurant selon la norme américaine 5 ASTM D 256 , sur une couche comprenant au moins les composants (a), (c), (e) et (f), pour obtenir ainsi une meilleure stabilité de l'image latente avec moins de variation de la qualité de l'image avec les conditions du développement à la chaleur.
- 10 Quand le matériau de formation d'une image à sec, selon la présente invention comprend, comme composant (a), un sel d'argent d'un acide gras à chaîne longue ayant 16 atomes de carbone ou plus et comme composant (c), un composant d'halogénure d'argent comprenant de l'iodure 15 d'argent ou un composant formant un halogénure d'argent capable de former un composant d'halogénure d'argent comprenant l'iodure d'argent et comprend de plus (g) un agent oxydant de l'argent libre et (h) un agent halogéno-oxydant photoréactif, le matériau de formation de l'image 20 est souhaitable comme étant du type à post-activation. Le matériau de formation d'une image à sec du type à post-activation selon l'invention et que l'on vient de mentionner comprend de préférence également, dans la couche contenant les composants (a), (c), (e) et (f), 25 (i) un colorant de sensibilisation spectrale de cyanines ayant une structure chimique unique, qui agit sans sacrifier à la stabilité au stockage du matériau brut en vertu du composant (f), c'est-à-dire un 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazole spécifique, ainsi le matériau de formation 30 d'une image à sec reste pratiquement utile avec une sensibilité accrue.

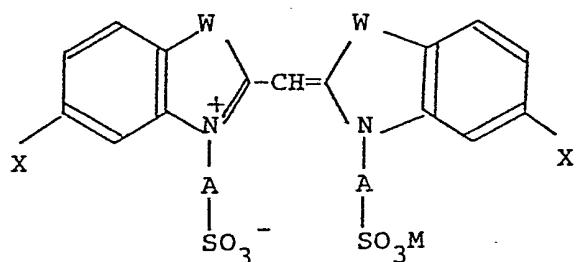
Le colorant de sensibilisation spectrale de cyanines (i) se compose d'au moins un composé choisi parmi les composés représentés par les formules qui suivent :



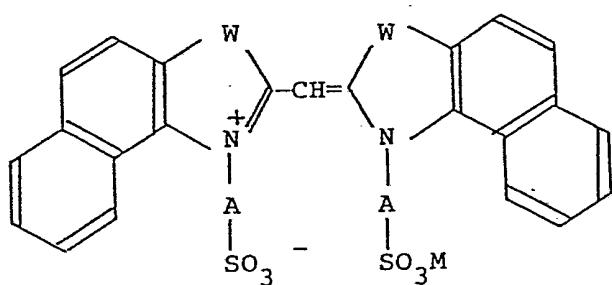
(III),



(IV),



(V), et



(VI)

où chaque X indique indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, un atome de chlore, un groupe phényle, un groupe méthoxy ou un groupe acétamido, Y indique un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou un groupe éthyle,
5 chaque Z indique indépendamment un atome de sélénium, un atome de soufre ou un atome d'oxygène, chaque W indique indépendamment un atome de sélénium ou un atome de soufre, chaque A indique indépendamment un groupe alcoylène à chaîne droite ou ramifiée ayant de 2 à 4
10 atomes de carbone, et M indique un atome d'hydrogène, un groupe triéthylammonium, un groupe pyridinium ou un atome de sodium.

Ceux qui sont compétents en la matière savent bien qu'il est très difficile d'appliquer la connaissance et
15 la technique acquises et les divers additifs utilisés dans le domaine des matériaux photographique à l'halogénure d'argent pour procédé à l'état humide, au domaine des matériaux photographiques ou de formation d'une image pour procédé à sec , parce que les deux types de matériaux
20 sont assez différents par leurs composants et le mécanisme de la formation de l'image. Plus particulièrement, le matériau de formation d'une image à sec du type sel d'argent, qui est généralement chauffé à une température d'au moins 100°C pour effectuer son développement, contient
25 un agent oxydant au sel d'argent organique et un agent réducteur requis pour le développement de l'image, et un composant d'halogénure d'argent ou un composant formant un halogénure d'argent comme catalyseur, tandis que le matériau photographique à l'halogénure d'argent pour
30 procédé à l'état humide ne contient pas d'agent réducteur pour le développement. Par conséquent, dans le cas du matériau de formation d'une image à sec du type sel d'argent, il est très difficile, du fait de la présence de l'agent réducteur, d'améliorer la stabilité au stockage
35 du matériau brut sans sacrifier à la sensibilité du matériau. Il faut noter particulièrement que les matériaux de formation d'une image à sec du type à post-activation,

qui doivent pouvoir être exposés ou stockés dans des conditions normales d'éclairage, sensiblement sans subir de détérioration de leurs caractéristiques photographiques ou sensitométriques, sont assez différents, par les

5 conditions de stockage et de formation de l'image, des matériaux photographiques pour procédé à l'état humide et même des matériaux de formation d'une image à sec du type déjà photosensible qui ne sont jamais exposés à la lumière avant leur utilisation pour la formation de

10 l'image. Par conséquent, il est assez impossible de savoir, à l'avance, si un additif approprié à ces matériaux photographiques pour procédé à l'état humide ou à ces matériaux de formation d'une image à sec du type déjà photosensible pourra ou non être utilisé avec succès dans

15 des matériaux de formation d'une image à sec du type à post-activation. En fait, il est assez naturel qu'un tel additif ne puisse être utilisé dans un matériau de formation d'une image à sec du type à post-activation, car l'incorporation de l'additif dans le matériau de

20 formation d'une image à sec du type à post-activation a assez souvent pour résultat une faible stabilité à la lumière ou au stockage du matériau brut de formation de l'image à sec.

On n'a jamais su que, parmi les 2-(2'-hydroxyphényl)-

25 benzotriazoles connus comme agents absorbant les ultra-violets, seuls ceux ayant des groupes tert-butyle ou tert-amyle encombrants aux positions ortho et para par rapport au groupe hydroxyle à la position 2' pouvaient améliorer un matériau de formation d'une image à sec

30 comprenant un agent oxydant au sel d'argent organique non-photosensible, un agent réducteur des ions argent, un composant d'halogénure d'argent ou un composant formant un halogénure d'argent et un liant, par rapport à la stabilité au stockage du matériau brut dans l'obscurité

35 sans rayons ultraviolets. Il est également au-delà de ce à quoi on pouvait s'attendre et assez surprenant que ces 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazoles ne pouvant absorber

la lumière à des longueurs d'onde de 450 nm ou plus , soient capables d'améliorer un matériau de formation d'une image à sec tel que mentionné ci-dessus, par rapport à la stabilité du matériau brut qui est stocké à une lumière ayant des longueurs d'onde de 450 nm ou plus.

- Dans le cas de matériaux photographiques à l'halogénure d'argent pour procédé à l'état humide et de matériaux de formation d'une image à sec développables à la chaleur du type déjà photosensible, les colorants de sensibilisation spectrale couramment utilisés dans ces matériaux ne doivent pas nécessairement être stables à l'irradiation à la lumière et au chauffage, car les matériaux ne sont jamais exposés à la lumière ou à la chaleur avant utilisation pour la formation de l'image.
- En fait, des colorants instables de sensibilisation spectrale sont largement utilisés dans les matériaux ci-dessus. Par conséquent, il est habituel que la technique de sensibilisation spectrale acquise dans le domaine des matériaux photographiques à l'halogénure d'argent pour procédé à l'état humide et des matériaux de formation d'une image à sec du type déjà photosensible ne puissent s'appliquer au domaine des matériaux de formation d'une image à sec du type à post-activation, parce que cela a naturellement tendance à dégrader les matériaux de formation d'une image à sec du type à post-activation résultants, du point de vue stabilité au stockage des matériaux bruts.

Par exemple, comme cela est révélé dans le brevet U.S. N° 3 933 507, l'incorporation d'un colorant de sensibilisation spectrale dans un système comprenant un agent oxydant au sel d'argent organique et un agent réducteur des ions argent, mais pas d'halogénure d'argent photosensible, peut souvent donner un matériau de formation d'une image à sec du type courant déjà photosensible.

Comme on le comprendra facilement dans ce cas, un colorant de sensibilisation spectrale incorporé dans un système de formation d'une image a tendance à impacter, au système,

une certaine photosensibilité tant qu'il n'est pas décomposé. En conséquence, dans le cas d'un matériau de formation d'une image à sec du type à post-activation qui doit pouvoir être exposé à la lumière avant son utilisation et être chauffé au préalable, avant son exposition de formation d'une image à la lumière, sensiblement sans détérioration de ses caractéristiques photographiques et sensitométriques et sans subir de formation sensible de voile, un colorant de sensibilisation spectrale, s'il est incorporé dans le matériau, dégrade généralement dramatiquement la stabilité au stockage ou à la lumière du matériau brut de formation de l'image et rend le matériau plus sujet à la formation d'un voile.

Presque toutes les tentatives pour utiliser, dans les matériaux de formation d'une image à sec du type à post-activation, des colorants de sensibilisation spectrale tels que ceux couramment utilisés dans des matériaux photographiques à l'halogénure d'argent pour procédé à l'état humide et des matériaux de formation d'une image à sec développables à la chaleur du type déjà photosensible, ont échoué, soit parce que les colorants de sensibilisation spectrale affectent de façon néfaste la stabilité des matériaux bruts résultants de formation d'une image à sec du type à post-activation pour forcer les matériaux de formation d'une image à sec résultants à subir la formation d'un voile à l'étape du chauffage préliminaire avant exposition à la lumière et l'augmentation du voile à l'étape du développement à la chaleur, ou parce que les colorants de sensibilisation spectrale eux-mêmes se décomposent ou blanchissent dans les matériaux de formation de l'image à sec du type à post-activation au point de ne présenter aucune capacité de sensibilisation spectrale à partir du début ou de perdre leur capacité de sensibilisation spectrale trop rapidement pendant le stockage des matériaux bruts, pour permettre une utilisation pratique.

Par ailleurs, les colorants de sensibilisation

spectrale rendent généralement les matériaux résultants de formation d'une image plus sujets aux influences du halo et/ou de l'irradiation que les matériaux de formation d'une image non-spectralement sensibilisés. Afin d'obtenir une image de haute qualité avec une forte résolution sur un matériau de formation d'une image spectralement sensibilisé, un moyen pour empêcher le halo et/ou l'irradiation est habituellement nécessaire pour le matériau de formation de l'image. Il faut noter qu'il est très difficile d'employer, dans des matériaux de formation d'une image à sec du type à post-activation, un tel moyen empêchant le halo et/ou l'irradiation employé dans des matériaux photographiques à l'halogénure d'argent pour procédé à l'état humide et des matériaux de formation d'une image à sec du type déjà photosensible parce que, comme on l'a décrit ci-dessus, les matériaux de formation d'une image à sec du type à post-activation doivent avoir une bonne stabilité des matériaux bruts même quand ils sont stockés dans des conditions sévères. En conséquence, il est assez inattendu que les 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazoles spécifiques, incapables d'absorber de la lumière à des longueurs d'onde de 450 nm ou plus, quand ils sont incorporés dans des matériaux de formation d'une image à sec du type à post activation, puissent contribuer à empêcher la qualité des images formées sur les matériaux, de diminuer, du fait du halo et/ou de l'irradiation ce qui se produit uniquement quand les matériaux de formation de l'image ont une sensibilité spectrale accrue à la lumière à des longueurs d'onde de 450 nm ou plus ainsi qu'à améliorer la stabilité au stockage du matériau brut à l'obscurité ou à la lumière à des longueurs d'onde de 450 nm ou plus.

Les exemples du brevet U.S. N° 3 589 903 démontrent, par exemple, que dans des matériaux de formation d'une image à sec, une couche comprenant un liant polymérique et un agent réducteur peut être formée sur une couche contenant un agent oxydant au sel d'argent, le liant

polymérique étant de la polyvinyl pyrrolidone ou de l'acétate de cellulose. On sait généralement que divers polymères sont utilisables comme liant d'une couche contenant un agent réducteur formée sur une couche contenant 5 un agent oxydant au sel d'argent.

On a trouvé de façon inattendue et surprenante qu'une combinaison d'une couche contenant un agent oxydant au sel d'argent comprenant un 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole spécifique ayant une structure chimique unique 10 et une couche contenant un agent réducteur comprenant, comme matériau liant, une résine acrylique à forte résistance au choc ayant une résistance au choc Izod (avec entaille) d'au moins 0,2136 J/cm en mesurant selon la norme américaine ASTM D 256, pouvait donner des matériaux 15 de formation d'une image à sec ayant une stabilité au stockage du matériau brut à l'obscurité ou à la lumière à des longueurs d'onde de 450 nm ou plus considérablement améliorée, ainsi que la stabilité d'une image latente et la suppression de la variation de la qualité de l'image 20 selon les conditions variables de développement à la chaleur.

On donnera ci-après une explication détaillée des composants du matériau de formation d'une image à sec selon l'invention.

25 Comme agent oxydant au sel d'argent organique non-photosensible (a) à utiliser dans le matériau de formation d'une image à sec selon l'invention, on peut mentionner, par exemple, des sels d'argent d'acides gras à chaîne longue, la saccharine ou le benzotriazole. On 30 préfère les sels d'argent d'acides gras à chaîne longue comme le bénenate d'argent, le stéarate d'argent, le palmitate d'argent, le myristate d'argent, le laurate d'argent, l'oléate d'argent, le margarate d'argent, l'arachidate d'argent, le cérotate d'argent et le milissinate d'argent. On préfère par-dessus tout le bénenate 35 d'argent. Dans le cas d'un matériau de formation d'une image à sec du type à post-activation selon l'invention,

on peut citer comme exemples préférés de l'agent oxydant au sel d'argent organique non-photosensible (a), les sels d'argent d'acides gras à chaîne longue ayant 16 atomes de carbone ou plus comme le palmitate d'argent, le margarate d'argent , le stéarate d'argent, l'arachidate d'argent, le bénate d'argent, le cérotate d'argent et le mélissinate d'argent, dont on préfère le bénate d'argent. L'agent oxydant au sel d'argent organique (a) est utilisé de préférence en une quantité de l'ordre de 0,1 à environ 10 50 g/m² et mieux de 1 à 10 g/m² de l'aire de support du matériau de formation d'une image selon l'invention.

Comme agent réducteur des ions argent à utiliser comme composant (b) du matériau de formation d'une image à sec selon l'invention, on utilise un agent réducteur organique qui a une capacité de réduction si appropriée que, quand il est chauffé, il réduit le sel d'argent d'acide gras à chaîne longue non-photosensible (a), à l'aide de la catalyse de l'argent libre produit par l'halogénure d'argent dans les parties exposées du matériau de formation d'une image à sec activé pour former une image visible à l'argent. On peut citer comme exemples d'agents réducteurs de l'ion argent, les monohydroxybenzènes comme le p-phénylphénol, le p-méthoxyphénol, le 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol et le 2,5-di-tert-4-méthoxyphénol; des polyhydroxybenzènes comme l'hydroquinone, la tert-butylhydroquinone, la 2,6-diméthylhydroquinone, la chlorohydroquinone et le catéchol; des naphtols comme l'-α-naphtol, le β-naphtol, le 4-aminonaphtol et le 4-méthoxynaphtol; des hydroxybinaphthyles comme le 1,1'-dihydroxy-2,2'-binaphthyle et le 4,4'-diméthoxy-1,1'-dihydroxy-2,2'-binaphthyle; des phénylène diamines comme la p-phénylénediamine et la N,N'-diméthyl-p-phénylénediamine; des aminophénols comme le N-méthyl-p-aminophénol et le 2,4-diaminophénol; des sulfonamidophénols comme le p-(p-toluènesulfonamido)phénol et le 2,6-dibromo-4-(p-toluènesulfonamido)phénol; et des méthylènebisphénols comme le 2,2'-méthylènebis(4-méthyl-6-tert-butylphénol), le 2,2'-méthylènebis(4-éthyl-6-tert-

butylphénol), le 2,2'-méthylènebis [4-méthyl-6-(1-méthylcyclohexyl)phénol], le 1,1-bis(2-hydroxy-3,5-diméthylphényl)-3,5,5-triméthylhexane, le 2,6-bis(2'-hydroxy-3'-tert-butyl-5'-méthylbenzyl)-4-méthylphénol et le
5 1,1'-bis(2-hydroxy-3-tert-butyl-5-méthylphényl)pentane.

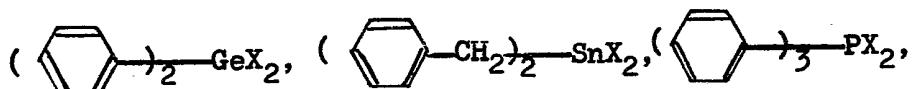
Un agent réducteur approprié peut être choisi selon la sorte de l'agent oxydant au sel d'argent organique (a) employé en combinaison avec lui. On préfère les phénols, et de préférence, des phénols empêchés où un ou deux groupes stériquement encombrants sont liés à l'atome de carbone ou aux atomes de carbone contigus à l'atome de carbone lié au groupe hydroxyle pour empêcher stériquement le groupe hydroxyle. De tels phénols empêchés ont une forte stabilité à la lumière et par conséquent, leur utilisation est efficace pour assurer une forte stabilité au stockage du matériau brut, en particulier, dans le cas du matériau de formation d'une image à sec du type à post-activation. Comme exemples de tels phénols empêchés, on peut mentionner le 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol, le 2,2'-méthylènebis-(4-méthyl-6-tert-butylphénol), le 2,2'-méthylènebis(4-éthyl-6-tert-butylphénol), le 2,4,4-triméthylpentylbis(2-hydroxy-3,5-diméthylphényl)méthane (c'est-à-dire 1,1-bis-(2-hydroxy-3,5-diméthylphényl)-3,5,5-triméthylhexane), le 2,6-méthylènebis-(2-hydroxy-3-tert-butyl-5-méthylphényl)-4-méthylphénol, le 2,2'-méthylènebis [4-méthyl-6-(1-méthylcyclohexyl)phénol] et le 2,5-di-tert-butyl-4-méthoxyphénol. Ces agents réducteurs peuvent être utilisés soit seuls ou en combinaison. La quantité appropriée de l'agent réducteur est habituellement comprise entre 0,1 et 3 moles par mole de l'agent oxydant au sel d'argent organique (a).

Le composant (c) à utiliser dans le matériau de formation d'une image à sec selon l'invention est un composant d'halogénure d'argent ou un composant formant un halogénure d'argent capable de former un composant d'halogénure d'argent par sa réaction avec l'agent oxydant au sel d'argent organique (a). On peut citer comme exemples

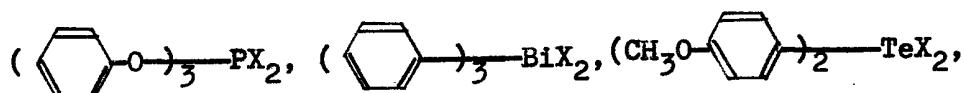
de l'halogénure d'argent, le chlorure d'argent, le bromure d'argent, l'iodure d'argent, le bromoiodure d'argent et le chlorobromure d'argent. On peut les utiliser seuls ou en combinaison. Comme cela est habituel dans le
5 domaine de la fabrication des pellicules photographiques, un ou plusieurs halogénures d'argent peuvent être formulés comme composant d'halogénure d'argent (c), avec d'autres composants tels que l'agent oxydant au sel d'argent organique, en une composition pour former le revêtement ou couche formant l'image du matériau de formation d'une image à sec comme cela est révélé dans le brevet U.S.
10 N° 3 152 904. Alternativement, on peut préparer sur place un ou plusieurs halogénures d'argent soit en une composition pour produire le revêtement formant une image du matériau de formation d'une image à sec ou dans la couche enduite
15 formant une image du matériau de formation d'une image à sec, par la réaction d'un composant formant un halogénure d'argent (c) avec une partie de l'agent oxydant au sel d'argent organique (a), comme cela est révélé dans le
20 brevet U.S. N° 3 457 075. Comme composant formant un halogénure d'argent (c) qui est utilisé dans le dernier mode ci-dessus mentionné et qui est une sorte d'agent halogénant, on peut mentionner (i) des halogénures d'hydrogène; (ii) des halogénures de métaux; (iii) des espèces moléculaires halogénées et leurs complexes (voir
25 brevet U.S. N° 4 173 482), (iv) des N-haloamides organiques contenant une unité de formule -CONX- ou $-SO_2NX-$ où X est du chlore, du brome ou de l'iode (voir brevet U.S. N° 3 764 329), (v) des arylhalométhanes (voir brevet U.S.
30 N° 4 188 266), (vi) des halogénures organiques d'éléments appartenant au Groupe IV, V ou VI de la Table Périodique et ayant un numéro atomique de 14 ou plus (voir brevet U.S. N° 4 113 496) et (vii) des combinaisons d'un composé organique d'un élément appartenant au Groupe IV, V ou VI
35 de la Table Périodique et ayant un numéro atomique de 14 ou plus avec soit (iii) une espèce moléculaire halogénée ou un complexe d'une espèce moléculaire halogénée , ou

(iv) un N-haloamide organique (voir brevet U.S. N° 4113496). On peut les utiliser seuls ou en combinaison. On peut citer comme exemples spécifiques de l'agent halogénant, des composés respectivement représentés par les formules :

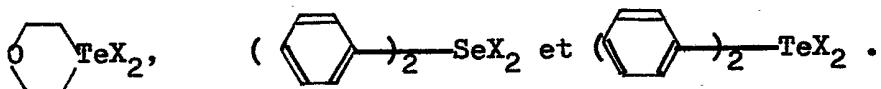
5



10



15



Dans les formules ci-dessus, X est du brome ou de l'iode. On peut citer comme autres exemples spécifiques de l'agent halogénant, l'iode, le brome, le bromure d'iode, un complexe de triphényl phosphite et d'iode, un complexe de p-dioxane et d'iode, un complexe de p-dioxane et de brome, du N-bromo(ou -iodo)phtalimide, du N-bromo(ou -iodo) succinimide, de la N-bromo(ou -iodo)phtalazinone, du N-bromo(ou -iodo)acétamide, du N-bromo(ou -iodo)acétanilide et de l'α-bromo(ou -iodo)diphénylméthane. On peut citer comme autres exemples spécifiques de l'agent halogénant, CoX₂, NiX₂, MgX₂, BaX₂, RbX, CsX, TeX₂, TeX₄ et AsX₃.

30 Dans ces formules, X est du brome ou de l'iode.

La quantité préférée du composant d'halogénure d'argent est comprise entre 0,001 et 0,5 mole par mole de l'agent oxydant au sel d'argent (a). Du point de vue stabilité des matériaux bruts de formation d'une image, 35 un composant d'halogénure d'argent contenant de l'iodure d'argent et un composant formant un halogénure d'argent capable de former un composant d'halogénure d'argent

contenant de l'iodure d'argent sont préférés. Du point de vue sensibilité des matériaux de formation d'une image à sec, un mélange ou des cristaux mélangés d'iodure d'argent avec du chlorure d'argent ou du bromure d'argent est 5 préféré. Dans le cas du matériau de formation d'une image à sec du type à post-activation, on préfère les agents halogénants mentionnés ci-dessus en (iii) à (vii).

Dans le cas du matériau de formation d'une image à sec du type à post-activation selon l'invention qui peut 10 être spectralement sensibilisé, il est préférable que le composant d'halogénure d'argent (c) ou le composant d'halogénure d'argent formé du composant formant un halogénure d'argent (c) contienne de l'iodure d'argent. Afin que l'iodure d'argent exerce un effet suffisant dans 15 le cadre de l'invention, il est préférable que l'iodure d'argent soit incorporé en une quantité d'au moins 30% en moles en se basant sur le composant d'halogénure d'argent. La quantité préférable d'iodure d'argent est d'au moins 20 50% en moles en se basant sur le composant d'halogénure d'argent. Du point de vue sensibilité du matériau de formation d'une image , il est souhaitable que le composant d'halogénure d'argent contienne, en plus de l'iodure d'argent, au moins 2% en moles, en se basant sur le composant d'halogénure d'argent, de bromure d'argent et/ou 25 de chlorure d'argent, bien que le composant d'halogénure d'argent puisse ne contenir que de l'iodure d'argent, c'est-à-dire 100% en moles d'iodure d'argent. Par ailleurs, du point de vue stabilité du matériau brut de formation d'une image, il est souhaitable que le composant d'halogénure d'argent contienne, outre l'iodure d'argent, du 30 bromure d'argent plutôt que du chlorure d'argent. Par conséquent, le composant d'halogénure d'argent tout-à-fait préféré se compose d'iodure d'argent et de bromure d'argent. Dans ce cas, l'iodure d'argent et le bromure d'argent 35 peuvent être prévus sous forme de leur mélange ou de cristaux mélangés de ceux-ci. Le rapport molaire de l'iodure d'argent au bromure d'argent peut de préférence

être de 30/70 à 98/2 et mieux de 50/50 à 95/5. Dans le cas du matériau de formation d'une image à sec du type à post-activation qui peut être spectralement sensibilisé, la quantité préférée du composant d'halogénure d'argent 5 contenant l'iodure d'argent est de 0,1 à 20% en moles , en se basant sur la quantité de l'agent oxydant au sel d'argent organique (a). La préparation sur place, comme on l'a décrit ci-dessus, du composant d'halogénure d'argent contenant l'iodure d'argent est préférée , dans laquelle 10 l'iodure d'argent et tout autre halogénure d'argent sont formés par la réaction entre le sel d'argent d'acide gras à chaîne longue (a) et le composant formant un halogénure d'argent (c). Dans ce cas également, les agents halogénants préférés sont ceux décrits ci-dessus en (iii) à (vii). 15 Parmi ceux-ci, ceux indiqués en (iii) et (iv) sont tout-à-fait préférés si l'on considère la stabilité des matériaux bruts de formation d'une image à sec du type à post-activation. Du point de vue sensibilité ainsi que stabilité du matériau brut, les agents halogénants préférés 20 pour former l'iodure d'argent sont l'iode et le N-iodosuccinimide. On préfère également des complexes d'iode comme un complexe de triphényl phosphite et d'iode et un complexe de p-dioxane et d'iode. Dans le cas du N-iodosuccinimide, il est préférable qu'une solution de 25 N-iodosuccinimide dans un alcool tel que le méthanol ou l'éthanol, précédemment préparée, soit incorporée dans une émulsion pour le matériau souhaité de formation d'une image à sec. Du point de vue sensibilité ainsi que stabilité du matériau brut de formation d'une image, les agents 30 halogénants préférés pour former le bromure d'argent sont le N-bromosuccinimide, le dibromure de cobalt, le dibromure de nickel et l' α -bromodiphénylméthane. La quantité, en équivalents, de l'agent halogénant à utiliser peut être égale ou supérieure à la quantité souhaitée, en équivalents, 35 du composant d'halogénure d'argent.

L'agent de virage (d) est employé dans la présente invention pour développer une couleur noire dans les zones

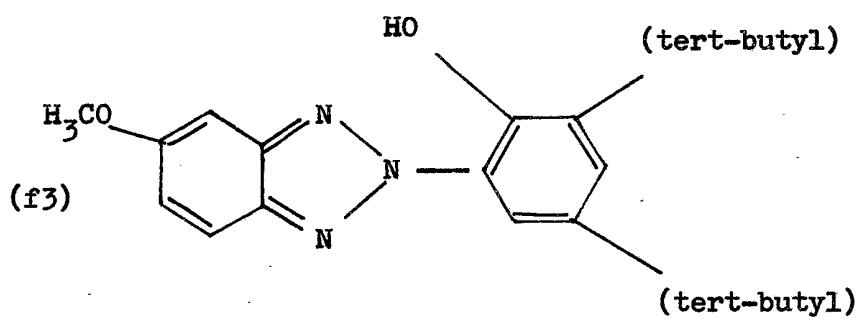
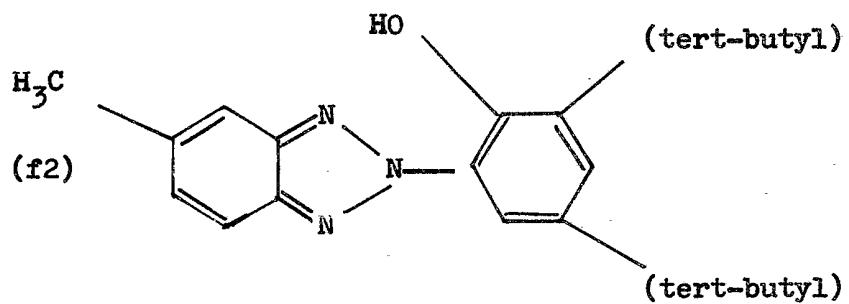
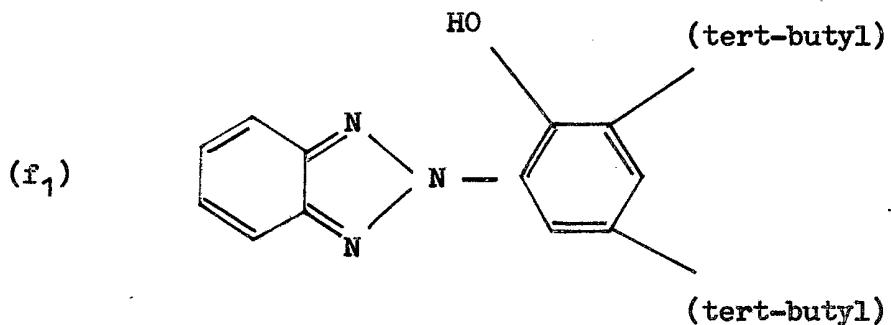
imagées du matériau exposé pour la formation d'une image. On peut employer divers agents de virage connus. On peut citer comme exemples de ces agents de virage, la phtalazinone et l'anhydride phtalique (voir brevet U.S. N° 3 080 254); des 2-pyrazoline-5-ones, des imides cycliques, comme le phtalimide et le N-hydroxyphthalimide, et des quinazolinones (voir brevet U.S. N° 3 846 136); des composés mercapto (voir brevet U.S. N° 3 832 186); des oxazinediones (voir brevet U.S. N° 3 951 660); des combinaisons de l'acide phtalique ou de l'acide phtalamique avec l'imidazole (voir brevet U.S. N° 3 847 612); et des combinaisons de phtalazine avec un acide aromatique ou son anhydride (voir brevet U.S. N° 4 123 282). La quantité de l'agent de virage (d) est de préférence comprise entre 1 et 100% en moles, en se basant sur l'agent oxydant au sel d'argent organique (a).

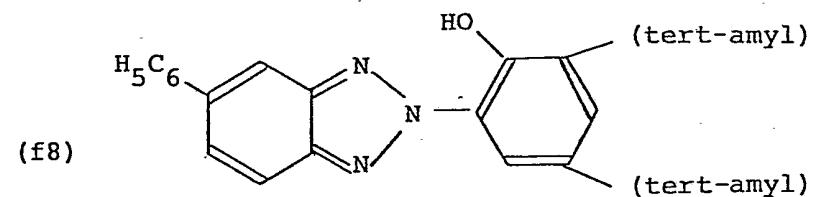
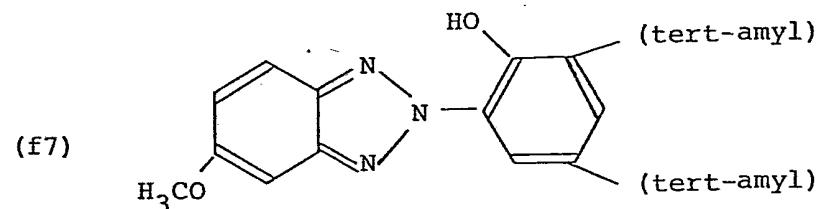
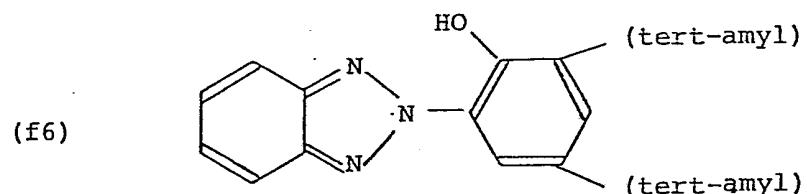
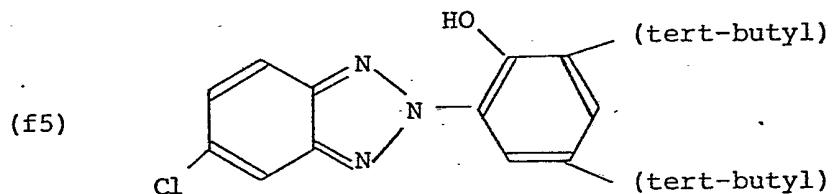
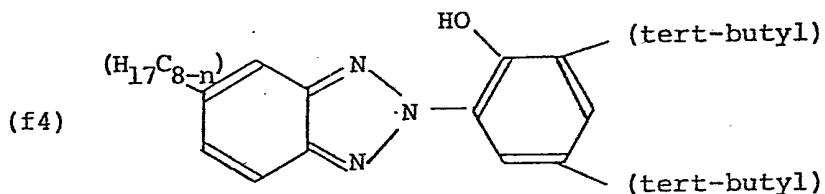
Le liant lipophile (e) à utiliser dans le matériau de formation d'une image à sec selon l'invention est capable de se dissoudre dans des solvants organiques.

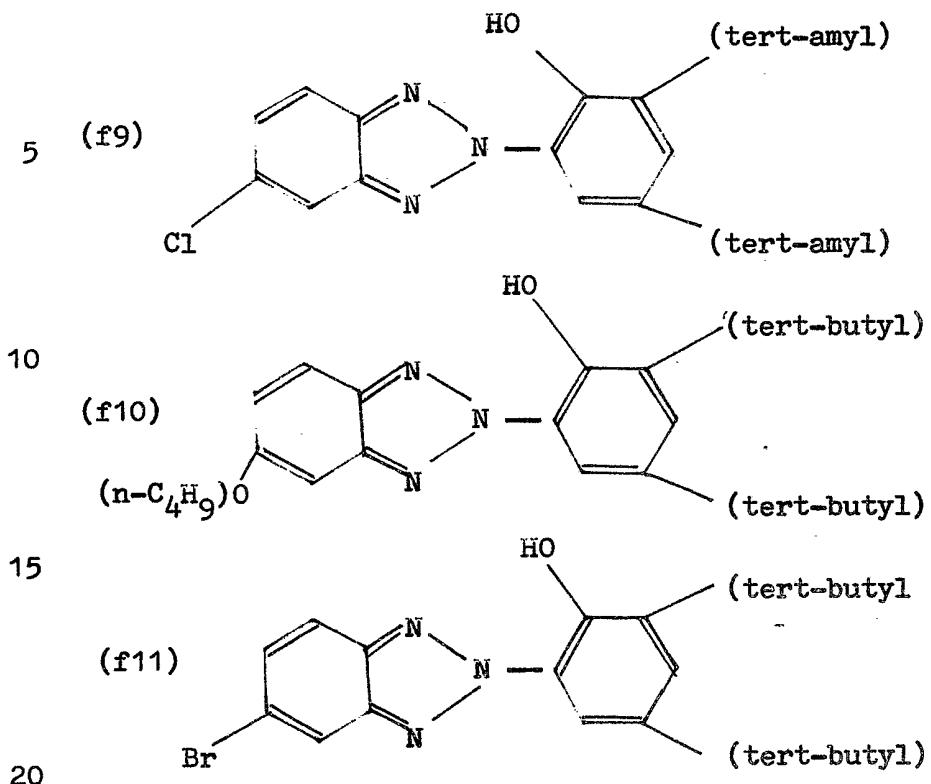
Comme matériau du liant (e), on peut mentionner, par exemple, le polyvinyl butyral, le polyméthyl méthacrylate, l'acétate de cellulose, le polyvinyl acétate, le propionate acétate de cellulose, le butyrate acétate de cellulose, le polystyrène, le polyvinyl formal et des résines acryliques à forte résistance au choc ayant une résistance au choc Izod (avec entaille) d'au moins 0,2136 J/cm en mesurant selon la norme américaine ASTM D 256. On préfère le polyvinyl butyral et les résines acryliques à forte résistance au choc, qui sont particulièrement utiles dans le mode de réalisation préféré ci-dessus mentionné de l'invention. Il est également préférable que le polyvinyl butyral soit utilisé en une couche contenant les composants (a), (c) et (f), et que la résine acrylique à forte résistance au choc ci-dessus mentionnée soit utilisée dans une couche contenant le composant (b). Ces matériaux liants peuvent être utilisés soit seuls ou en combinaison. Dans le cas du liant utilisé dans une couche contenant

l'agent oxydant au sel d'argent organique non-photosensible (a), il est préférable que le liant soit utilisé en une quantité telle que le rapport pondéral du liant à l'agent oxydant au sel d'argent organique soit compris entre 5 environ 0,1 et environ 10.

L'utilisation du composant (f) constitue la caractéristique principale de la présente invention, et contribue fortement à l'amélioration de la stabilité au stockage du matériau brut de formation d'une image à sec 10 selon l'invention. Le composant (f) est au moins un composé choisi parmi les composés représentés par les formules (I) et (II) précédemment mentionnées. Les composés ayant soit un groupe alcoyle de 9 atomes de carbone ou plus ou un groupe alcoxy de 5 atomes de carbone ou plus pour R 15 dans la formule (I) ou la formule (II) ne sont pas utilisables parce qu'ils ont une trop mauvaise compatibilité avec les autres composants pour exercer un effet suffisant dans le cadre de la présente invention. Dans les formules (I) et (II), R est de préférence un atome 20 d'hydrogène. Les composés de formule (I) sont préférés à ceux de formule (II). Afin de permettre au composant (f) d'agir suffisamment avec l'agent oxydant au sel d'argent organique (a) pour produire un effet suffisant dans le cadre de la présente invention, le composé (f) doit être 25 contenu dans une couche contenant le composant (a). La quantité préférée du composant (f) est comprise entre 1×10^{-2} et 6×10^{-1} mole , et mieux entre 3×10^{-2} et 3×10^{-1} mole , par mole de l'agent oxydant au sel 30 d'argent organique (a). On peut citer comme exemples spécifiques des composés utilisables comme composant (f), ceux représentés par les formules qui suivent :







La résine acrylique à forte résistance au choc,
que l'on peut utiliser comme matériau liant du matériau de
25 formation d'une image à sec selon l'invention, et dont
l'utilisation est avantageuse en particulier dans le mode
de réalisation préféré ci-dessus mentionné de la présente
invention, peut être un mélange d'au moins un polymère
30 acrylique thermoplastique rigide et d'au moins un polymère
ayant l'élasticité du caoutchouc, ou au moins un copolymère
contenant des unités de monomère acrylique
donnant la rigidité et des unités de monomère donnant
l'élasticité du caoutchouc, ou leur combinaison avec au
moins un polymère acrylique thermoplastique rigide et/ou
35 au moins un polymère ayant l'élasticité du caoutchouc.
La résine acrylique à forte résistance au choc a une
résistance au choc Izod (avec encoche) d'au moins

0,2136 J/cm, habituellement de 0,267 à 13,35 J/cm et mieux de 0,267 à 2,67 J/cm, en mesurant selon la norme américaine ASTM D 256. La résine acrylique à forte résistance au choc contient de préférence 0,5 à 300 parties
5 en poids, et mieux 5 à 200 parties en poids, du polymère ayant l'élasticité du caoutchouc et/ou des unités de monomère donnant l'élasticité du caoutchouc, pour 100 parties en poids du polymère acrylique thermoplastique rigide et/ou des unités de monomère acrylique donnant la
10 rigidité.

Le polymère acrylique thermoplastique rigide, qui a de préférence un poids moléculaire moyen en poids de 5.000 à 1.000.000 et mieux de 10.000 à 500.000, peut être un homopolymère acrylique d'un alkyl de 1 à 4 atomes
15 de carbone, cyclohexyl, aryl de 6 à 10 atomes de carbone, benzyl ou tétrahydrofurfuryl ester non-substitué ou substitué de l'acide méthacrylique ou un copolymère acrylique comprenant des unités de monomère d'au moins un élément choisi parmi un alkyl de 1 à 6 atomes de
20 carbone, aryl de 6 à 10 atomes de carbone, benzyl ou tétrahydrofurfuryl ester substitué ou non-substitué de l'acide méthacrylique, et il est souhaitable qu'il ait une dureté Rockwell de M 75 à M 120, de préférence de M 80 à M 110. Le copolymère acrylique peut contenir jusqu'à
25 environ 10% en poids d'unités de monomère d'acide acrylique et/ou d'acide méthacrylique. Le groupe alkyl, aryl, benzyl ou tétrahydrofurfuryl substitué qui peut être contenu dans les esters ci-dessus mentionnés de l'acide méthacrylique peut être un groupe substitué par un
30 halogène, nitro, amino, hydroxy ou alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone. On peut citer comme exemples spécifiques de l'ester de l'acide méthacrylique pouvant former le polymère acrylique thermoplastique rigide soit du type homopolymère ou du type copolymère utilisable dans la résine acrylique
35 à forte résistance au choc du type mélange, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de tert-butyle, le méthacrylate

de benzyle, le méthacrylate de tétrahydrofurture, le méthacrylate de phényle, le méthacrylate de p-bromophényle, le méthacrylate d' α -naphtyle et le méthacrylate de β -naphtyle.

5 Comme polymère ayant l'élasticité du caoutchouc que l'on peut avantageusement utiliser pour un mélange avec le polymère acrylique thermoplastique rigide ou une combinaison avec le copolymère comprenant des unités d'un monomère acrylique donnant la rigidité et des unités d'un 10 monomère donnant l'élasticité du caoutchouc pour former la résine acrylique à forte résistance au choc, on peut mentionner des polyuréthanes, des copolymères de styrène-butadiène, des copolymères d'éthylène-acétate de vinyle, des polyacrylates et analogues. Il est souhaitable que le 15 polymère ayant l'élasticité du caoutchouc ait une température de transition vitreuse d'au plus 80°C, de préférence de -80 à 40°C et mieux de -60 à 10°C. Les polyacrylates sont tout-à-fait préférés comme polymère ayant l'élasticité du caoutchouc. Les polyacrylates ayant 20 l'élasticité du caoutchouc comprennent de préférence au moins 5% en poids, et mieux au moins 0% en poids, d'unités de monomère d'au moins un alkyl ester de 1 à 22 atomes de carbone, non-substitué ou substitué, de l'acide acrylique, ou au moins 80% en poids et mieux au moins 90% 25 en poids d'unités d'un monomère d'au moins un alkyl ester de 7 à 22 atomes de carbone, non-substitué ou substitué, de l'acide méthacrylique (la limite inférieure ci-dessus spécifiée de la quantité des unités du monomère de cet alkyl ester de l'acide méthacrylique peut être abaissée 30 si cet alkyl ester de l'acide méthacrylique est utilisé en combinaison avec l'alkyl ester de l'acide acrylique). Le groupe alkyl substitué qui peut être contenu dans l'ester ci-dessus de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique peut être un groupe substitué par un halogène, 35 un amino, un hydroxy, un alcoxy de 1 à 4 atomes de carbone ou un di(alkyl de 1 à 4 atomes de carbone)amino. On peut citer comme exemples spécifiques de l'alkyl ester de 1 à

22 atomes de carbone, non-substitué ou substitué, de l'acide acrylique, l'acrylate de méthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, l'acrylate de diéthylaminoéthyle et l'acrylate de diméthylaminoéthyle. On peut citer comme exemples spécifiques de l'alkyl ester de 7 à 22 atomes de carbone, non-substitué ou substitué, de l'acide méthacrylique, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de tridécyle et le méthacrylate de stéaryle.

Le polyacrylate ayant l'élasticité du caoutchouc peut contenir d'autres unités de monomère choisies parmi des unités d'au moins un alkyl de 1 à 6 atomes de carbone, aryl de 6 à 10 atomes de carbone, benzyl ou tétrahydrofurfuryl ester substitué ou non-substitué de l'acide méthacrylique comme on l'a mentionné ci-dessus, des unités de monomère de styrène, des unités de monomère d'éthylvinylbenzène, des unités de monomère d'acrylonitrile, des unités de monomère d'acétate vinylique, des unités de monomère d'acide acrylique, des unités de monomère d'acide ou d'anhydride maléique et analogues. Il est préférable que le polyacrylate ayant l'élasticité du caoutchouc soit partiellement réticulé par incorporation jusqu'à 20% en poids et mieux jusqu'à 5% en poids, d'unités d'au moins un monomère réticulable choisi parmi le divinylbenzène, le diacrylate d'éthylène glycol, le diméthacrylate d'éthylène glycol, le diacrylate de diéthylène glycol, le diméthacrylate de diéthylène glycol, le triacrylate de glycérine, le triméthacrylate de glycérine, le diacrylate de dipropylène glycol, le diméthacrylate de dipropylène glycol, le diacrylate de butylène glycol, le diméthacrylate de butylène glycol, le maléate de diallyle, le cyanurate de triallyle et analogues.

La résine acrylique à forte résistance au choc du type copolymère, qui a de préférence un poids moléculaire moyen en poids de 5.000 à 1.000.000 et mieux de 10.000 à 500.000, peut contenir des unités d'un monomère donnant

la rigidité d'au moins un ester de l'acide méthacrylique comme on l'a mentionné ci-dessus et pouvant former le polymère acrylique thermoplastique rigide du type homopolymère et 0,5 à 300% en poids , en se basant sur les 5 unités de monomère donnant la rigidité, d'unités d'un monomère donnant l'élasticité du caoutchouc ou la flexibilité d'au moins un élément choisi parmi des alkyl esters substitués ou non-substitués de 1 à 22 atomes de carbone de l'acide acrylique et des alkyl esters substitués 10 ou non-substitués de 7 à 22 atomes de carbone de l'acide méthacrylique, mentionnés précédemment comme pouvant former le polyacrylate ayant l'élasticité du caoutchouc.

La résine acrylique à forte résistance au choc peut également être une résine préparée par polymérisation, 15 en présence d'au moins un copolymère comprenant des unités de monomère donnant la rigidité et des unités de monomère donnant la flexibilité des sortes ci-dessus mentionnées par rapport à la résine acrylique à forte résistance au choc du type copolymère et/ou au moins un polymère ayant 20 l'élasticité du caoutchouc,d'au moins un ester de l'acide méthacrylique comme on l'a mentionné ci-dessus comme pouvant former un polymère acrylique thermoplastique rigide du type homopolymère. Dans ce cas, la résine acrylique à forte résistance au choc peut comprendre un 25 copolymère séquencé ou greffé bien qu'il reste une possibilité que la résine soit un simple mélange de ce copolymère et/ou de ce polymère donnant l'élasticité du caoutchouc avec un polymère formé de cet ester de l'acide méthacrylique.

30 Un monomère ou des monomères pouvant se copolymériser avec un ester de l'acide méthacrylique, qui peut être choisi, par exemple, parmi l'acétate de vinyle, le styrène, l'acrylonitrile, l'acide acrylique et l'acide maléique ou anhydride, peuvent être utilisés pour remplacer 35 partiellement le ou les esters de l'acide méthacrylique précédemment mentionnés comme pouvant former un polymère acrylique thermoplastique rigide.

La résine acrylique à forte résistance au choc, qui peut être soit du type mélangé ou du type copolymère ou la combinaison des deux comme on l'a décrit ci-dessus, doit avantageusement contenir au moins 50 parties en poids,

5 de préférence 80 parties en poids du composant d'ester acrylique et/ou méthacrylique pour 100 parties en poids de la résine acrylique. Dans ce cas, le terme "composant d'ester acrylique et/ou méthacrylique" est destiné à indiquer toutes les unités de monomère du type ester

10 acrylique et/ou méthacrylique contenues dans le polymère ou les polymères constituant la résine acrylique.

Pour la mesure d'un poids moléculaire moyen en poids, on peut adopter un procédé de chromatographie à infiltration de gel (GPC), en utilisant, comme échantillons standards, des polystyrènes fabriqués par Pressure Chemical Co., E.U.A. et comme dispositif, WATERS 200 fabriqué par Japan-Waters Co., Japon.

Des exemples du procédé de préparation de la résine acrylique à forte résistance au choc que l'on peut utiliser dans le matériau de formation d'une image à sec selon l'invention ainsi que la formule de la résine acrylique sont décrits dans les brevets U.S. N° 3 793 402, 4 180 529, 4.052 525 et 3 681 475.

Si on le souhaite, des additifs de diverses sortes comme un lubrifiant, un agent anti-oxydant, un agent absorbant les ultraviolets et un colorant peuvent être ajoutés à la résine acrylique à forte résistance au choc.

L'agent oxydant de l'argent libre que l'on peut utiliser comme composant (g) dans le matériau de formation d'une image à sec du type à post-activation selon l'invention, qui est de préférence spectralement sensibilisé, a la capacité d'oxyder l'argent libre produit pendant le stockage du matériau, afin de contribuer ainsi à améliorer la stabilité du matériau brut. On peut citer comme exemples d'agent oxydant l'argent libre (g), des composés de mercure divalent (Hg^{++}), des composés de fer trivalent (Fe^{+++}), des composés de cobalt trivalent (Co^{+++}),

des composés de palladium divalent (Pd^{++}) et des composés d'acide sulfinique. Comme exemples des composés de mercure divalent, on peut mentionner les sels mercuriques d'acides carboxyliques aliphatiques comme l'acétate mercurique et le bénenate mercurique; des sels mercuriques d'acides carboxyliques aromatiques comme le benzoate mercurique, le m-méthylbenzoate mercurique et l'acétamidobenzoate mercurique; des halogénures mercuriques comme le bromure mercurique et l'iодure mercurique; du mercuri-benzotriazole; et de la mercuri-phtalazinone. On préfère l'acétate mercurique, le bromure mercurique et l'iодure mercurique.

Comme exemples des composés du fer trivalent, on peut mentionner un complexe de fer trivalent et d'acétylacétone et un complexe de fer trivalent et de bipyridyle. Comme exemples des composés de cobalt trivalent, on peut mentionner un complexe de cobalt trivalent et d'acétyl-acétone et un complexe de cobalt trivalent et de o-phénanthroline, et des halogénures cobaltiques comme l'iодure cobaltique et le bromure cobaltique. Comme exemples des composés de palladium divalent, on peut citer un complexe de palladium divalent et d'acétylacétone, et des halogénures de palladium (II) comme l'iодure de palladium (II) et le bromure de palladium (II). Comme exemples de composés d'acide sulfinique, on peut mentionner l'acide n-octylsulfinique et l'acide p-toluènesulfinique. Pour le composant (g), on préfère les composés de mercure divalent. La quantité préférée du composant (g) est comprise entre 0,01 et 10% en moles en se basant sur l'agent oxydant au sel d'argent organique (a).

Il faut noter que le composant (g) peut également être utilisé comme anti-voile dans le cas d'un matériau de formation d'une image à sec selon la présente invention, qui est même du type autre que le type à post-activation qui peut être spectralement sensibilisé.

Dans le cas du matériau de formation d'une image à sec du type à post-activation selon l'invention qui est de préférence spectralement sensibilisé, l'agent oxydant

l'argent libre (g) est réduit en servant à oxyder l'argent libre produit pendant le stockage du matériau brut de formation d'une image en halogénure d'argent d'origine.

L'agent oxydant l'argent libre ainsi réduit est à son tour oxydé, dans des conditions d'éclairage, par l'action de l'agent halogéno-oxydant photoréactif (h), il est ainsi efficacement ramené à son état d'origine où le composant (g) a la capacité d'oxyder l'argent libre. L'agent halogéno-oxydant photoréactif (h) qui peut avantageusement être utilisé en combinaison avec le composant (g) en particulier dans le cas du matériau de formation d'une image à sec du type à post-activation qui peut avantageusement être spectralement sensibilisé est un composé halogéno pouvant produire des radicaux libres d'halogène lors d'une exposition à la lumière. On peut citer comme exemples préférés d'un tel composé halogéno, des composés organiques halogénés ayant des liaisons brome- et/ou iode-carbone.

On peut déterminer, par exemple par l'essai de photoréaction qui suit, si un composé halogéno donné est approprié ou non comme composant (h) dans la présente invention.

On dissout une mole de bélénate d'argent [comme bélénate d'argent est approprié un bélénate synthétisé dans un solvant mélangé (1:5-5:1 en volume) d'eau et d'eau moins un alcool soluble ou partiellement soluble dans l'eau ayant de 3 à 8 atomes de carbone], 450 g de polyvinyl butyral et 0,25 mole du composé halogéno donné pour une utilisation comme "agent halogéno-oxydant photoréactif" dans un solvant mélangé (2:1 en poids) de méthyl éthyl cétone et de toluène, et ensuite on forme en une pellicule selon un procédé ordinaire de coulée.

La pellicule ainsi formée est examinée par rapport aux deux conditions qui suivent. Quand la pellicule satisfait aux deux conditions, le composé halogéno (à utiliser comme agent oxydant photoréactif) utilisé est approprié dans le cadre de l'invention.

Condition 1 : quand la pellicule est examinée par

diffactométrie des rayons X, on ne doit sensiblement pas observer la crête due au bromure d'argent ($2\theta = 31,0^\circ$) ou la crête due à l'iodure d'argent ($2\theta = 23,7^\circ$) [l'intensité relative de cette crête est inférieure à environ 10 quand l'intensité relative de la crête due au bénenate d'argent ($2\theta = 12,1^\circ$) est définie comme étant 100].

Condition 2 : subséquemment, la pellicule est irradiée d'une lumière ($0,5 \text{ mW/cm}^2$) émise d'une lampe noire dans une atmosphère à une température de 50°C et une humidité relative de 80% pendant 2 heures, et ensuite on examine de nouveau par diffactométrie des rayons X. On doit sensiblement observer la crête due au bromure d'argent ($2\theta = 31,0^\circ$) ou la crête due à l'iodure d'argent ($2\theta = 23,7^\circ$) [l'intensité relative de cette crête est de l'ordre de 10 ou plus quand l'intensité relative de la crête due au bénenate d'argent ($2\theta = 12,1^\circ$) est définie comme étant de 100].

Dans l'essai ci-dessus, les valeurs de 2θ sont celles des crêtes de diffraction obtenues en utilisant la ligne $\text{CuK}\alpha$. Dans l'essai, comme appareil pour la diffactométrie des rayons X, on utilise un appareil du type Rotor Unit (type RU-200 PL) fabriqué et vendu par Rigaku Denki Kabushiki Kaisha, Japon.

On peut citer comme exemples spécifiques des composés halogénés pouvant être utilisés comme agent halogén-oxydant photoréactif (h), l' $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tétrabromo-o-xylène, l' $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tétrabromo-m-xylène, l' α, α, α -tribromoacétate d'éthyle, l' α, α, α -tribromo-acétophénone, l' α, α, α -tribromo-p-bromotoluène, le 1,1,1-tribromo-2,2-diphényléthane, le tétrabromométhane, le 2,2,2-tribromoéthanol, le 2,2,2-tribromoéthylcyclohexyl carbamate, le 2,2,2-tribromoéthylphényl carbamate, le 2,2,2-tribromoéthyl benzoate, le 2,2,2-tribromoéthyl éthyl-carbamate, le 2-méthyl-1,1,1-tribromo-2-propanol, le bis(2,2,2-tribromoéthoxy)diphénylméthane, le 2,2,2-tribromoéthyl stéarate, le 2,2,2-tribromoéthyl-2-furoate, le bis(2,2,2-tribromoéthyl)succinate, le 2,2,2-tribromoéthyl éthyl-

phénylsulfonate, le 2,2,2-tribromoéthoxytriméthyl silane, le 2,2,2-tribromo-1-phényléthanol, le 2,2,2-tribromoéthyl-diphényle phosphat, le 1,2-diiodoéthane et l'idoforme.

On peut les employer soit seuls ou en combinaison. Parmi

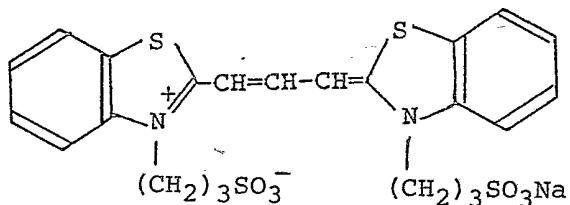
- 5 eux, on préfère les composés bromo car ils donnent peu de coloration et améliorent la stabilité du matériau brut résultant de formation d'une image à sec. On préfère particulièrement l' α , α , α' , α' -tétrabromo-o-xylène, l' α , α , α' -tétrabromo-m-xylène, l' α , α , α -tribromo-
10 acétate d'éthyle, l' α , α , α -tribromo-p-bromotoluène, l' α , α , α -tribromoacétophénone, le 1,1,1-tribromo-2,2-diphénylethane et le 2,2,2-tribromoéthanol.

15 On préfère l' α , α , α' , α' -tétrabromo-o-xylène et l' α , α , α' , α' -tétrabromo-m-xylène. La quantité de l'agent halogéno-oxydant photoréactif (h) est de préférence de 2,5 à 40% en moles, en se basant sur l'agent oxydant au sel d'argent organique (a).

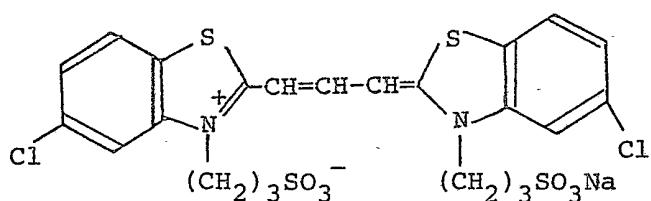
Il est souhaitable, dans la présente invention, d'employer l'agent halogéno-oxydant photoréactif (h) même dans le matériau de formation d'une image à sec du type à post-activation non spectralement sensibilisé, du point de vue stabilité au stockage du matériau brut.

20 Le colorant de sensibilisation spectrale (i) que l'on peut avantageusement utiliser dans le matériau de formation d'une image à sec du type à post-activation selon l'invention se compose d'au moins un composé choisi parmi ceux représentés par les formules (III), (IV), (V) et (VI) mentionnées précédemment, où A est de préférence un groupe propylène à chaîne droite dans le cadre de la 25 présente invention. La quantité préférée du composant (i) est de 0,001 à 1% en moles en se basant sur l'agent oxydant au sel d'argent organique (a). Le colorant de sensibilisation spectrale (i) peut également, dans certains cas, être utilisé dans le matériau de formation d'une 30 image à sec du type déjà photosensible selon la présente invention. On peut citer comme exemples spécifiques des composés colorants de sensibilisation spectrale utilisables pour le composant (i) ceux représentés par les formules qui suivent :
35

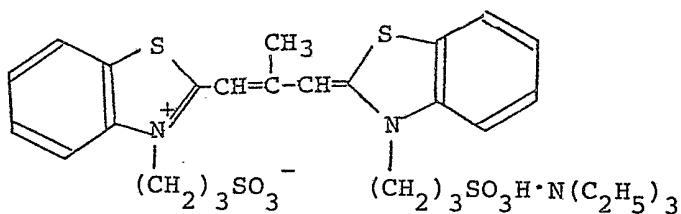
(1)



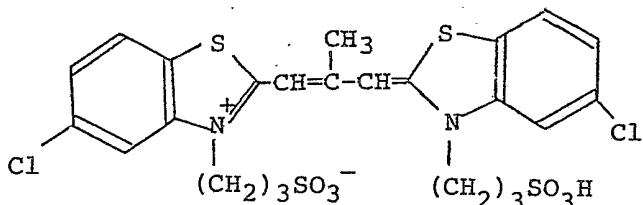
(2)



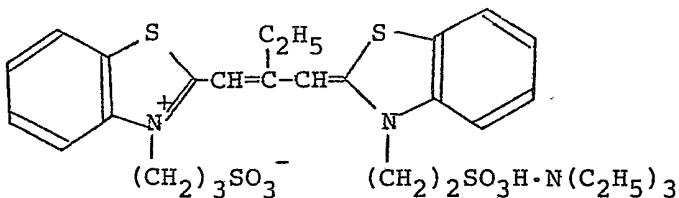
(3)

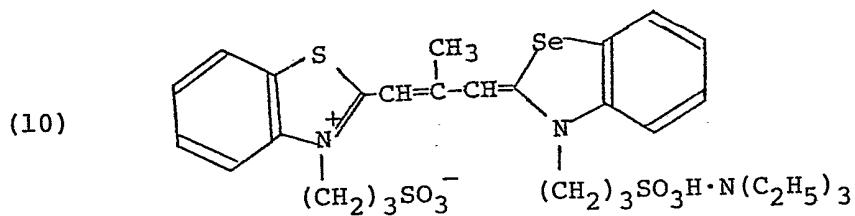
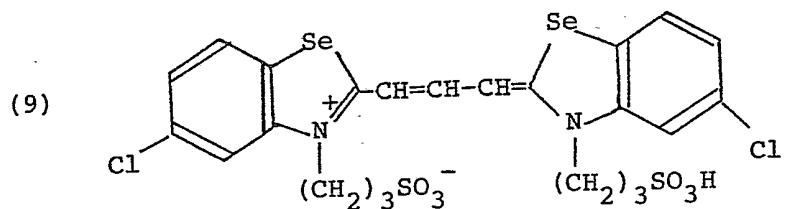
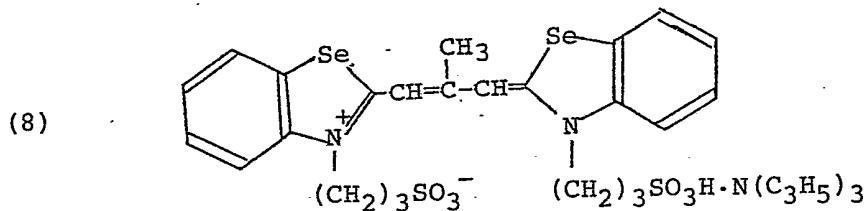
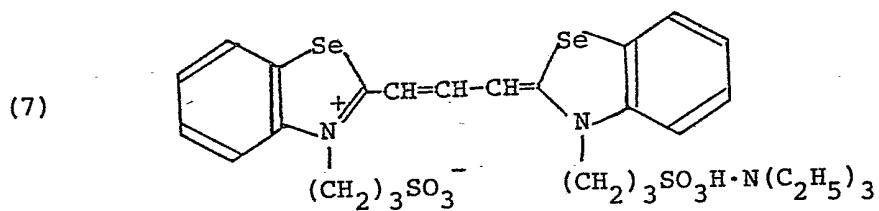
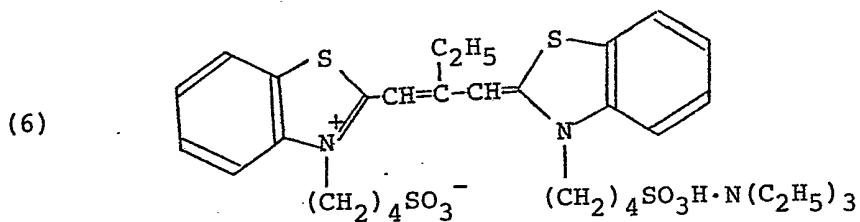


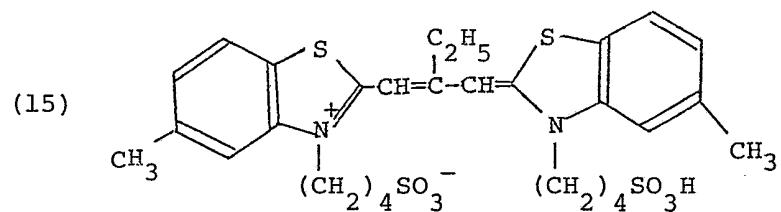
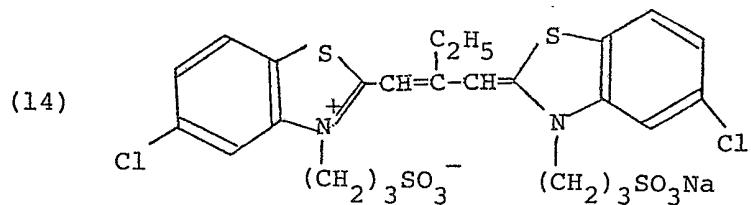
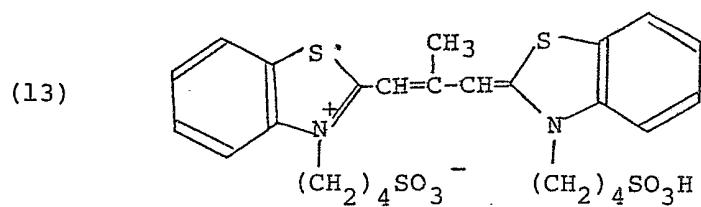
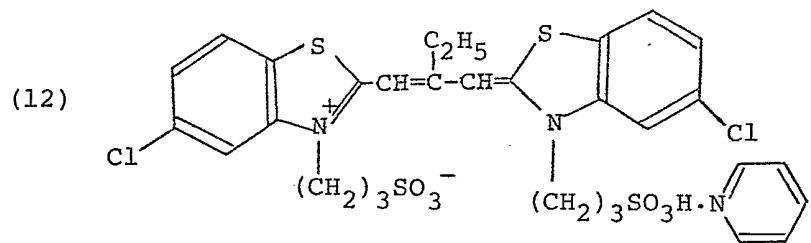
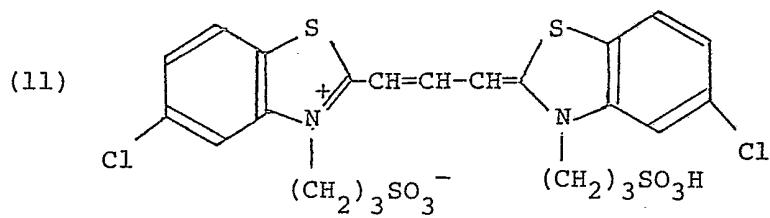
(4)

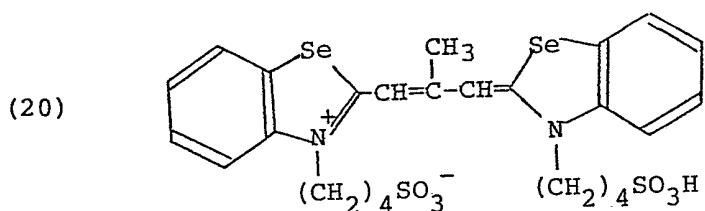
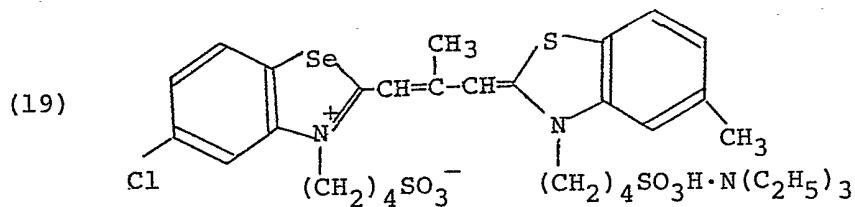
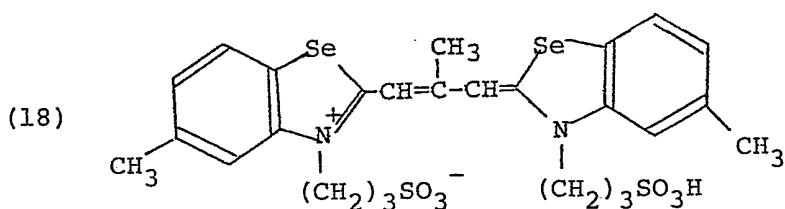
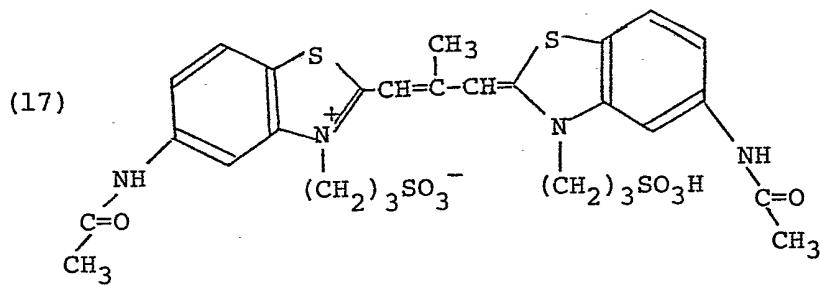
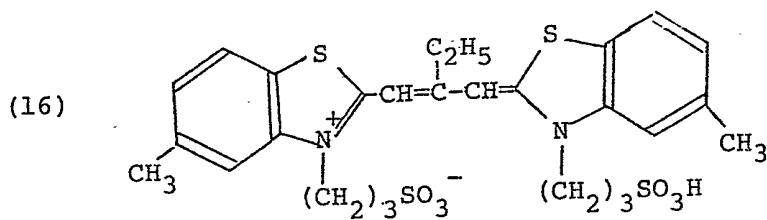


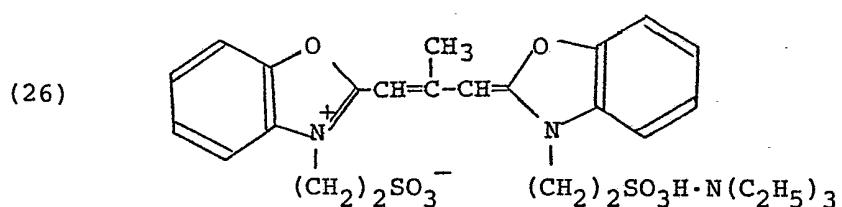
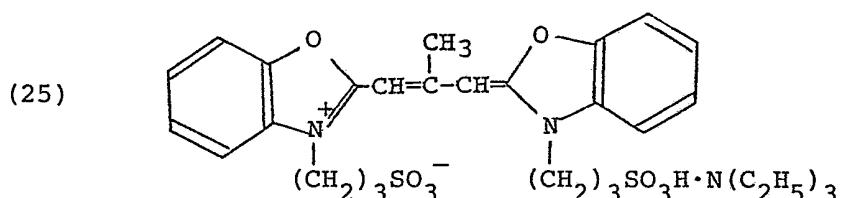
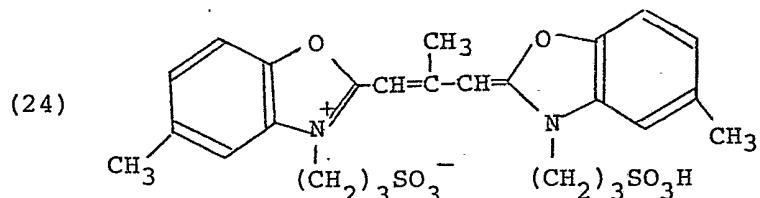
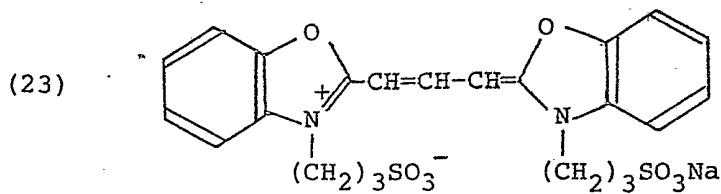
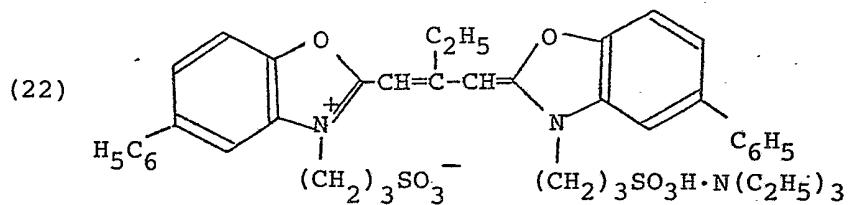
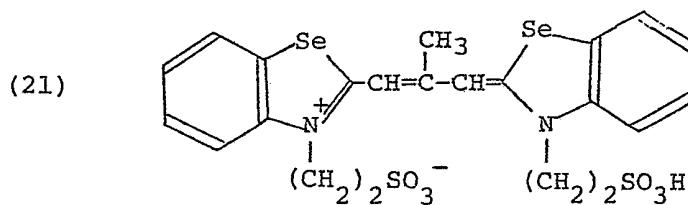
(5)



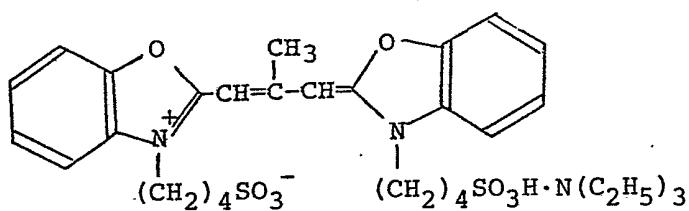




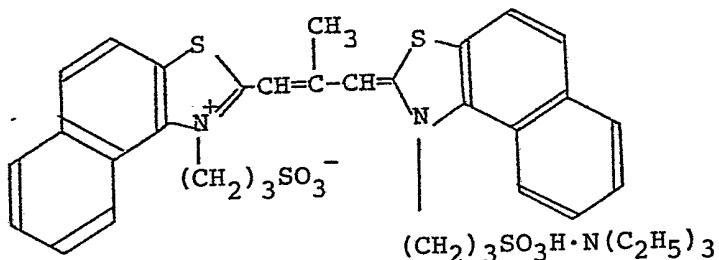




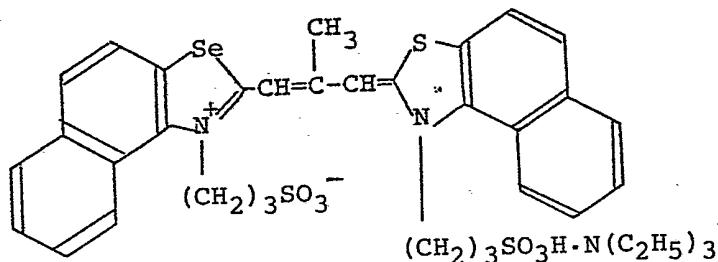
(27)



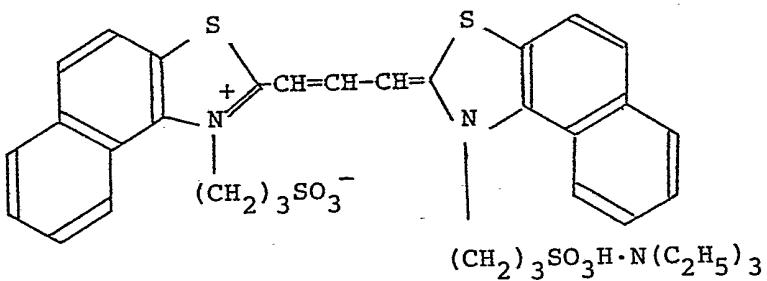
(28)



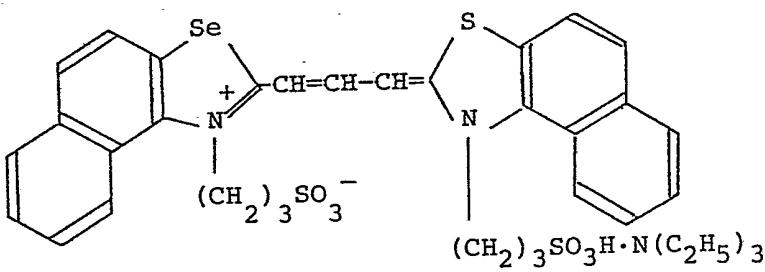
(29)

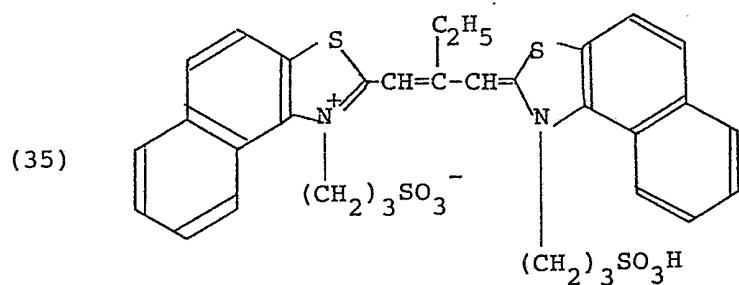
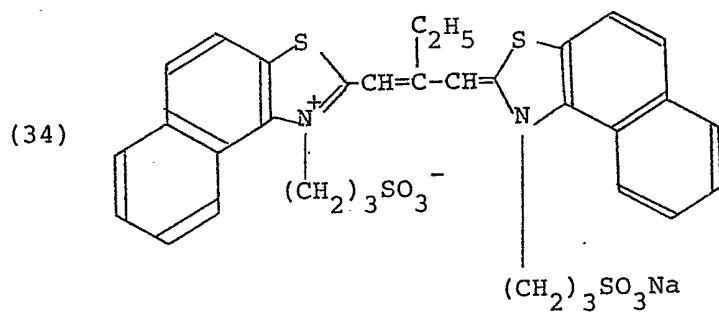
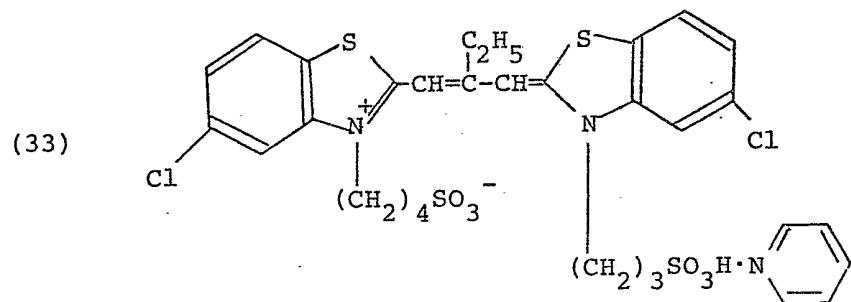
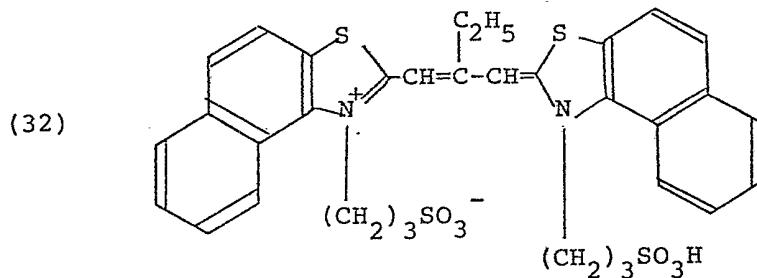


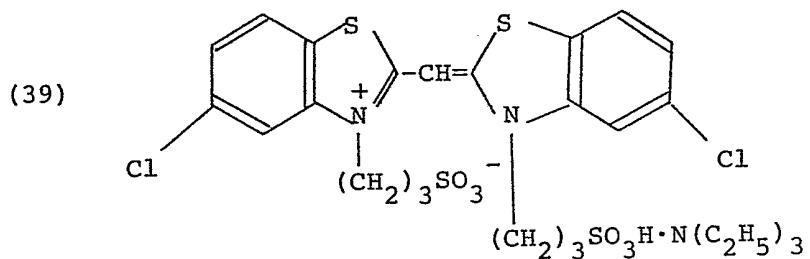
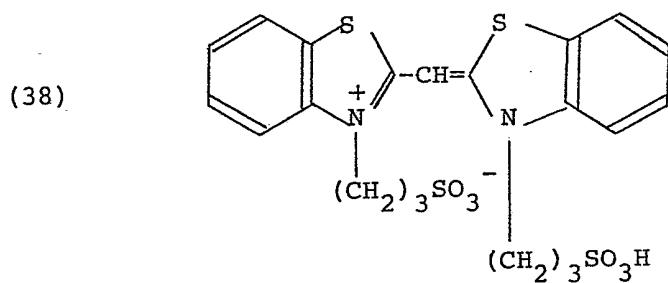
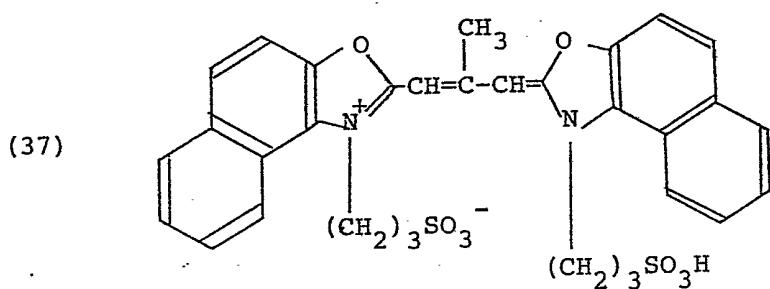
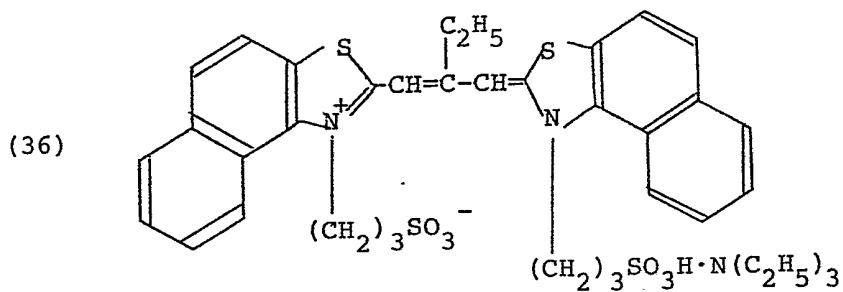
(30)



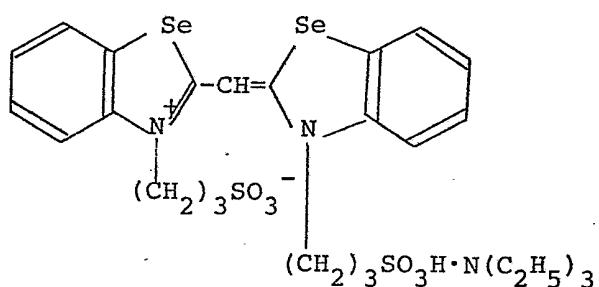
(31)



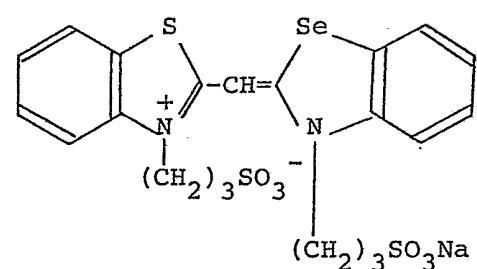




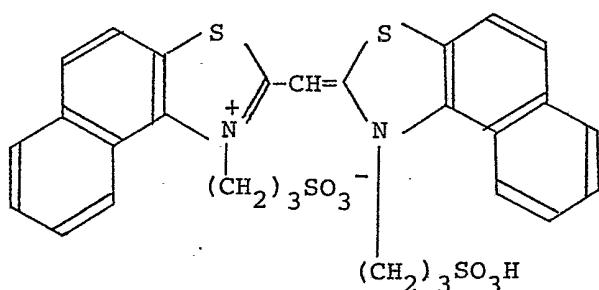
(40)



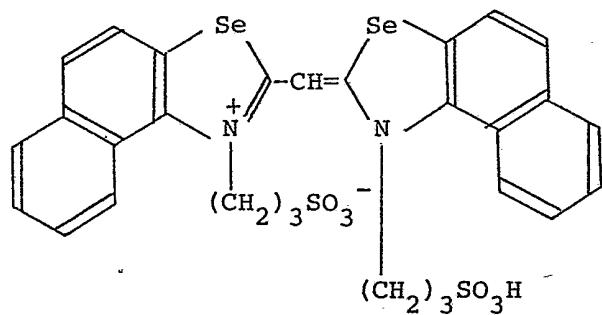
(41)

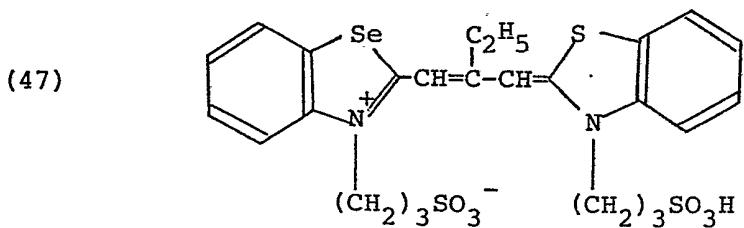
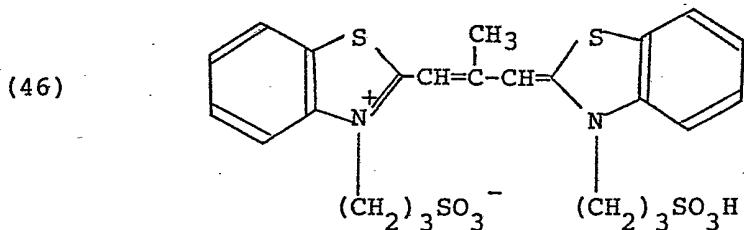
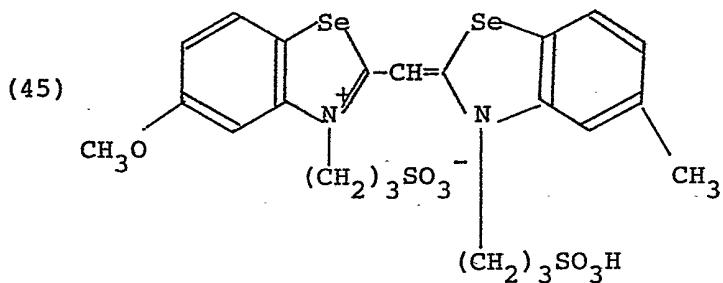
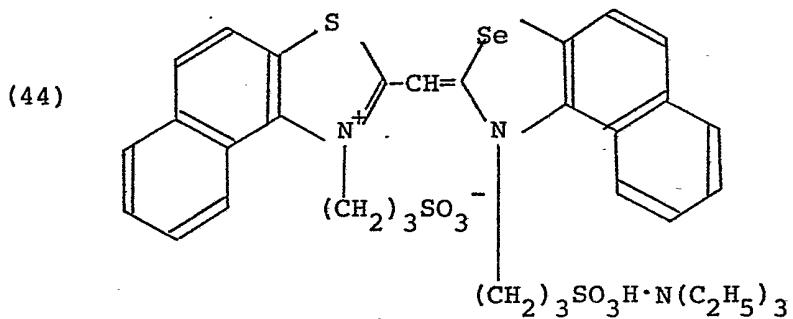


(42)

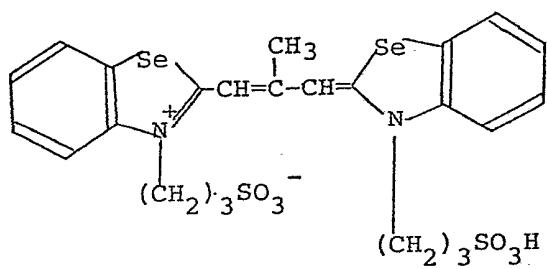


(43)

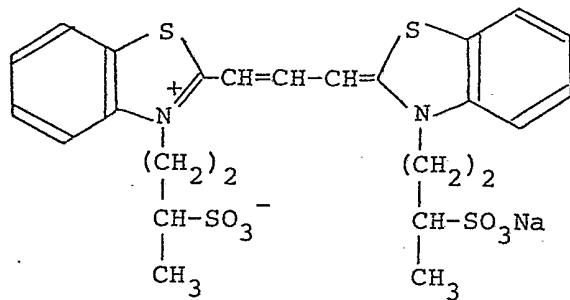




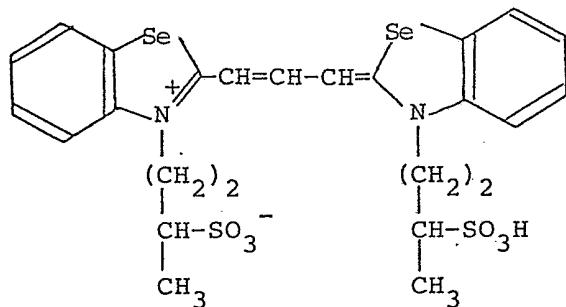
(48)



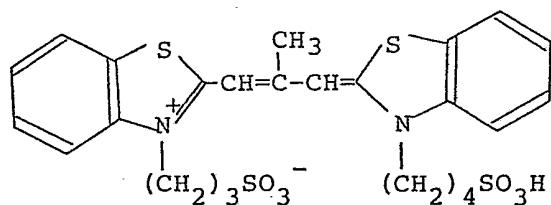
(49)

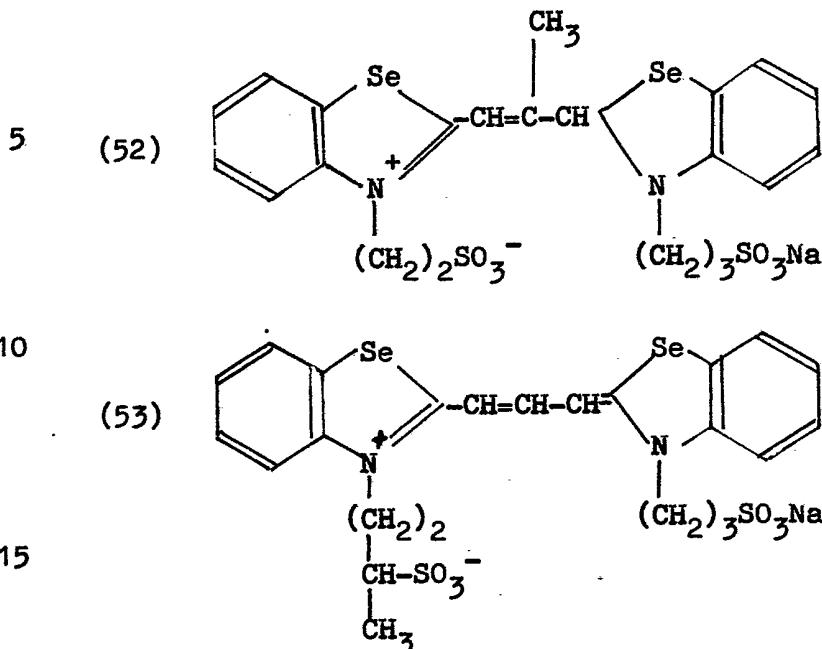


(50)



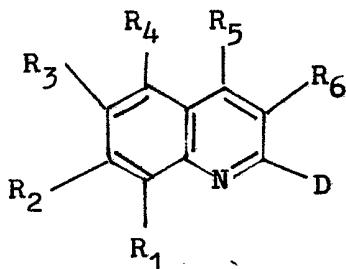
(51)





Si on le souhaite, le matériau de formation d'une
 20 image à sec selon l'invention peut de plus contenir un sensibilisateur chimique. Parmi les sensibilisateurs chimiques qui améliorent la sensibilité du matériau de formation d'une image à sec selon l'invention, ceux pouvant nuire fortement à la stabilité au stockage du
 25 matériau de formation d'une image à sec avant son utilisation ne sont pas souhaitables. Comme sensibilisateurs chimiques qui améliorent sensiblement la sensibilité mais sans nuire sensiblement à la stabilité au stockage du matériau de formation d'une image à sec selon l'invention, on peut mentionner, par exemple, des composés d'amide comme cela est révélé par la publication du brevet japonais N° 7914/1976 comme la 1-méthyl-2-pyrrolidone, des composés de quinoline comme cela est révélé dans le brevet germanique N° 2 845 187 et représentés par la formule générale
 30
 35 qui suit :

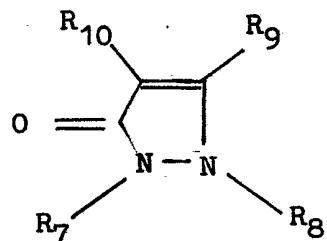
5



où R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 et R_6 sont chacun indépendamment
 10 un atome d'hydrogène, un groupe aryle choisi parmi les groupes phényles ou naphtyles non-substitués ou substitués par du méthyle, un méthoxy ou un halogène, un groupe alcoyle à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 10 atomes de carbone, un groupe alcoxyle de 1 à 4 atomes de carbone,
 15 un groupe aralcoyle choisi parmi les groupes benzyles et phénényles non-substitués ou substitués par du méthyle, un méthoxy ou un halogène, un groupe hydroxyle, un groupe cyano, un groupe carboxyle, un groupe alcoxy carbonyle de 2 à 5 atomes de carbone, un groupe nitro, un groupe amino
 20 ou un groupe carbamoyle, et D est un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle ou un groupe amino; et des composés de 3-pyrazoline-5-one comme cela est révélé dans le brevet germanique N° 2 934 751 et représentés par la formule qui suit :

25

30



où R_7 est un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 5 atomes de carbone, un groupe phényle non-substitué ou substitué ou un groupe cycloalcoyle de 3 à 8 atomes de carbone non-substitué ou substitué, R_8 est un groupe alcoyle à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 5 atomes de carbone, un groupe phényle

non-substitué ou substitué ou un groupe cycloalcoyle de 3 à 8 atomes de carbone non-substitué ou substitué et R₉ et R₁₀ sont identiques ou différents et chacun représente un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 5 atomes de carbone, un groupe phényle non-substitué ou substitué ou un groupe phényl-alcoyle non-substitué ou substitué ayant un fragment alcoyle à chaîne droite ou ramifiée ayant de 1 à 5 atomes de carbone. On peut les utiliser soit seuls ou en combinai-
 5 son, de préférence en une quantité de 5 à 50% en moles, en se basant sur l'agent oxydant au sel d'argent organique
 10 (a). On peut citer comme exemples spécifiques de composés de 3-pyrazoline-5-one, la 2-phényl-3-pyrazoline-5-one, la 1-(p-iodophényl)-2,3-diméthyl-3-pyrazoline-5-one, la
 15 2,3,4-triphényl-3-pyrazoline-5-one, la 1-phényl-2,3-diméthyl-3-pyrazoline-5-one, la 1,3-diéthyl-2-phényl-3-pyrazoline-5-one, la 2,3-diméthyl-1-éthyl-4-isopropyl-3-pyrazoline-5-one, la 2-o-tolyl-3-méthyl-4-éthyl-3-pyrazoline-5-one, la 2-cyclohexyl-3-pyrazoline-5-one,
 20 la 2-méthyl-1,3-diphényl-3-pyrazoline-5-one et la 1-cyclohexyl-2,3-diméthyl-3-pyrazoline-5-one.

Le procédé préféré de préparation du matériau de formation d'une image à sec selon l'invention sera décrit comme suit à titre d'exemple. Un agent oxydant au sel d'argent organique est dispersé dans une solution d'un polymère formant un liant au moyen d'un broyeur à billes, d'un homogénéiseur, d'un mélangeur, d'un broyeur à sable ou analogues. A la dispersion résultante, on ajoute les autres composants essentiels et éventuellement divers additifs. La composition ainsi obtenue est appliquée sur un support tel qu'une pellicule en matière plastique, une plaque de verre, un papier ou une plaque de métal, et ensuite on sèche pour préparer un matériau de formation d'une image à sec. Comme pellicule en matière plastique, on peut mentionner une pellicule de polyéthylène, une pellicule d'acétate de cellulose, une pellicule de polyéthylène téréphthalate, une pellicule de polyamide, une

pellicule de polypropylène et analogues. L'épaisseur à sec du revêtement en tant que couche de formation de l'image peut être de 1 à 100 μ , de préférence de 3 à 20 μ . Les composants essentiels du matériau de formation de l'image selon l'invention peuvent être appliqués soit en une couche comme on l'a décrit ci-dessus ou en deux couches séparées mais contiguës ou plus. Pour la protection de la couche formant une image développable à la chaleur et ainsi de suite, une couche supérieure ou par-dessus peut être prévue. Le matériau pour la couche supérieure ou par-dessus peut être choisie parmi les matériaux liants comme on l'a mentionné ci-dessus. Dans le cas du matériau de formation d'une image à sec du type à post-activation, la préparation, l'application à un support et le séchage subséquent d'une ou plusieurs compositions contenant les composants essentiels peuvent être effectués même dans une pièce éclairée, mais de préférence à une température de 50°C ou moins.

Quand le matériau en feuille ainsi préparé est du type déjà photosensible, on peut y former une image visible quand il est soumis à une exposition de formation d'une image à la lumière et à un développement à la chaleur qui est habituellement entrepris à une température de l'ordre de 90 à 150°C pendant environ 1 à 30 secondes.

Quand le matériau en feuille est du type à post-activation, il ne perd pas sa capacité de former une image même s'il est stocké dans des conditions normales d'éclairage et il peut être manipulé dans une pièce éclairée. Quand une zone donnée de ce matériau en feuille est chauffée à l'obscurité, cette zone est rendue photosensible. Ce chauffage préliminaire est de préférence effectué à une température de l'ordre de 90 à environ 130°C. Tandis que la température de chauffage s'élève, le temps de chauffage peut être proportionnellement écourté. Quand la zone rendue photosensible par chauffage est exposée à la lumière pour y former une image et est ensuite développée à la chaleur, on obtient une image visible.

Il est préférable que le développement à la chaleur soit effectué à une température de l'ordre de 90 à environ 150°C. La durée du chauffage à l'étape du chauffage préliminaire ou du développement à la chaleur peut être contrôlée entre environ 1 et environ 30 secondes. Quand le chauffage préliminaire pour rendre le matériau photosensible et le développement à la chaleur sont entrepris à la même température, le temps pour le développement à la chaleur est généralement égal ou supérieur au temps pour le chauffage préliminaire. Dans le matériau formant une image selon l'invention, une image visible peut être enregistrée sélectivement sur une zone donnée, et une information de mise au point peut de plus être enregistrée sur une autre zone selon la nécessité. Par ailleurs, le matériau de formation d'une image selon l'invention permet de former une image en photographiant même un manuscrit coloré.

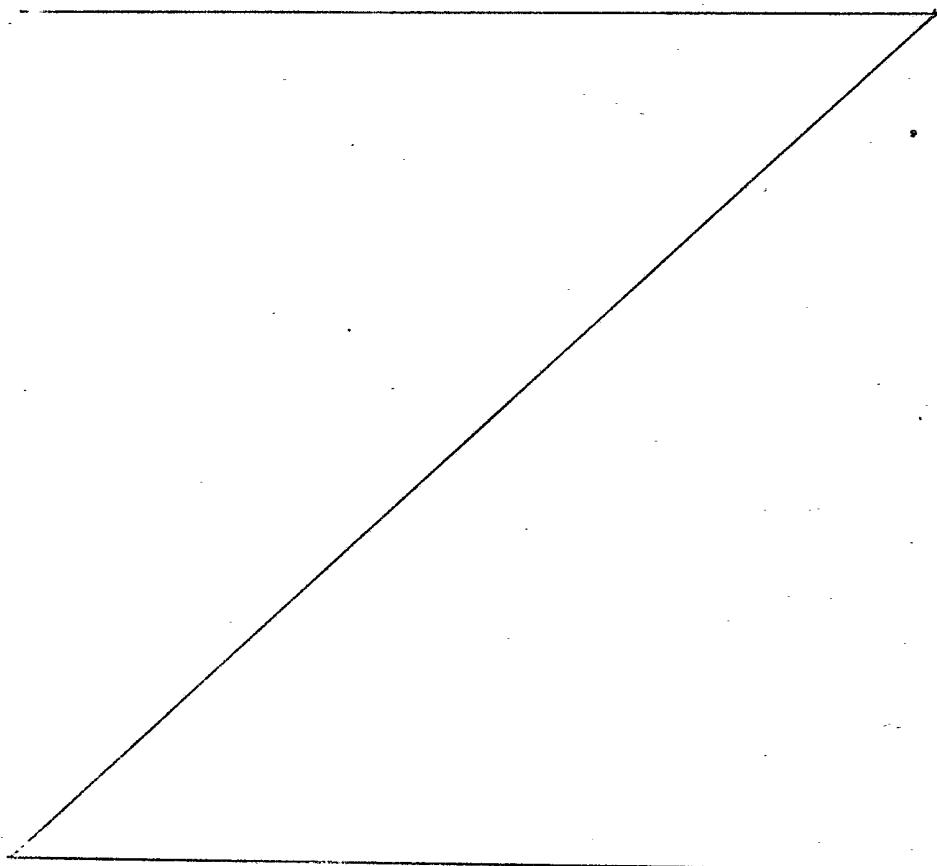
Les exemples qui suivent illustrent la présente invention en plus de détail mais ne doivent en aucun cas limiter le cadre. Dans les exemples et exemples de comparaison qui suivent, la sensibilité relative, la conservation de la sensibilité et O.D._{0,4} du matériau de formation d'une image à sec sont évaluées comme suit.

La sensibilité d'un matériau de formation d'une image à sec est définie comme étant exprimée par l'inverse de la quantité de lumière d'exposition qu'il faut pour donner une densité optique (O.D.) de 0,6 supérieure à la densité optique minimum (O.D. min) du matériau de formation d'une image à sec. La sensibilité relative (R.S.) est donnée ici en termes de la proportion de la sensibilité du matériau de formation d'une image à sec par rapport à la sensibilité d'un matériau donné de formation d'une image à sec dont la sensibilité relative est définie comme étant de 100.

La conservation de la sensibilité est donnée ici en termes de la proportion de la sensibilité du matériau de formation d'une image à sec soumis à un essai de

détérioration accélérée par rapport à la sensibilité du matériau correspondant de formation d'une image à sec non soumis à l'essai de détérioration accélérée.

- La valeur de O.D._{0,4} est définie, dans la
5 courbe caractéristique photographique d'un matériau
imagé, comme étant une densité optique (O.D.) obtenue
par la quantité de lumière d'exposition de 0,4 inférieure,
en termes de valeur logarithmique, à celle requise
pour donner une densité optique de 1,0. La valeur
10 O.D._{0,4} est une mesure de la netteté d'une image.
Plus l'image est nette et par conséquent meilleure est
sa qualité, d'autant plus faible est la valeur de
O.D._{0,4}.



Exemples 1 à 4 et exemples de comparaison 1 à 6.

A 20 g d'un solvant mélangé de toluène et de méthyl éthyl cétone (rapport pondéral de mélange = 1:2), on a ajouté 3 g de bélénate d'argent, et le mélange a été broyé à 5 la bille pendant environ 18 heures pour obtenir une suspension homogène de bélénate d'argent.

Une émulsion de bélénate d'argent ayant la formule [A] indiquée ci-après, a été préparée et uniformément appliquée sur une pellicule de téréphthalate de polyéthylène de 100 μ 10 d'épaisseur à un orifice de 100 μ , et on a séché par de l'air chauffé à 80°C pendant 5 minutes pour former une première couche de revêtement. Une solution contenant un agent réducteur ayant la formule [B] indiquée ci-après, 15 a été uniformément appliquée comme seconde couche de revêtement sur la première couche de revêtement, à un orifice de 75 μ , et séchée par de l'air chauffé à 80°C pendant 5 minutes pour obtenir un matériau de formation d'une image à sec du type déjà photosensible ayant une épaisseur totale des couches de revêtement de l'ordre de 12 μ . La préparation du matériau de 20 formation d'une image à sec a été effectuée à l'obscurité.

Formule [A]

Suspension de bélénate d'argent	1,5 g
Solution à 10% en poids de polyvinyl butyral dans la méthyl éthyl cétone	2,0 g
Bromure de tétraéthylammonium	12 mg
Solution de 10 mg d'acétate mercurique dans 3 cc d'éthanol	0,15 cc
1-méthyl-2-pyrrolidone	30 mg
30 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole composés indiqués au tableau 1 (selon la présente invention)	35 mg

Formule [B]

Acétate de cellulose	6,3 g
2,2'-méthylènebis (4-méthyl-6-tert-butylphénol)	3,5 g
Phtalazinone	0,9 g
Acétone	83 g

Un matériau de formation d'une image à sec de comparaison a été préparé sensiblement de la même façon qu'on l'a décrit ci-dessus mais en omettant le composé de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole ou en utilisant un 5 composé de comparaison tel qu'indiqué au tableau 1 à la place du composé de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole.

Un morceau de chaque matériau de formation d'une image à sec a été exposé, dans une pièce sombre, pendant 1/8 seconde, à travers une pellicule formant masque en contact 10 très proche avec le matériau, à la lumière émise par une lampe Toshiba Photoreflector de 500 watts (dénomination commerciale d'une lampe au tungstène fabriquée par Tokyo Shibaura Electric Company Ltd, Japon), et ensuite a été chauffé pendant 4 secondes sur une plaque chaude maintenue 15 à 120°C dans une pièce sombre pour effectuer un développement à la chaleur.

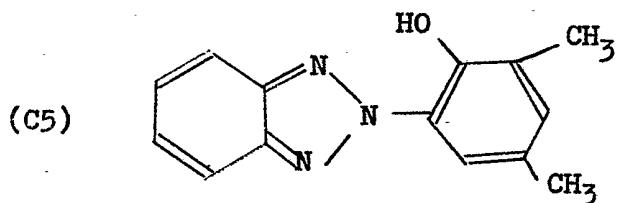
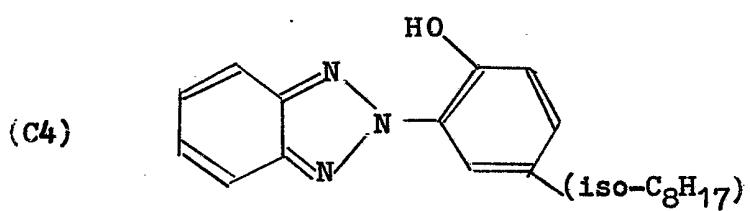
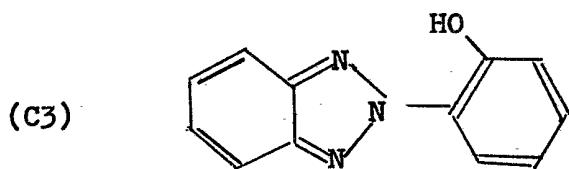
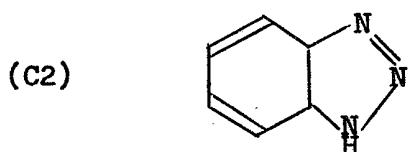
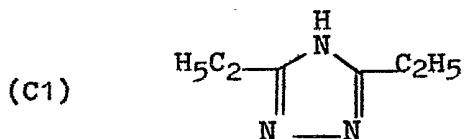
Un autre morceau de chaque matériau de formation d'une image à sec a été soumis à un essai de détérioration accélérée qui a été effectué en laissant le matériau dans 20 une pièce sombre à 50°C et à une humidité relative de 80% pendant 3 jours. Le matériau détérioré a été soumis à la même formation d'image que celle décrite ci-dessus.

Les densités optiques des matériaux imagés respectivement dérivé des matériaux avant et après les avoir 25 soumis à l'essai de détérioration accélérée ont été mesurées. Les résultats évalués en termes de formation de voile, de sensibilité relative et de conservation de la sensibilité sont indiqués au tableau 1, où (f1), (f2), (f6) et (f7) indiquent les composés ci-dessus mentionnés de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole indiqués par ces numéros 30 (de telles indications utilisées jusqu'à maintenant ont la même signification), et où le matériau standard ayant une sensibilité relative de 100 est celui de l'exemple de comparaison 1.

TABLEAU 1

Essai No.	Composé de 2-(2'-hydroxy- phényl)-benzotriazole ou composé de comparaison	Avant détérioration accélérée		Après détérioration accélérée	
		Formation de voile relative (O.D.min)	Sensibilité relative (O.D.min)	Formation de voile (O.D.min)	Conservation de sensibilité (%)
Exemple 1	(f1)	0,07	96	0,12	92
Exemple 2	(f2)	0,07	91	0,13	88
Exemple 3	(f6)	0,07	92	0,14	89
Exemple 4	(f3)+(f7) [5/5 en poids]	0,07	90	0,15	87
Exemple de comparaison 1	rien	0,07	100	0,72	-
Exemple de comparaison 2	(C1)	0,10	0,1	0,89	-
Exemple de comparaison 3	(C2)	0,09	0,1	0,37	-
Exemple de comparaison 4	(C3)	0,07	46	0,62	30
Exemple de comparaison 5	(C4)	0,07	58	0,58	35
Exemple de comparaison 6	(C5)	0,07	66	0,51	39

Les composés de comparaison (C1) à (C5) utilisés ici sont mentionnés ci-dessous.



Comme cela est apparent par les résultats indiqués au tableau 1, les composés de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole (f1), (f2), (f6) et (f7) utilisés dans les matériaux de formation d'une image à sec selon l'invention, sont bien supérieurs, par leur effet d'amélioration de la stabilité au stockage, aux composés (C1) à (C5) utilisés dans les matériaux de formation d'une image à sec de comparaison.

Un matériau de formation d'une image à sec a été préparé sensiblement de la même façon que dans chacun des exemples 1 à 4 et exemples de comparaison 1 à 6 mais en utilisant 11 mg de bromure d'argent précédemment préparé au lieu de 12 mg de bromure de tétraéthylammonium. Pour chaque matériau de formation d'une image à sec, les résultats évalués en termes de formation du voile, sensibilité relative et conservation de la sensibilité étaient sensiblement les mêmes que ceux obtenus pour le matériau de formation d'une image à sec préparé dans l'exemple ou exemple de comparaison correspondant.

Exemples 5 à 7 et exemples de comparaison 7 à 10.

Une suspension homogène de laurate d'argent a été préparée de la même façon que pour la préparation de la suspension de béhenate d'argent des exemples 1 à 4 et des exemples de comparaison 1 à 6.

Un matériau de formation d'une image à sec du type déjà photosensible a été préparé sensiblement de la même façon qu'aux exemples 1 à 4 mais en employant les formules [C] et [D] au lieu des formules [A] et [E], respectivement.

Formule [C]

30	Suspension de laurate d'argent	1,5 g
	Solution à 10% en poids de polyvinyl butyral dans la méthyl éthyl cétone	2,0 g
	bromure de calcium	12 mg
	Solution de 10 mg de bromure mercurique dans 3 cc de méthanol	0,15 cc
35	1-méthyl-2-pyrrolidone	30 mg

Formule [C] (suite)

2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole
 composé indiqué au tableau 2 35 mg
 (selon la présente invention)

5

Formule [D]

Acétate de cellulose	6,3 g
Phtalazinone	0,9 g
1,1-bis(2-hydroxy-3-tert-butyl-	
10 5-méthylphényl)pentane	3,5 g
Acétone	83 g

Un matériau de formation d'une image à sec de comparaison a été préparé sensiblement de la même façon qu'on l'a décrit ci-dessus mais en omettant l'utilisation du

15 composé de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole ou en employant un composé de comparaison indiqué au tableau 2 au lieu du composé de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole.

Un morceau de chaque matériau de formation d'une image à sec a été soumis à la même formation d'image qu'aux 20 exemples 1 à 4 et exemples de comparaison 1 à 6. Un autre morceau du matériau de formation d'une image à sec a été soumis au même essai de détérioration accélérée qu'aux exemples 1 à 4 et exemples de comparaison 1 à 6, et a été soumis à la même formation d'image qu'aux exemples 1 à 4 25 et exemples de comparaison 1 à 6.

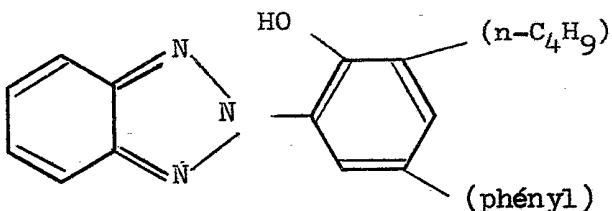
La sensibilité relative, la formation du voile et la conservation de la sensibilité du matériau de formation d'une image à sec ont été examinées, et se sont révélées être telles qu'indiquées au tableau 2, où le matériau 30 standard ayant une sensibilité relative de 100 est celui de l'exemple de comparaison 7.

TABLEAU 2

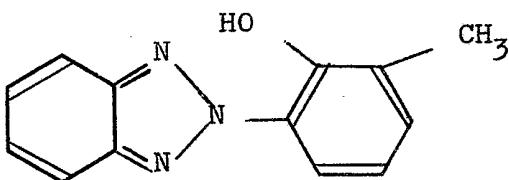
Essai No.	Composé de 2-(2'-hydroxy- phényl)-benzotriazole ou composé de comparaison	Avant détérioration accélérée		Après Détérioration accélérée	
		Formation de voile relative	Sensibilité (O.D.min)	Formation de voile (O.D.min)	conservation de sensibi- lité (%)
Exemple 5	(F3)	0,07	92	0,12	89
Exemple 6	(F5)	0,07	94	0,13	90
Exemple 7	(F8)	0,07	89	0,16	85
Exemple de comparaison 7	rien	0,07	100	0,81	-
Exemple de comparaison 8	(C5)	0,07	70	0,41	30
Exemple de comparaison 9	(C6)	0,07	73	0,38	28
Exemple de comparaison 10	(C7)	0,07	77	0,30	49

Les composés de comparaison (C6) et (C7) utilisés ici sont mentionnés ci-après :

5 (C6)



10 (C7)



15 Comme cela est apparent par les résultats du tableau
 2, les composés de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole (f3),
 (f5) et (f8) sont très efficaces pour améliorer la stabi-
 lité au stockage des matériaux bruts de formation d'une
 image à sec.

20 Exemples 8 à 10 et exemples de comparaison 11 à 15.
 Une émulsion de bélénate d'argent ayant la formule
 [E] indiquée ci-après, où la suspension de bélénate
 d'argent avait été préparée de la même façon qu'aux
 exemples 1 à 4 et exemples de comparaison 1 à 6 (la
 "suspension de bélénate d'argent" apparaissant ci-après
 25 est la même que celle préparée aux exemples 1 à 4 et
 exemples de comparaison 1 à 6), a été préparée à la
 température ambiante (environ 20°C). L'émulsion de bélénate
 d'argent a été uniformément appliquée sur une pellicule
 de polyéthylène téréphthalate de 100 μ d'épaisseur à un
 orifice de 100 μ , et séchée à l'air à la température
 ambiante (environ 20°C) pendant 2 heures pour former une
 première couche de revêtement.

30 Une composition contenant un agent réducteur ayant la
 formule [F] indiquée ci-après a été uniformément appliquée
 comme seconde couche de revêtement sur la première couche
 de revêtement à un orifice de 75 μ , et séchée à l'air à la

température ambiante (environ 20°C) pendant 5 heures pour obtenir un matériau de formation d'une image à sec du type à post-activation ayant une épaisseur totale des couches de revêtement de l'ordre de 12 μ . La préparation du matériau de formation d'une image à sec a été entreprise dans une pièce éclairée.

Formule [E]

	Suspension de béhenate d'argent	1,5 g
10	Solution à 10% en poids de polyvinyl butyral dans la méthyl éthyl cétone	2,0 g
	Solution de 100 mg d'acétate mercurique dans 3 cc d'éthanol	0,15 cc
	α, α, α , -tribromoacétate d'éthyle	30 mg
15	N-iodosuccinimide	12 mg
	Solution de 100 mg de bromure de cobalt dans 1 cc de méthanol	0,15 cc
	2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole composé indiqué au tableau 3 (selon la présente invention)	35 mg
20	Quinoline	30 mg

Formule [F]

	Acétate de cellulose	6,3 g
	Phtalazinone	0,9 g
25	2,2'-méthylènebis(4-éthyl-6-tert-butylphénol)	3,5 g
	Acétone	83 g

Un matériau de formation d'une image à sec de comparaison a été préparé sensiblement de la même façon qu'on l'a décrit ci-dessus mais en omettant l'utilisation du composé de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole ou en employant un composé de comparaison indiqué au tableau 3, au lieu du composé de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole.

Un morceau de chaque matériau de formation d'une image à sec a été, dans une pièce sombre, activé à la chaleur à 100°C pendant 5 secondes, et exposé pendant 1/8 seconde à travers une pellicule formant masque en très proche contact avec le matériau, à la lumière émise d'une

lampe Toshiba Photoreflector de 500 watts. Le matériau exposé a alors été chauffé pendant 5 secondes sur une plaque chaude maintenue à environ 120°C dans une pièce sombre pour effectuer le développement à la chaleur.

5 Un autre morceau de chaque matériau de formation d'une image à sec a été soumis au même essai de détérioration accélérée (accélération à la chaleur et à l'humidité) qu'aux exemples 1 à 4 et exemples de comparaison 1 à 6, avec ensuite la même formation d'image que celle décrite ci-dessus.

10 Afin d'examiner la stabilité à la lumière du matériau brut, un autre morceau de chaque matériau de formation d'une image à sec a été soumis à un essai de détérioration accélérée (accélération à la lumière au fadéomètre) effectué à 40°C pendant 2 heures sous une lumière de 200 000 lux
15 en utilisant un fadéomètre FX-1 (dénomination commerciale d'un fadéomètre à lampe au xénon fabriqué par Suga Shikenki K.K. Japon) avec ensuite la même formation d'image que celle décrite ci-dessus.

20 Un autre morceau de chaque matériau de formation d'image a été soumis à un essai de détérioration accélérée (accélération à la lumière filtrée) effectué en exposant, à 40°C pendant 2 heures, le matériau à la lumière émise du fadéomètre FX-1 et filtrée par un filtre VY-45 (dénomination commerciale d'un filtre de couleur, fabriqué 25 et vendu par Tokyo Shibaura Electric Company Ltd, Japon), ne permettant qu'à la lumière ayant des longueurs d'onde de 450 nm ou plus de le traverser. Le matériau ainsi détérioré a été soumis à la même formation d'image que celle décrite ci-dessus.

30 La sensibilité relative, la formation du voile et la conservation de la sensibilité de chaque matériau ont été examinées, et se sont révélées être telles qu'indiquées au tableau 3, où le matériau standard ayant une sensibilité relative de 100 est celui de l'exemple de comparaison 11.

TABLEAU 3

<u>Essai No.</u>	<u>Composé de 2-(2'-hydroxy-phényl)-benzotriazole ou composé de comparaison</u>	<u>Avant détérioration accélérée</u>	<u>Formation de voile (O.D.min)</u>	<u>Sensibilité relative</u>
Exemple 8	(f4)	0,07	94	
Exemple 9	(f6)	0,07	90	
Exemple 10	(f9)	0,07	93	
Exemple de comparaison 11	rien	0,07	100	
Exemple de comparaison 12	(c8)	0,07	63	
Exemple de comparaison 13	(c9)	0,07	58	
Exemple de comparaison 14	(c10)	0,07	77	
Exemple de comparaison 15	(c5)	0,07	80	

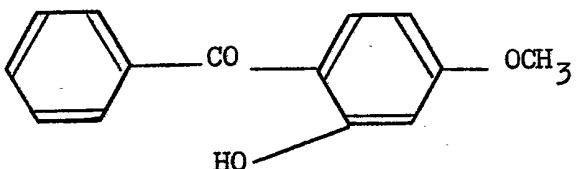
TABLEAU 3 (suite)

Essai No.	Après déterioration accélérée			lumière filtrée		
	Chaleur et humidité	Lumière du fadéomètre	Formation de voile (O.D.min)	Formation de voile (O.D.min)	Conservation de végétation (O.D.min)	Conservation de sensibilité (%)
Exemple 8	0,16	84	0,15	96	0,14	95
Exemple 9	0,14	82	0,14	93	0,13	94
Exemple 10	0,15	85	0,14	91	0,14	93
Exemple de comparaison 11	0,33	55	0,39	58	0,34	63
Exemple de comparaison 12	0,98	-	1,23	-	1,19	-
Exemple de comparaison 13	1,04	-	1,31	-	1,25	-
Exemple de comparaison 14	0,51	42	0,45	37	0,39	40
Exemple de comparaison 15	0,37	53	0,34	43	0,33	49

Les composés de comparaison (C8), (C9) et (C10) utilisés ici, qui sont les agents connus absorbant les ultraviolets, sont mentionnés ci-après. Le composé de comparaison (C5) est également l'agent connu absorbant
5 les ultraviolets.

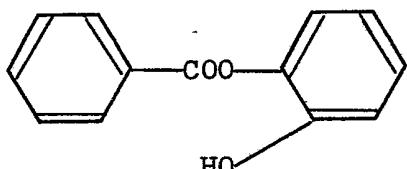
10

(C8)



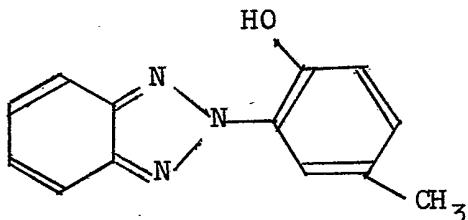
15

(C9)



20

(C10)



25

Comme cela est apparent à la lecture des résultats du tableau 3, les composés de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole (f4), (f6) et (f9) ayant des groupes tert-butyl ou tert-amyl aux positions 3' et 5', sont très efficaces pour améliorer la stabilité des matériaux bruts de formation d'une image à sec pendant le stockage, soit à la chaleur et à l'humidité ou dans des conditions d'éclairage, en comparaison aux agents connus absorbant les ultraviolets.

Le fait que les composés de 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazole (f4), (f6) et (f9) soient capables de n'absorber que la lumière ayant des longueurs d'onde de moins de 400 nm peut indiquer que l'amélioration de la stabilité à la lumière du matériau brut que l'on obtient

dans la présente invention, ne peut être attribuée à la fonction du composant (f) en tant qu'agent absorbant les ultraviolets.

Exemples 11 à 14 et exemples de comparaison 16 à 23.

5 Un matériau de formation d'une image à sec du type à post-activation a été préparé sensiblement de la même façon qu'aux exemples 8 à 10 et exemples de comparaison 11 à 15 mais en employant les formules [G] et [H] indiquées ci-après au lieu des formules [E] et [F], respectivement.

10 Formule [G]

Suspension de bénenate d'argent	1,5 g
Solution à 10% en poids de polyvinyl butyral dans la méthyl éthyl cétone	2,0 g
Solution de 100 mg d'acétate mercurique	
15 dans 3 cc d'éthanol	0,15 cc
Solution de 100 mg de dibromure de nickel	
dans 1 cc de méthanol	0,15 cc
Iode	8 mg
Triphénylphosphite	3 mg
20 1-phényl-2,3-diméthyl-3-pyrazoline-5-one	30 mg
4,4',4'',4'''-tétrabromo-o-xylène	25 mg
2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole, composé	
indiqué au tableau 4 (selon la présente	
invention)	35 mg

25 Formule [H]

Polyméthyl méthacrylate	6,3 g
2,2'-méthylènebis(4-éthyl-6-tert-	
butylphénol)	3,5 g
30 Phtalazinone	0,9 g
Acétone	83 g

Un matériau de formation d'une image à sec du type à post-activation de comparaison a été préparé sensiblement de la même façon qu'on l'a décrit ci-dessus mais en omettant l'utilisation du composé de 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazole ou en utilisant un composé de comparaison

tel qu'indiqué au tableau 4 au lieu du composé de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole.

La sensibilité relative, la formation du voile et la conservation de la sensibilité de chaque matériau de 5 formation d'une image à sec ont été examinées de la même façon qu'aux exemples 8 à 10 et exemples de comparaison 11 à 15 et se sont révélées être telles qu'illustrées sur le tableau 4, où le matériau standard ayant une sensibilité relative de 100 est celui de l'exemple de comparaison 16.

TABLEAU 4

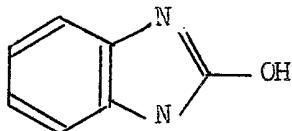
<u>Essai No.</u>	<u>Composé de 2-(2'-hydroxy-phényl)-benzotriazole ou composé de comparaison</u>	<u>Avant détérioration accélérée</u>	<u>Formation de Sensibilité voile relative (O.D.min)</u>
Exemple 11	(f1)	0,07	95
Exemple 12	(f2)	0,07	90
Exemple 13	(f6)	0,07	91
Exemple 14	(f7)	0,07	88
Exemple de comparaison 16	rien	0,07	100
Exemple de comparaison 17	(C1)	0,10	0,08
Exemple de comparaison 18	(C2)	0,09	0,05
Exemple de comparaison 19	(C3)	0,07	39
Exemple de comparaison 20	(C4)	0,07	43
Exemple de comparaison 21	(C5)	0,07	52
Exemple de comparaison 22	(C7)	0,07	66
Exemple de comparaison 23	(C11)	0,07	0,1

TABLEAU 4 (suite)

Essai No.	Chaleur et humidité		Après détérioration accélérée		lumière filtrée	
	Formation de voile (O.D.min)	Conservation de sensibilité (%)	Lumière du fadéomètre	Formation de voile (O.D.min)	Conservation de sensibilité (%)	Formation de voile (O.D.min)
Exemple 11	0,14	83	0,14	94	0,14	95
Exemple 12	0,15	80	0,14	92	0,14	94
Exemple 13	0,15	80	0,15	93	0,15	94
Exemple 14	0,17	73	0,16	90	0,16	91
Exemple de comparaison 16	0,41	58	0,36	63	0,34	64
Exemple de comparaison 17	0,79	-	0,87	-	0,85	-
Exemple de comparaison 18	0,32	-	0,59	-	0,55	-
Exemple de comparaison 19	0,58	43	0,52	37	0,49	40
Exemple de comparaison 20	0,51	46	0,40	41	0,38	43
Exemple de comparaison 21	0,40	55	0,37	46	0,32	50
Exemple de comparaison 22	0,37	62	0,31	60	0,29	62
Exemple de comparaison 23	0,45	-	0,43	-	0,40	-

Le composé de comparaison (C11) utilisé ici est mentionné ci-après :

5



10 Comme cela est apparent à la lecture des résultats du tableau 4, l'utilisation des composés de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole (f1), (f2), (f6) et (f7) ayant des groupes tert-butyl ou tert-amyl aux positions 3' - et 5' - est très efficace pour améliorer la stabilité des matériaux bruts de formation d'une image à sec pendant leur stockage
15 soit à la chaleur et à l'humidité ou dans des conditions d'éclairage. L'amélioration de la stabilité à la lumière des matériaux bruts que l'on obtient en incorporant l'un des composés (f1), (f2), (f6) et (f7) ne doit évidemment pas être attribuée à la fonction d'absorption des rayons
20 ultraviolets des composés (f1), (f2), (f6) et (f7), qui ne peuvent absorber que la lumière ayant des longueurs d'onde de moins de 400 nm.

Exemple de comparaison 24.

25 Un matériau de formation d'une image à sec a été préparé sensiblement de la même façon qu'aux exemples 1 à 4 et exemples de comparaison 1 à 6 mais en utilisant, au lieu du composé de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 35 mg de benzotriazole et 0,1 ml d'une solution à 0,2% en poids de benzènethiosulfonate de sodium dans le méthanol.
30 Le matériau ainsi obtenu a été soumis à la même formation d'image qu'aux exemples 1 à 4 et exemples de comparaison 1 à 6. Le matériau ne put former d'image parce qu'il avait une trop mauvaise sensibilité.

Exemples 15 à 29 et exemples de comparaison 25 à 35.

35 Un matériau de formation d'une image à sec du type déjà photosensible a été préparé sensiblement de la même façon qu'aux exemples 1 à 4 mais en employant les

formules [I] et [J] indiquées ci-après au lieu des formules [A] et [B], respectivement.

Formule [I]

	Suspension de bénenate d'argent	1,5 g
5	Solution à 15% en poids de polyvinyl butyral dans la méthyl éthyl cétone	1,3 g
	Bromure de tétraéthylammonium	12 mg
	Solution de 10 mg d'acétate mercurique dans 3 cc d'éthanol	0,15 cc
10	1-méthyl-2-pyrrolidone	30 mg
	2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole composé tel qu'indiqué au tableau 5 (selon la présente invention)	35 mg

Formule [J]

15	2,2'-méthylène bis(4-méthyl-6-tert-butylphénol)	3,5 g
	Phtalazinone	0,9 g
	Méthyl éthyl cétone	83 g
20	Résine comme liant indiquée au tableau 5	6,3 g

Un matériau de formation d'une image à sec de comparaison a été préparé sensiblement de la même façon qu'on l'a décrit ci-dessus mais en omettant l'utilisation du composé de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole, ou en utilisant un composé de comparaison indiqué au tableau 1 au lieu du composé de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole.

Un morceau de chaque matériau de formation d'une image à sec a été soumis à la même formation d'image qu'aux exemples 1 à 4 et exemples de comparaison 1 à 6.

Un autre morceau de chaque matériau de formation d'une image à sec a été soumis à un essai de détérioration accélérée qui a été effectué en laissant le matériau dans une pièce sombre à 40°C et à une humidité relative de 80% pendant 30 jours, avec ensuite la même formation d'image qu'aux exemples 1 à 4 et exemples de comparaison 1 à 6.

Les valeurs de O.D. min et O.D._{0.4} des matériaux imagés ont été mesurées, et sont telles qu'indiquées aux tableaux 5 et 6.

TABLEAU 5

Essai No.	Composé de 2-(2-hydroxyphényl)- benzotriazole	Résine comme liant	Avant détérioration accélérée			Après détérioration accélérée		
			O.D. min	O.D. 0,4	O.D. min	O.D. 0,4	O.D. min	O.D. 0,4
Exemple 15	(f1)	(AR-a)	0,07	0,18	0,19	0,29	0,19	0,29
Exemple 16	(f1)	(AR-b)	0,07	0,18	0,19	0,29	0,19	0,29
Exemple 17	(f1)	(AR-c)	0,07	0,20	0,20	0,31	0,20	0,31
Exemple 18	(f2)	(AR-a)	0,07	0,20	0,20	0,30	0,20	0,30
Exemple 19	(f2)	(AR-b)	0,07	0,21	0,20	0,31	0,20	0,31
Exemple 20	(f2)	(AR-c)	0,07	0,22	0,21	0,32	0,21	0,32
Exemple 21	(f6)	(AR-a)	0,07	0,18	0,19	0,31	0,19	0,31
Exemple 22	(f6)	(AR-b)	0,07	0,18	0,20	0,32	0,20	0,32
Exemple 23	(f6)	(AR-c)	0,07	0,20	0,21	0,32	0,21	0,32
Exemple 24	(f7)	(AR-a)	0,07	0,20	0,22	0,33	0,22	0,33
Exemple 25	(f7)	(AR-b)	0,07	0,20	0,22	0,33	0,22	0,33
Exemple 26	(f7)	(AR-c)	0,07	0,21	0,22	0,33	0,22	0,33
Exemple 27	(f1)	acétate de cel- lulose	0,07	0,25	0,26	0,44	0,26	0,45
Exemple 28	(f2)	polyméthyl méthacry- late	0,07	0,27	0,26	0,45	0,26	0,45
Exemple 29	(f6)	polysty- rène	0,07	0,25	0,28	0,46	0,28	0,46

TABLEAU 6

Essai No.	Composé de comparaison	Résine comme liant	Avant détérioration accélérée		Après détérioration accélérée	
			0.D.min	0.D.0,4	0.D.min	0.D.0,4
Exemple de comparaison 25	(C1)	acétate de cellulose	0,10	0,34	0,91	-
Exemple de comparaison 26	(C2)	acétate de cellulose	0,09	0,30	0,43	0,73
Exemple de comparaison 27	(C3)	acétate de cellulose	0,07	0,28	0,71	0,98
Exemple de comparaison 28	(C4)	acétate de cellulose	0,07	0,28	0,60	0,90
Exemple de comparaison 29	(C5)	acétate de cellulose	0,07	0,30	0,54	0,85
Exemple de comparaison 30	rien	(AR-a)	0,07	0,25	0,30	0,50
Exemple de comparaison 31	rien	(AR-b)	0,07	0,25	0,30	0,51
Exemple de comparaison 32	rien	(AR-c)	0,07	0,26	0,31	0,55
Exemple de comparaison 33	rien	acétate de cellulose	0,07	0,30	0,83	-
Exemple de Comparaison 34	rien	polyméthyl méthacrylate	0,07	0,30	0,46	0,79
Exemple de comparaison 35	rien	polystyrène	0,07	0,30	0,43	0,76

La résine acrylique (AR-a) était un mélange de polyméthyl méthacrylate et de 40% en poids, en se basant sur le polyméthyl méthacrylate, d'un copolymère partiellement réticulé et ayant l'élasticité du caoutchouc obtenu par la polymérisation en émulsion catalysée au persulfate de potassium, dans l'eau à 65°C pendant 2 heures, d'un mélange de 90% en poids d'acrylate de méthyle et de 10% en poids de divinylbenzène (un mélange de 55% en poids de divinylbenzène et de 45% en poids d'éthylvinylbenzène).

La résine acrylique (AR-b) était un copolymère de 80% en poids de méthacrylate de méthyle et de 20% en poids d'acrylate de n-butyle.

La résine acrylique (AR-c) était un mélange à 2:1 en poids de la résine acrylique (AR-a) ci-dessus mentionnée et de polyméthyl méthacrylate.

Comme cela est apparent par les résultats des tableaux 5 et 6, les matériaux de formation d'une image à sec selon un mode de réalisation préféré de l'invention, qui comprennent une première couche de revêtement contenant un agent oxydant au sel d'argent organique contenant l'un des composés de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole (f1), (f2) (f6) et (f7), et une seconde couche de revêtement contenant un agent réducteur qui contient, comme liant, une résine acrylique à forte résistance au choc choisie parmi les résines acryliques (AR-a), (AR-b) et (AR-c), sont supérieur , par la qualité de l'image évaluée en termes de O.D. 0,4 avant détérioration, et par la stabilité au stockage du matériau brut évaluée en termes du degré de formation du voile et la valeur de O.D. 0,4 après détérioration, aux matériaux de formation d'une image à sec selon la présente invention comprenant une première couche de revêtement contenant un agent oxydant au sel d'argent organique contenant l'un des composés de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole (f1), (f2) et (f6), et une seconde couche de revêtement contenant un agent réducteur contenant, comme liant, un polymère autre que la résine acrylique à forte

résistance au choc . Cependant, ces derniers matériaux étaient supérieurs, sur les mêmes points que ceux mentionnés ci-dessus, aux matériaux de formation d'une image à sec de comparaison comprenant une première couche de revêtement contenant un agent oxydant au sel d'argent organique ne contenant pas de composé de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole et ne contenant pas de composé de comparaison (C1) à (C5) ou n'en contenant qu'un, et une seconde couche de revêtement contenant un agent réducteur contenant, comme liant, une résine acrylique à forte résistance au choc choisie parmi les résines acryliques (AR-a), (AR-b) et (AR-c) ou un polymère d'autre sorte.

Exemples 30 à 35 et exemples de comparaison 36 à 37.

Une suspension homogène de laurate d'argent a été préparée de la même façon que pour la préparation de la suspension de bénenate d'argent des exemples 1 à 4 et exemples de comparaison 1 à 6.

Un matériau de formation d'une image à sec du type déjà photosensible a été préparé sensiblement de la même façon qu'aux exemples 1 à 4 mais en utilisant les formules [K] et [L] indiquées ci-après au lieu des formules [A] et [B] , respectivement.

Formule [K]

25	Suspension de laurate d'argent	1,5 g
	Solution à 1,5% en poids de polyvinyl butyral dans la méthyl éthyl cétone	1,3 g
	Bromure de calcium	12 mg
	Iodure de baryum	8 mg
30	Solution de 10 mg de bromure mercurique dans 3 cc de méthanol	0,15 cc
	1-méthyl-2-pyrrolidone	30 mg
	2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole, composé indiqué au tableau 7 (selon la présente invention)	35 mg
35		

Formule [L]

1,1'-bis(2-hydroxy-3-tert-butyl-5-méthylphényl)pentane	3,5 g
--	-------

Phtalazinone	0,9 g
Méthyl éthyl cétone	83 g
Résine comme liant indiquée au tableau 7	6,3 g

5 Un matériau de formation d'une image à sec de comparaison a été préparé sensiblement de la même façon qu'on l'a décrit ci-dessus mais en omettant l'utilisation du composé de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole.

10 Un morceau de chaque matériau de formation d'une image à sec a été soumis à la même formation d'image qu'aux exemples 1 à 4 et exemples de comparaison 1 à 6.

15 Un autre morceau de chaque matériau de formation d'une image à sec a été soumis au même essai de détérioration accélérée qu'aux exemples 15 à 29 et exemples de comparaison 25 à 35, et a été soumis à la même formation d'image qu'aux exemples 1 à 4 et exemples de comparaison 1 à 6.

Les valeurs de O.D min et O.D._{0,4} du matériau de formation d'une image à sec avant et après détérioration ont été examinées, et sont telles qu'indiquées au tableau 7.

TABLEAU 7

Essai No.	Composé de 2-(2'-hydroxyphényl)- benzotriazole	Résine comme liant	Avant détérioration accélérée			Après détérioration accélérée		
			O.D. min	O.D. 0,4	O.D. min	O.D. 0,4	O.D. min	O.D. 0,4
Exemple 30	(f3)	(AR-d)	0,07	0,21	0,10	0,23		
Exemple 31	(f5)	(AR-d)	0,07	0,20	0,10	0,23		
Exemple 32	(f8)	(AR-d)	0,07	0,21	0,10	0,23		
Exemple 33	(f3)	polyméthyl méthacrylate	0,07	0,26	0,19	0,44		
Exemple 34	(f5)	polyméthyl méthacrylate	0,07	0,26	0,19	0,45		
Exemple 35	(f8)	polyméthyl méthacrylate	0,07	0,25	0,20	0,46		
Exemple de Comparaison 36	rien	(AR-d)	0,07	0,25	0,30	0,55		
Exemple de Comparaison 37	rien	polyméthyl méthacrylate	0,07	0,29	0,48	0,80		

La résine acrylique (AR-d) était un latex polymérique obtenu en soumettant un mélange de 90 parties en poids d'acrylate de n-butyle, de 10 parties en poids de méthacrylate de méthyle et de 0,6 partie en poids de cyanurate de triallyle à une polymérisation en émulsion catalysée au persulfate de potassium dans l'eau à 70°C pendant 2 heures sous une atmosphère d'azote pour préparer un latex (teneur en solides : environ 33%) d'un élastomère acrylique réticulé et en soumettant subséquemment un mélange de 30,3 parties en poids du latex d'élastomère acrylique réticulé, 6 parties en poids d'acrylonitrile, 12 parties en poids de styrène, 12 parties en poids de méthacrylate de méthyle et 0,3 partie en poids de diméthacrylate d'éthylène glycol à une polymérisation en émulsion catalysée au persulfate de potassium à 70°C pendant 2 heures.

Comme cela est apparent par les résultats du tableau 7, les matériaux de formation d'une image à sec selon un mode de réalisation préféré de l'invention, qui comprennent une première couche de revêtement contenant un agent oxydant au sel d'argent organique contenant l'un des composés de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole (f3), (f5) et (f8), et une seconde couche de revêtement contenant un agent réducteur contenant la résine acrylique à forte résistance au choc (AR-d) comme liant, sont supérieurs par la qualité de l'image évaluée en termes de la valeur de O.D._{0,4} avant détérioration et par la stabilité au stockage du matériau brut évaluée en termes du degré de formation de voile et la valeur de O.D._{0,4} après détérioration, aux matériaux de formation d'une image à sec selon la présente invention, comprenant une première couche de revêtement contenant un agent oxydant au sel d'argent organique contenant l'un des composés de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole (f3), (f5) et (f8), et une seconde couche de revêtement contenant un agent réducteur, contenant du polyméthyl méthacrylate comme liant. Cependant, ces derniers matériaux sont supérieurs, par la stabilité au stockage des matériaux bruts évaluée comme décrit ci-dessus, aux

matériaux de formation d'une image à sec de comparaison comprenant une première couche de revêtement contenant un agent oxydant au sel d'argent organique ne contenant pas de composé de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole et une 5 seconde couche de revêtement contenant un agent réducteur contenant, comme liant, la résine acrylique (AR-d) ou du polyméthyl méthacrylate.

Exemples 36 à 41 et exemples de comparaison 38 à 43.

Un matériau de formation d'une image à sec du type 10 à post-activation a été préparé sensiblement de la même façon qu'aux exemples 8 à 10 mais en utilisant les formules [M] et [N] indiquées ci-après au lieu des formules [E] et [F], respectivement.

Formule [M]

15	Suspension de béhenate d'argent	1,5 g
	Solution à 15% en poids de polyvinyl	
	butyral dans la méthyl éthyl cétone	1,3 g
	Solution de 100 mg d'acétate mercurique	
	dans 3 cc d'éthanol	0,15 cc
20	d, d, d, -tribromo-p-bromotoluène	30 mg
	N-Iodosuccinimide	12 mg
	Solution de 100 mg de bromure cobaltique	
	dans 1 cc de méthanol	0,15 cc
	2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole, composé	
25	indiqué au tableau 8 (selon la présente	
	invention)	35 mg
	Quinoline	30 mg

Formule [N]

30	2,2'-méthylènebis(4-méthyl-6-tert-	
	butylphénol)	3,5 g
	Phtalazinone	0,9 g
	Méthyl éthyl cétone	83 g
	Résine comme liant indiquée au tableau 8	6,3 g

35 Un matériau de formation d'une image à sec de comparaison a été préparé sensiblement de la même façon qu'on l'a décrit ci-dessus mais en omettant l'utilisation du composé de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole ou en utilisant

un composé de comparaison indiqué au tableau 8 au lieu du composé de 2-(2'hydroxyphényl)benzotriazole.

Un morceau de chaque matériau de formation d'une image à sec a été soumis à la même formation d'image qu'aux 5 exemples 8 à 10 et exemples de comparaison 11 à 15.

Un autre morceau de chaque matériau de formation d'une image à sec a été soumis au même essai de détérioration accélérée (accélération à la chaleur et à l'humidité) 10 qu'aux exemples 15 à 29 et exemples de comparaison 25 à 35, avec ensuite la même formation d'image qu'aux exemples 8 à 10 et exemples de comparaison 11 à 15.

Afin d'examiner la stabilité à la lumière du matériau brut, un autre morceau de chaque matériau de formation d'une image à sec a été soumis à un essai de détérioration 15 accéléré (accélération à la lumière filtrée) effectué en exposant, à 40°C, et à une humidité relative de 30% pendant 2 heures, le matériau à la lumière émise du fadéomètre FX-1 et filtrée par le filtre VY-45, ne permettant qu'à la lumière à des longueurs d'onde de 450 nm ou plus de passer. Le matériau ainsi détérioré a été soumis 20 à la même formation d'image qu'aux exemples 8 à 10 et exemples de comparaison 11 à 15.

Les valeurs de O.D. min et O.D._{0,4} des matériaux 25 imaginés ont été mesurées, et sont telles qu'indiquées au tableau 8.

TABLEAU 8

Essai No.	Composé de 2'-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazole ou composé de comparaison	Résine comme liant	Avant détérioration accélérée	
			O.D. min	O.D. 0,4
Exemple 36	(f4)	(AR-e)	0,07	0,21
Exemple 37	(f6)	(AR-e)	0,07	0,19
Exemple 38	(f9)	(AR-e)	0,07	0,22
Exemple 39	(f4)	acétate de cellulose	0,07	0,25
Exemple 40	(f6)	acétate de cellulose	0,07	0,25
Exemple 41	(f9)	acétate de cellulose	0,07	0,26
Exemple de comparaison 38	rien	(AR-e)	0,07	0,26
Exemple de comparaison 39	rien	acétate de cellulose	0,07	0,31
Exemple de comparaison 40	(C8)	(AR-e)	0,07	0,30
Exemple de comparaison 41	(C9)	(AR-e)	0,07	0,31
Exemple de comparaison 42	(C10)	(AR-e)	0,07	0,30
Exemple de comparaison 43	(C12)	(AR-e)	0,07	0,29

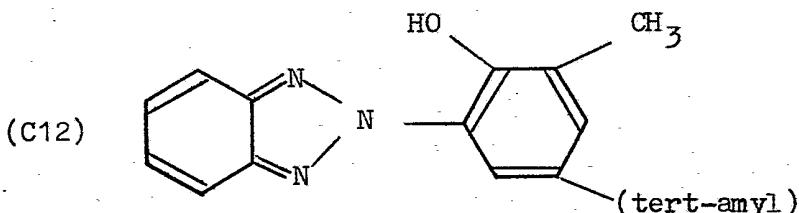
TABLEAU 8 (suite)

Essai No.	Après détérioration accélérée		Lumière filtrée	
	O.D.min	O.D.0,4	O.D.min	O.D.0,4
Exemple 36	0,11	0,22	0,10	0,22
Exemple 37	0,10	0,20	0,09	0,20
Exemple 38	0,12	0,23	0,11	0,23
Exemple 39	0,19	0,44	0,18	0,43
Exemple 40	0,18	0,30	0,17	0,29
Exemple 41	0,20	0,32	0,19	0,31
Exemple de comparaison 38	0,22	0,54	0,19	0,41
Exemple de comparaison 39	0,89	-	0,67	-
Exemple de comparaison 40	0,97	-	1,01	-
Exemple de comparaison 41	1,23	-	1,15	-
Exemple de comparaison 42	0,67	0,97	0,55	0,75
Exemple de comparaison 43	0,43	0,73	0,40	0,61

La résine acrylique (AR-e) était un polymère obtenu en soumettant un mélange de 61,5 parties en poids d'acrylate de n-butyle, de 13,5 parties en poids de styrène et de 0,4 partie en poids de diacrylate de butylène 5 glycol à une polymérisation en émulsion catalysée au persulfate de potassium dans l'eau à 70°C pendant 30 minutes pour préparer un copolymère, en polymérisant à 70°C pendant une heure, 25 parties en poids de méthacrylate de méthyle 10 en présence de ce copolymère afin de préparer un élastomère caoutchouteux et en soumettant subséquemment une dispersion à 4% en poids de cet élastomère caoutchouteux dispersé dans un mélange de monomères composé de 96% en poids de méthacrylate de méthyle et de 4% en poids d'acrylate d'éthyle, 15 à une polymérisation de radicaux libres à 80°C pendant 1 heure.

Le composé de comparaison (C12) utilisé ici est mentionné ci-après.

20



25

Comme cela est apparent par les résultats du tableau 8, les matériaux de formation d'une image à sec selon un mode de réalisation préféré de l'invention, comprenant une première couche de revêtement contenant un agent oxydant au sel d'argent organique contenant l'un des composés de 30 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole (f4), (f6) et (f9), et une seconde couche de revêtement contenant un agent réducteur contenant la résine acrylique à forte résistance au choc (AR-e) comme liant, étaient supérieurs, par la qualité de l'image évaluée en termes de la valeur de O.D._{0,4} avant 35 détérioration et par la stabilité au stockage du matériau brut évaluée en termes du degré de formation de voile et la valeur de O.D._{0,4} après détérioration (soit accélérée).

tion à la chaleur et à l'humidité ou accélération à la lumière filtrée), aux matériaux de formation d'une image à sec selon l'invention, comprenant une première couche de revêtement contenant un agent oxydant au sel d'argent organique contenant l'un des composés de 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazole (f4), (f6) et (f9) et une seconde couche de revêtement contenant un agent réducteur contenant de l'acétate de cellulose comme liant. Cependant, ces derniers matériaux étaient supérieurs, sur les mêmes points que ceux ci-dessus mentionnés, aux matériaux de formation d'une image à sec de comparaison comprenant une première couche de revêtement contenant un agent oxydant au sel d'argent organique ne contenant pas de composé de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole et pas de composé de comparaison (C8), (C9), (C10) et (C12) ou un seul, et une seconde couche de revêtement contenant un agent réducteur contenant, comme liant, la résine acrylique (AR-e) ou de l'acétate de cellulose.

Le fait que les composés de 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazole (f4), (f6) et (f9) soient capables de n'absorber que la lumière ayant des longueurs d'onde de moins de 400 nm peut indiquer que l'amélioration de la stabilité à la lumière du matériau brut que l'on obtient dans la présente invention, ne doit pas être attribuée à la fonction du composé (f) en tant qu'agent absorbant les ultraviolets.

Exemples 42 et 43 et exemples de comparaison 44 à 47.

Un matériau de formation d'une image à sec déjà photosensible a été préparé sensiblement de la même façon qu'aux exemples 1 à 4 mais en utilisant les formules [O] et [P] indiquées ci-après au lieu des formules [A] et [B], respectivement.

Formule [O]

Suspension de bélénate d'argent	1,5 g
35 Solution à 15% en poids de polyvinyl butyral dans la méthyl éthyl cétone	1,3 g
Bromure d'argent	11 mg

Solution de 10 mg d'acétate mercurique	
dans 3 cc de méthanol	0,15 cc
1-méthyl-2-pyrrolidone	30 mg
2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole	
5 composé (fl)	35 mg

Formule [P]

2,4,4'-triméthylpentylbis (2-hydroxy-	
3,5-diméthylphényl)méthane	2,8 g
Phtalazinone	0,9 g
10 Méthyl éthyl cétone	83 g
Résine comme liant indiquée au tableau 9	6,3 g

Un matériau de formation d'une image à sec de comparaison a été préparé sensiblement de la même façon qu'on l'a décrit ci-dessus mais en omettant l'utilisation du composé de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole.

Cinq morceaux de chaque matériau de formation d'une image à sec ont été soumis sensiblement à la même formation d'image qu'aux exemples 1 à 4 et exemples de comparaison 1 à 6 mais en modifiant les températures de développement comme cela est indiqué au tableau 9.

La sensibilité relative et la valeur de O.D._{0,4} des matériaux imagés ont été examinées, et sont telles qu'indiquées au tableau 9, où le matériau standard ayant une sensibilité relative de 100 quand il est développé à 125°C pendant 4 secondes est celui de l'exemple 42.

TABLEAU 2

Essai No.	Composé de 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazole	Résine comme liant	Température de développement °C	
			115°C	115°C
Exemple 42	(f1)	(AR-a)	90	0,26
Exemple 43	(f1)	(AR-d)	89	0,26
Exemple de comparaison 44	rien	(AR-a)	71	0,34
Exemple de comparaison 45	rien	(AR-d)	71	0,34
Exemple de comparaison 46	rien	acétate de cellulose	21	0,41
Exemple de comparaison 47	rien	polyméthacrylate	60	0,41

TABLEAU 9 (suite)

Essai No.	120°C		125°C		130°C		135°C	
	Sensi- bilité relative	O.D.0.4	Sensi- bilité relative	O.D.0.4	Sensi- bilité relative	O.D.0.4	Sensi- bilité relative	O.D.0.4
Exemple 42	90	0,20	100	0,20	150	0,23	250	0,33
Exemple 43	92	0,20	101	0,20	150	0,23	253	0,33
Exemple de comparaison 44	90	0,25	100	0,30	203	0,35	351	0,49
Exemple de comparaison 45	92	0,25	101	0,30	200	0,35	349	0,49
Exemple de comparaison 46	40	0,31	71	0,35	198	0,43	401	0,58
Exemple de comparaison 47	91	0,31	121	0,34	200	0,42	350	0,53

Comme cela est apparent par les résultats du tableau 9, les combinaisons du composé de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole (f1) (selon la présente invention) avec la résine acrylique à forte résistance au choc (AR-a) ou (AR-d) ont donné des matériaux de formation d'une image à sec subissant de plus faibles variations de sensibilité et de valeur de O.D. _{0,4} avec les conditions de développement à la chaleur que les matériaux de formation d'une image à sec de comparaison ne contenant pas de composé de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole.

Exemples 44 et 45 et exemples de comparaison 48 à 51.

Un matériau de formation d'une image à sec du type à post-activation a été préparé sensiblement de la même façon qu'aux exemples 8 à 10 mais en utilisant la formule [Q] indiquée ci-après et la formule [P] utilisée aux exemples 42 et 43 (la résine du liant étant telle qu'indiquée au tableau 10) au lieu des formules [E] et [F], respectivement.

Formule [Q]

Suspension de béhenate d'argent	1,5 g
20 Solution à 15% en poids de polyvinyl butyral dans la méthyl éthyl cétone	1,3 g
Solution de 100 mg d'acétate mercurique dans 3 cc d'éthanol	0,15 cc
N-iodosuccinimide	17 mg
25 Diphénylbromométhane	4 mg
Quinoline	30 mg
d,d,d',d', -tétrabromo-m-xylène	30 mg
2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole	
composé (f6)	35 mg

30 Cinq morceaux de chaque matériau de formation d'une image à sec ont été soumis sensiblement à la même formation d'image qu'aux exemples 15 à 29 et exemples de comparaison 25 à 35 mais en chauffant au préalable le matériau à 100°C pendant 5 secondes et avec des températures de développement variant comme indiqué au tableau 10.

35 La sensibilité relative et la valeur de O.D. _{0,4} des

matériaux imagés ont été examinées, et sont telles qu'indiquées au tableau 10, où le matériau standard ayant une sensibilité relative de 100 lors d'un développement à 125°C pendant 4 secondes est celui de l'exemple 44.

TABLEAU 10

Essai No.	Composé de 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazole	Résine comme liant	Température de développement °C		
			115°C		
		Sensibilité relative	O.D. 0,4	O.D. 0,2	O.D. 0,1
Exemple 44	(f6)	(AR-a)	91	0,26	
Exemple 45	(f6)	(AR-d)	90	0,26	
Exemple de comparaison 48	rien	(AR-a)	71	0,35	
Exemple de comparaison 49	rien	(AR-d)	70	0,35	
Exemple de comparaison 50	rien	acétate de cellulose	20	0,41	
Exemple de comparaison 51	rien	polyméthyl méthacrylate	61	0,40	

TABLEAU 10 (suite)

Essai No.	TEMPERATURES DE DEVELOPPEMENT (°C)		
	120°C	125°C	130°C
	Sensi- bilité relative 0.D.0.4	Sensi- bilité relative 0.D.0.4	Sensi- bilité relative 0.D.0.4
Exemple 44	90	0,20	100
Exemple 45	91	0,20	101
Exemple de comparaison 48	91	0,25	100
Exemple de comparaison 49	92	0,25	101
Exemple de comparaison 50	41	0,31	70
Exemple de comparaison 51	91	0,31	122

Comme cela est apparent par les résultats du tableau 10, les combinaisons de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole (f_u) (selon l'invention) avec la résine à forte résistance au choc (AR-a) ou (AR-d) donnent des matériaux formant une image à sec subissant de plus faibles variations de sensibilité et de valeur de O.D._{0,4} avec les conditions de développement à la chaleur que les matériaux de formation d'une image à sec de comparaison ne contenant pas de composé de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole.

10 Exemples 46 à 51 et exemples de comparaison 49 à 52.

Un matériau de formation d'une image à sec du type à post-activation a été préparé sensiblement de la même façon qu'aux exemples 8 à 10 mais en utilisant les formules [R] et [S] indiquées ci-après au lieu des formules [E] et [F], respectivement.

Formule [R]

Suspension de béhenate d'argent	1,5 g
Solution à 15% en poids de polyvinyl butyral dans la méthyl éthyl cétone	1,3 g
20 Solution de 100 mg d'acétate mercurique dans 3 cc d'éthanol	0,15 cc
Solution de 100 mg de bromure de nickel dans 1 cc de méthanol	0,15 cc
Iode	8 mg
25 Triphényl phosphite	3 mg
1-phényl-2,3-diméthyl-3-pyrazoline-5-one	30 mg
<i>d</i> , <i>d</i> ', <i>d</i> ''-tétrabromo-o-xylène	25 mg
2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole composé indiqué au tableau 11 (selon	
30 la présente invention)	35 mg

Formule [S]

2,2'-méthylènebis(4-éthyl-6-tert-butylphénol)	3,5 g
Phtalazinone	0,9 g
35 Méthyl éthyl cétone	83,0 g
Résine comme liant indiquée au tableau 11	6,3 g

Un morceau de chaque matériau de formation d'une image à sec a été soumis à la même formation d'image qu'aux exemples 8 à 10 et exemples de comparaison 11 à 15.

Afin d'examiner la stabilité de l'image latente, quatre morceaux de chaque matériau de formation d'une image à sec, après avoir été soumis à la même activation à la chaleur et exposition à la lumière qu'aux exemples 8 à 10 et exemples de comparaison 11 à 15, ont été laissés dans une pièce sombre pendant 0,5, 1, 5 et 10 heures, respectivement, et ensuite développés pendant 5 secondes sur une plaque chaude maintenue à 125°C.

La sensibilité relative et la stabilité de l'image latente du matériau de formation d'une image à sec ont été examinées, et sont telles qu'indiquées au tableau 11 où le matériau standard ayant une sensibilité relative de 100 est celui de l'exemple de comparaison 52 et où la stabilité de l'image latente est exprimée comme correspondant à la conservation de la sensibilité quand la résidence du matériau dans la pièce sombre pendant un temps donné est considérée comme un essai de détérioration accélérée.

TABLEAU 11

Essai No.	Composé de 2-(2-hydroxyphényl)- benzotriazole	Résine comme liant	Stabilité de l'image latente (%)			
			0,5 heure	1 heure	5 heures	10 heures
Exemple 46	(f1)	(AR-a)	85	100	100	92
Exemple 47	(f1)	(AR-f)	86	100	100	90
Exemple 48	(f1)	(AR-g)	85	100	100	89
Exemple 49	(f6)	(AR-a)	85	100	100	90
Exemple 50	(f6)	(AR-f)	85	100	100	90
Exemple 51	(f6)	(AR-g)	85	100	100	90
Exemple de comparaison 49	rien	(AR-a)	85	70	61	50
Exemple de comparaison 50	rien	(AR-f)	85	72	62	49
Exemple de comparaison 51	rien	(AR-g)	85	72	60	51
Exemple de comparaison 52	rien	polyméthyl méthacrylate 100	51	35	20	10

La résine acrylique (AR-f) était un mélange de polyméthyl méthacrylate et de 40% en poids, en se basant sur le polyméthyl méthacrylate, de Tufprene A (dénomination commerciale d'un copolymère séquencé de styrène-butadiène fabriqué par Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha, Japon).

La résine acrylique (AR-g) était un mélange de polyméthyl méthacrylate et de 40% en poids, en se basant sur le polyméthyl méthacrylate, d'un copolymère partiellement réticulé ayant l'élasticité du caoutchouc obtenu par la polymérisation en émulsion catalysée au persulfate de potassium, dans l'eau à 60°C pendant 2 heures, d'un mélange de 90% en poids d'acrylate de méthyle et de 10% en poids de diméthacrylate de dipropylène glycol.

Comme cela est apparent par les résultats du tableau 11, les combinaisons du composé de 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazole (f1) ou (f6) (selon l'invention) avec la résine acrylique à forte résistance au choc (AR-a), (AR-f) ou (AR-g) donnent des matériaux de formation d'une image à sec ayant une stabilité supérieure de l'image latente que les matériaux de formation d'une image à sec ne contenant pas de composé de 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazole.

Un matériau de formation d'une image à sec a été préparé sensiblement de la même façon que dans chacun des exemples 46 à 51 et exemples de comparaison 49 à 52, mais en utilisant 3 mg de dibromure de cobalt au lieu de la solution de bromure de nickel dans le méthanol. Pour chaque matériau de formation d'une image à sec, les résultats évalués en termes de sensibilité relative et de stabilité de l'image latente étaient sensiblement les mêmes que ceux obtenus pour le matériau de formation d'une image préparé dans l'exemple ou exemple de comparaison correspondant.

Exemples 52 à 66 et exemples de comparaison 53 à 68.
Un matériau de formation d'une image à sec du type à post-activation a été préparé sensiblement de la même façon qu'aux exemples 8 à 10 mais en utilisant les formules

[T] et [U] indiquées ci-après au lieu des formules [E] et [F] respectivement. La quantité de bénenate d'argent contenue dans la première couche de revêtement était de l'ordre de 4 g/m² de la couche.

5

Formule [T]

Suspension de bénenate d'argent	1,5 g
Solution à 15% en poids de polyvinyl butyral dans la méthyl éthyl cétone	1,3 g
Solution de 100 mg d'iodure mercurique dans 9 cc d'acétone	0,5 cc
Diodure de bis-p-méthoxyphényltellurium	28 mg
Dibromure de bis-p-méthoxyphényltellurium	14 mg
d,d',d''-tétrabromo-o-xylène	30 mg
Quinoline	30 mg
Solution de 10 mg du composé colorant indiqué au tableau 12 dans 10 cc de méthanol	0,1 cc
2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole	
composé indiqué au tableau 12 (selon la présente invention)	35 mg

Formule [U]

Acétate de cellulose	6,3 g
2,6-méthylènebis(2-hydroxy-3-tert-butyl-5-méthylphényl)-4-méthylphénol	3,2 g
Acétone	83,0 g
Phtalazinone	1,2 g

Un matériau de formation d'une image à sec de comparaison a été préparé sensiblement de la même façon qu'on l'a décrit ci-dessus mais en omettant l'utilisation du composé de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole ou en utilisant un composé de comparaison indiqué au tableau 13 au lieu du composé de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole.

Un morceau de chaque matériau de formation d'une image à sec a été chauffé au préalable sur une plaque chaude maintenue à environ 100°C pendant 3 secondes dans

une pièce sombre. Alors, le matériau a été exposé pendant
1 seconde à travers un plateau échelonné à 21 échelons
(fabriqué et vendu par Eastman Kodak Co., Ltd., E.U.A.)
à la lumière émise d'une lampe au tungstène ayant une
5 température de couleur de 3200°K et filtrée à travers un
filtre de couleur jaune Y-50 (dénomination commerciale
d'un filtre de couleur fabriqué et vendu par Tokyo
Shibaura Electric Company Ltd., Japon). Le matériau exposé
a alors été chauffé sur une plaque chaude maintenue à
10 environ 125°C pendant 4 secondes dans une pièce sombre
pour effectuer un développement à la chaleur.

Un autre morceau de chaque matériau de formation d'une
image à sec a été soumis à un essai de détérioration
accélérée (accélération à la chaleur et à l'humidité)
15 effectué en laissant le matériau dans l'obscurité à 45°C
et à une humidité relative de 80% pendant 10 jours.
Le matériau détérioré a été soumis à la même formation
d'image que celle décrite ci-dessus.

Les densités optiques des matériaux imagés respective-
20 ment dérivés des matériaux avant et après essai de dété-
rioration accélérée ont été mesurées. Les résultats évalués
en termes de sensibilité relative, formation du voile
(O.D. min) et conservation de la sensibilité sont indiqués
25 aux tableaux 12 et 13, où les composés colorants (1), (4),
(5), (18) et (28) indiquent les composés colorants de
sensibilisation spectrale ci-dessus mentionnés indiqués
sous ces numéros (de telles indications utilisées jusqu'ici
ayant les mêmes significations), et où le matériau standard
ayant une sensibilité relative de 100 est celui de
30 l'exemple 52.

TABLEAU 12

Essai No.	Composé colorant	Composé de 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazole	avant détérioration accélérée		Après détérioration accélérée	
			sensibilité relative	formation de voile (O.D.min)	conservation de voile sensibilité (%)	Formation de voile (O.D.min)
Exemple 52	(1)	(f1)	100	0,09	77	0,12
Exemple 53	(1)	(f2)	99	0,09	78	0,12
Exemple 54	(1)	(f7)	100	0,09	80	0,12
Exemple 55	(4)	(f1)	401	0,09	69	0,11
Exemple 56	(4)	(f2)	400	0,09	68	0,11
Exemple 57	(4)	(f7)	398	0,09	68	0,11
Exemple 58	(5)	(f1)	82	0,09	59	0,12
Exemple 59	(5)	(f2)	80	0,09	58	0,12
Exemple 60	(5)	(f7)	80	0,09	58	0,12
Exemple 61	(18)	(f1)	30	0,09	95	0,10
Exemple 62	(18)	(f2)	201	0,09	95	0,10
Exemple 63	(18)	(f7)	200	0,09	94	0,10
Exemple 64	(28)	(f1)	252	0,09	61	0,11
Exemple 65	(28)	(f2)	249	0,09	60	0,11
Exemple 66	(28)	(f7)	250	0,09	60	0,11

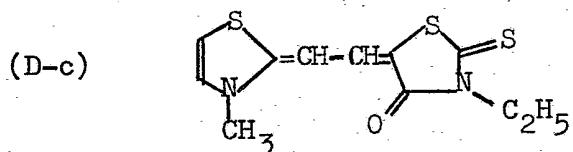
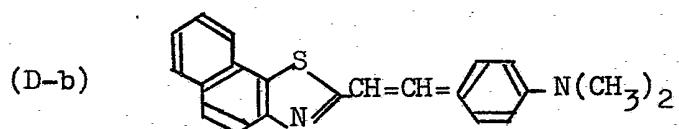
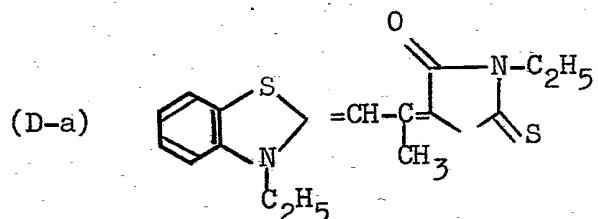
TABLEAU 13

Essai No.	Composé colorant	Composé de 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazole	avant détérioration accélérée		Après détérioration accélérée	
			sensibilité relative	formation de voile (O.D.min)	conservation de sensibilité (%)	Formation de voile (O.D.min)
Exemple de comparaison 53	rien	rien	0	0,08	0	0,21
Exemple de comparaison 54 (D-a)	rien	rien	12	0,51	0	0,65
Exemple de comparaison 55 (D-b)	rien	rien	8	0,32	0	0,64
Exemple de comparaison 56 (D-c)	rien	rien	14	0,64	0	0,65
Exemple de comparaison 57 (D-d)	rien	rien	15	0,52	0	0,81
Exemple de comparaison 58 (D-e)	rien	rien	7	0,21	0	0,83
Exemple de comparaison 59 (1)	rien	rien	100	0,09	35	0,37
Exemple de comparaison 60 (4)	rien	rien	402	0,09	36	0,29
Exemple de comparaison 61 (5)	rien	rien	81	0,09	30	0,38

TABLEAU 13 (suite)

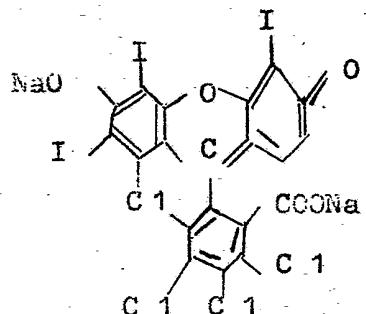
Essai No.	Composé colorant	Composé de 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazole	avant détérioration accélérée		Après détérioration accélérée	
			sensibilité relative	formation de voile (O.D.min)	conservation de sensibilité (%)	Formation de voile (O.D.min)
Exemple de comparaison 62	(18)	rien	30	0,09	45	0,31
Exemple de comparaison 63	(28)	rien	251	0,09	31	0,30
Exemple de comparaison 64	(1)	(C1)	73	0,14	0	0,65
Exemple de comparaison 65	(1)	(C2)	73	0,11	0	0,61
Exemple de comparaison 66	(1)	(C3)	84	0,09	11	0,35
Exemple de comparaison 67	(1)	(C4)	92	0,09	12	0,36
Exemple de comparaison 68	(1)	(C5)	93	0,09	11	0,36

Les composés colorants (D-a) à (D-e) utilisés ici sont mentionnés ci-après :



(D-d) 3-allyl-5-[3-éthyl-(2-naphtoxazolidine)-éthyldène]-1-phényl-2-thiohydantoin

(D-e)



Comme cela est apparent à la lecture des résultats des tableaux 12 et 13, les combinaisons du composé de 2-(2'-hydroxyphényle)benzotriazole (f1), (f2) ou (f7) (selon l'invention), avec le composé colorant (1), (4), 5 (5), (18) ou (28) donnent des matériaux de formation d'une image à sec ayant une plus forte sensibilité spectrale et une plus forte stabilité au stockage du matériau brut (en termes de la formation du voile et de la conservation de sensibilité) que les matériaux de formation d'une image 10 à sec de comparaison ne contenant pas de composé de 2-(2'-hydroxyphényle)benzotriazole et pas de composé de comparaison (C1) à (C5) ou un seul de ceux-ci.

Exemples 67 à 70 et exemples de comparaison 69 à 79.

Un matériau de formation d'une image à sec du type 15 à post-activation a été préparé sensiblement de la même façon qu'aux exemples 8 à 10 mais en utilisant les formules [V] et [W] indiquées ci-après au lieu des formules [E] et [F], respectivement.

Formule [V]

20	Suspension de bélénate d'argent	1,5 g
	Solution à 15% en poids de polyvinyl	
	butyral dans la méthyl éthyl cétone	1,3 g
	Solution de 100 mg d'iodure mercurique	
	dans 9 cc d'acétone	0,5 cc
25	2,2,2-tribromoéthanol	45 mg
	N-iodo succinimide	63 mg
	dibromure de cobalt	3 mg
	1-méthyl-2-pyrrolidone	20 mg
	Solution de 10 mg du composé colorant	
30	indiqué au tableau 14 dans 10 cc de	
	méthanol	0,2 cc
	2-(2'-hydroxyphényle)benzotriazole	35 mg
	composé (f6)	

Formule [W]

35	Acétate de cellulose	6,3 g
	2,4,4'-triméthylpentylbis(2-hydroxy-3,5-diméthylphényle)méthane	2,8 g

Phtalazinone	1,2 g
Acétone	83,0 g

Un matériau de formation d'une image à sec de comparaison a été préparé sensiblement de la même façon qu'on l'a décrit ci-dessus mais en omettant l'utilisation du composé de 2-(2-hydroxyphényl)benzotriazole ou en utilisant un composé de comparaison (C12) à la place de ce composé de 2'-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole.

Un morceau de chaque matériau de formation d'une image à sec a été soumis à la même formation d'image qu'aux exemples 52 à 66 et exemples de comparaison 53 à 68.

Un autre morceau de chaque matériau de formation d'une image à sec a été soumis au même essai de détérioration accélérée (accélération à la chaleur et à l'humidité) qu'aux exemples 52 à 66 et exemples de comparaison 53 à 68, avec ensuite la même formation d'image qu'aux exemples 52 à 66 et exemples de comparaison 53 à 68.

La sensibilité relative, la formation du voile et la conservation de la sensibilité de chaque matériau de formation d'une image à sec ont été examinées de la même façon qu'aux exemples 52 à 66 et exemples de comparaison 53 à 68, et sont telles qu'indiquées au tableau 14 où le matériau standard ayant une sensibilité relative de 100 est celui de l'exemple 67.

Tableau 14

Essai №	Composé colorant	Composé de 2-(2'-Hydroxyphényl)-benzotriazole ou composé de comparaison
Exemple 67	(22)	(f6)
Exemple 68	(23)	(f6)
Exemple 69	(25)	(f6)
Exemple 70	(37)	(f6)
Exemple de comparaison 69	rien	rien
Exemple de comparaison 70	(22)	rien
Exemple de comparaison 71	(23)	rien
Exemple de comparaison 72	(25)	rien
Exemple de comparaison 73	(37)	rien
Exemple de comparaison 74	(22)	(C12)
Exemple de comparaison 75	(23)	(C12)
Exemple de comparaison 76	(25)	(C12)
Exemple de comparaison 77	{37}	{C12}
Exemple de comparaison 78	{D-f}	rien
Exemple de comparaison 79	{D-g}	rien

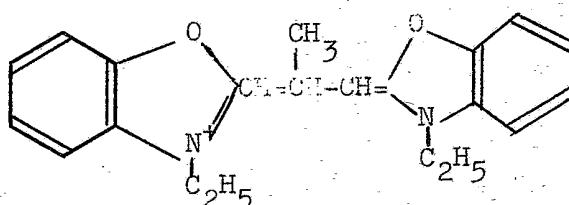
Tableau 14 (suite)

<u>Essai N°</u>	<u>Sensibilité relative</u>	<u>Avant détérioration accélérée</u>		<u>Après détérioration accélérée</u>	
		<u>formation de voile (O.D. min)</u>	<u>Conservation de sensibilité(%)</u>	<u>Formation de voile (Q.D. min)</u>	<u>de voile (Q.D. min)</u>
Exemple 67	100	0,09	57	0,15	0,15
Exemple 68	65	0,09	62	0,15	0,15
Exemple 69	123	0,09	71	0,12	0,13
Exemple 70	132	0,09	52	0,13	0,13
Exemple de comparaison 69	0	0,08	0	0,27	0,27
Exemple de comparaison 70	100	0,09	10	0,61	0,61
Exemple de comparaison 71	67	0,09	6	0,30	0,30
Exemple de comparaison 72	122	0,09	13	0,38	0,38
Exemple de comparaison 73	129	0,09	5	0,26	0,26
Exemple de comparaison 74	71	0,09	0	0,31	0,31
Exemple de comparaison 75	47	0,09	0	0,31	0,31
Exemple de comparaison 76	81	0,09	0	0,30	0,30
Exemple de comparaison 77	92	0,09	0	0,31	0,31
Exemple de comparaison 78	0	0,35	0	0,43	0,43
Exemple de comparaison 79	27	0,35	0	0,38	0,38

Les composés colorants (D-f) et (D-g) utilisés ici sont mentionnés ci-après :

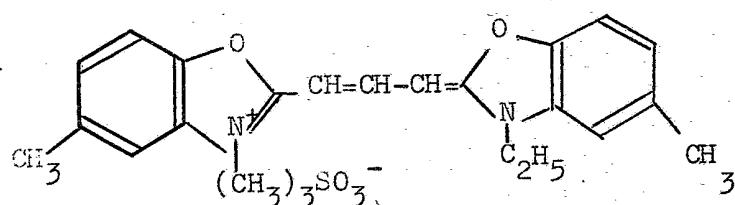
5

(D-f)



10

(d-g)



15

Comme cela est apparent par les résultats du tableau 14, les combinaisons du composé de 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazole (f6) (selon la présente invention) avec le composé colorant (22), (23), (25) ou (27) donnent des matériaux de formation d'une image à sec ayant une sensibilité spectrale et une stabilité au stockage du matériau brut (en termes de la formation du voile et de la conservation de la sensibilité) plus fortes que les matériaux de formation d'une image à sec de comparaison ne contenant pas de composé de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole ni composé de comparaison (C12).

20

25

Exemples 71 à 78 et exemples de comparaison 69 à 79.

A 20 g d'un solvant mélangé de toluène et de méthyl éthyl cétone (rapport pondéral de mélange = 1:2), on a ajouté 3,5 g de stéarate d'argent, et le mélange a été broyé à la bille pendant environ 18 heures pour obtenir une suspension homogène de stéarate d'argent.

Un matériau de formation d'une image à sec du type à post-activation a été préparé sensiblement de la même façon qu'aux exemples 8 à 10 mais en utilisant les formules [X] et [Y] indiquées ci-après au lieu des formules [E] et [F], respectivement.

Formule [X]

	Suspension de stéarate d'argent	1,5 g
	Solution à 15% en poids de polyvinyl butyral dans la méthyl éthyl cétone	1,3 g
5	Iode	8 mg
	Triphényl phosphite	4 mg
	Dibromure de nickel	4 mg
	Solution de 100 mg d'acétate mercurique dans 3 cc de méthanol	0,15 cc
10	$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tétrabromo-m-xylène	30 mg
	Solution de 10 mg du composé colorant indiqué au tableau 15 dans 10 cc de méthanol	0,2 cc
	2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole	
15	composé indiqué au tableau 15 (selon la présente invention)	35 mg
	1-phényl-2,3-diméthyl-3-pyrazoline-5-one	30 mg

Formule [Y]

20	Polyméthyl méthacrylate	6,3 g
	2,2'-méthylènebis(4-éthyl-6-tert-butylphénol)	3,5 g
	Phtalazinone	1,2 g
25	Méthyl éthyl cétone	83,0 g

Un matériau de formation d'une image à sec de comparaison a été préparé sensiblement de la même façon qu'on l'a décrit ci-dessus mais en omettant l'utilisation du composé de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole ou en utilisant le composé de comparaison indiqué au tableau 15 au lieu du composé de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole.

Un morceau de chaque matériau de formation d'une image à sec a été soumis sensiblement à la même formation d'image qu'aux exemples 52 à 66 et exemples de comparaison 53 à 68 mais en effectuant l'exposition à la lumière pendant 8 secondes en utilisant une lumière à une longueur d'onde de 480 nm émise par un monochromateur.

Un autre morceau de chaque matériau de formation d'une image à sec a été soumis au même essai de détérioration accélérée (accélération à la chaleur et à l'humidité) qu'aux exemples 52 à 66 et exemples de comparaison 53 à 5 68, avec ensuite la même formation d'image que celle décrite ci-dessus.

Afin d'examiner la stabilité à la lumière du matériau brut, un autre morceau de chaque matériau de formation d'image a été soumis à un essai de détérioration accélérée 10 (accélération à la lumière filtrée) effectué en exposant, à 40°C pendant 2 heures, le matériau à la lumière émise d'un fadéomètre FX-1 et filtrée par un filtre VY-45 (dénomination commerciale d'un filtre de couleur fabriqué et vendu par Tokyo Shibaura Electric Company Ltd., Japon), 15 ne permettant qu'à la lumière à des longueurs d'onde de 450 nm ou plus de passer. Le matériau ainsi détérioré a été soumis à la même formation d'image que ci-dessus.

La sensibilité relative, la formation du voile et la conservation de la sensibilité de chaque matériau de 20 formation d'une image à sec ont été examinées, et sont telles qu'indiquées au tableau 15 où le matériau standard ayant une sensibilité relative de 100 est celui de l'exemple 71.

Tableau 15

<u>Essai N°</u>	<u>Composé colorant</u>	<u>Composé de 2-(2'-Hydroxyphényl)-benzotriazole ou composé de comparaison</u>
Exemple 71	(38)	(35)
Exemple 72	(39)	(35)
Exemple 73	(40)	(35)
Exemple 74	(43)	(35)
Exemple 75	(38)	(39)
Exemple 76	(39)	(39)
Exemple 77	(40)	(39)
Exemple 78	(43)	(39)
Exemple de comparaison 69	rien	rien
Exemple de comparaison 70	(38)	rien
Exemple de comparaison 71	(39)	rien
Exemple de comparaison 72	(40)	rien
Exemple de comparaison 73	(43)	rien
Exemple de comparaison 74	(D-h)	rien
Exemple de comparaison 75	(D-1)	rien
Exemple de comparaison 76	(D-J)	rien
Exemple de comparaison 77	(38)	{C8}
Exemple de comparaison 78	{59}	{C9}
Exemple de comparaison 79	{43}	{C13}

Tableau 15 (suite)

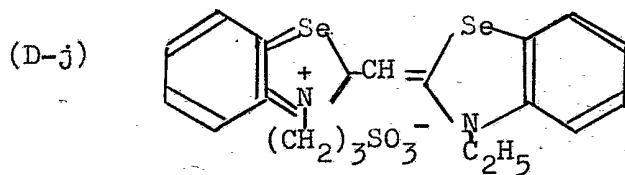
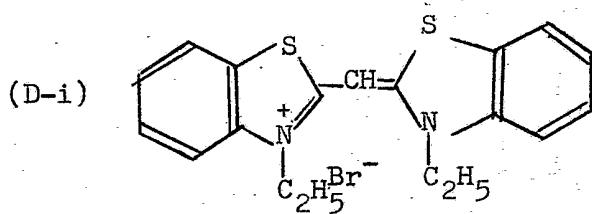
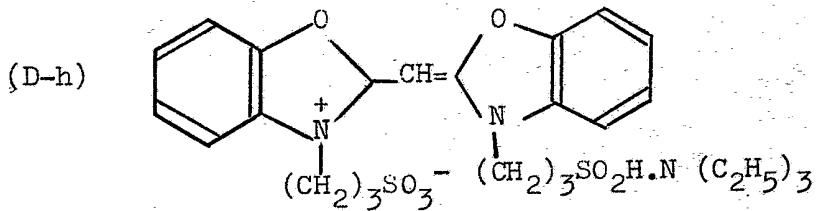
<u>Essai N°</u>	<u>Avant détérioration accélérée</u>		<u>Après détérioration accélérée</u>		<u>Lumière filtrée</u>
	<u>Sensibilité relative</u>	<u>formation de voile (Q.D. min)</u>	<u>Chaleur et humidité</u>	<u>Conservation formation de sensibilité (%)</u>	
Exemple 71	100	0,09	71	0,12	62
Exemple 72	201	0,09	62	0,12	55
Exemple 73	200	0,09	75	0,11	70
Exemple 74	176	0,09	57	0,11	52
Exemple 75	102	0,09	71	0,12	61
Exemple 76	203	0,09	62	0,12	54
Exemple 77	200	0,09	75	0,11	70
Exemple 78	176	0,09	58	0,12	52
Exemple de comparaison 69	0	0,08	0	0,25	0
Exemple de comparaison 70	102	0,09	35	0,30	28
Exemple de comparaison 71	201	0,09	30	0,34	20
Exemple de comparaison 72	200	0,09	40	0,30	40
Exemple de comparaison 73	174	0,09	31	0,35	25
Exemple de comparaison 74	0	0,08	0	0,30	0
Exemple de comparaison 75	0	0,09	0	0,29	0

109

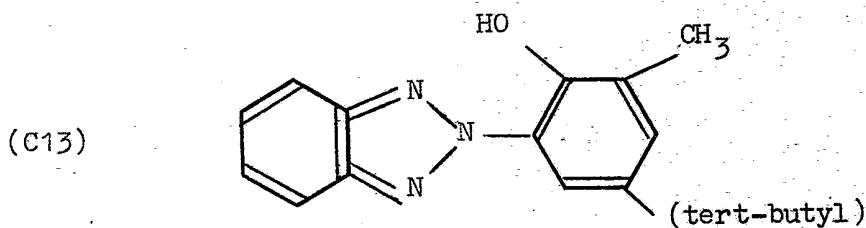
Tableau 15 (suite 2)

<u>Essai N°</u>	<u>Avant détérioration accélérée</u>			<u>Après détérioration accélérée</u>		
	<u>Sensibilité relative</u>	<u>formation de voile(O.D. min)</u>	<u>Chaleur et humidité</u>	<u>Conservation formation de voile (O.D. min)</u>	<u>Conservation de sensibilité (%)</u>	<u>Lumière filtrée formation de voile (O.D. min)</u>
Exemple de comparaison 76	29	0,09	0	0,22	21	0,23
Exemple de comparaison 77	80	0,09	0	1,19	0	0,73
Exemple de comparaison 78	69	0,09	0	1,02	0	0,62
Exemple de comparaison 79	92	0,09	35	0,48	30	0,16

Les composés colorants (D-h), (D-i) et (D-j) utilisés ici sont mentionnés ci-après :



Le composé de comparaison (C13) utilisé ici est mentionné ci-après :



Comme cela est apparent par les résultats du tableau 15, les combinaisons du composé de 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazole (f3) ou (f9) (selon l'invention), avec le composé colorant (38), (39), (40) ou (43) donnent des matériaux de formation d'une image à sec ayant une plus forte stabilité à la lumière ou au stockage du matériau brut (en termes de la formation du voile et de la conservation de la sensibilité) que des matériaux de formation d'une image à sec de comparaison ne contenant pas de composé de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole et aucun ou l'un des composés de comparaison (C8), (C9) et (C13).

Le fait que les composés de 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazole (f3) et (f9) ainsi que les composés de comparaison (C8), (C9) et (C13) soient incapables d'absorber la lumière ayant des longueurs d'onde de 450 nm ou plus peut indiquer que l'amélioration de la stabilité à la lumière du matériau brut que l'on obtient dans la présente invention ne peut être attribuée à la fonction du composant (f) comme agent absorbant les ultraviolets.

Exemples 79 à 87 et exemples de comparaison 80 à 92

Un matériau de formation d'une image à sec du type à post-activation a été préparé sensiblement de la même façon qu'aux exemples 8 à 10 mais en utilisant la 5 formule [Z] indiquée ci-après et la formule [Y] utilisée aux exemples 71 à 78 au lieu des formules [E] et [F], respectivement.

Formule [Z]

	Suspension de bénenate d'argent	1,5 g
10	Solution à 15% en poids de polyvinyl butyral dans la méthyl éthyl cétone	1,3 g
	Iode	8 mg
	Triphényl phosphite	4 mg
	Diphénylbromométhane	4 mg
15	Solution de 100 mg d'acétate mercurique dans 3 cc de méthanol	0,15 cc
	d, d, d', k' -Tétrabromo-o-xylène	30 mg
	Solution de 10 mg du composé colorant indiqué au tableau 16 dans 10 cc de	
20	méthanol	0,2 cc
	2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole	
	composé indiqué au tableau 16	
	(selon la présente invention)	35 mg
	1-phényl-2,3-diméthyl-3-pyrazoline-5-	
25	one	30 mg

Un matériau de formation d'une image à sec de comparaison a été préparé sensiblement de la même façon qu'on l'a décrit ci-dessus mais en omettant l'utilisation 30 du composé 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole.

La sensibilité relative, la formation du voile et la conservation de la sensibilité de chaque matériau de formation d'une image à sec ont été examinées de la même façon qu'aux exemples 71 à 78 et exemples de comparaison 69 à 79 sauf que la formation de l'image a été effectuée 35 sensiblement de la même façon qu'aux exemples 52 à 66 et exemples de comparaison 53 à 68, et se révèlèrent être

telles qu'au tableau 16, où le matériau standard ayant une sensibilité relative de 100 est celui de l'exemple 79.

Tableau 16

<u>Essai N°</u>	<u>Composé colorant</u>	<u>Composé de 2-(2'-Hydroxyphényl)-benzotriazole ou composé de comparaison</u>	<u>Avant déterioration accélérée</u>	<u>sensibilité relative</u>	<u>formation de voile(O.D.min)</u>
Exemple 79		{f1}	100		0,09
Exemple 80		{f3}	201		0,09
Exemple 81		{f1}	280		0,09
Exemple 82		{f1}	300		0,09
Exemple 83		{f5}	82		0,10
Exemple 84		{f6}	80		0,10
Exemple 85		{f8}	80		0,10
Exemple 86		{f10}	251		0,09
Exemple 87		{f11}	202		0,09
Exemple de comparaison 80	rien	rien	0		0,08
Exemple de comparaison 81	(2)	rien	102		0,09
Exemple de comparaison 82	(3)	rien	203		0,09
Exemple de comparaison 83	(7)	rien	280		0,09
Exemple de comparaison 84	(8)	rien	300		0,09
Exemple de comparaison 85	(13)	rien	72		0,32
Exemple de comparaison 86	(20)	rien	70		0,30
Exemple de comparaison 87	(21)	rien	71		0,30
Exemple de comparaison 88	(29)	rien	253		0,09

Tableau 16 (suite 1)

<u>Essai N°</u>	<u>Composé colorant</u>	<u>Composé de 2-(2'-Hydroxyphényl)-benzotriazole ou composé de comparaison</u>	<u>Avant détérioration accélérée</u>	<u>sensibilité relative</u>	<u>formation de voile (O.D. min)</u>
Exemple de comparaison 89	(48)	rien	201	0,09	
Exemple de comparaison 90	(D-k)	rien	53	0,22	
Exemple de comparaison 91	(D-l)	rien	0	0,32	
Exemple de comparaison 92	(D-m)	rien	0	0,31	

Essai N°

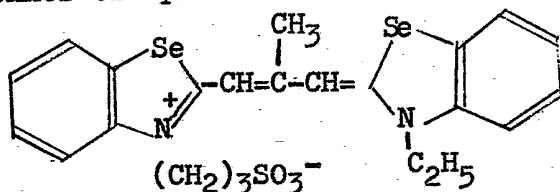
Tableau 16(suite 2)
Après détérioration accélérée

<u>Chaleur et humidité</u>	<u>Lumière filtrée</u>
<u>Conservation de sensibilité (%)</u>	<u>formation de voile (O.D.min)</u>
<u>Conservation de sensibilité (%)</u>	<u>formation de voile (O.D.min)</u>
Exemple 79	75
Exemple 80	96
Exemple 81	90
Exemple 82	98
Exemple 83	60
Exemple 84	59
Exemple 85	58
Exemple 86	60
Exemple 87	96
Exemple de comparaison 80	0
Exemple de comparaison 81	40
Exemple de comparaison 82	43
Exemple de comparaison 83	41
Exemple de comparaison 84	45
Exemple de comparaison 85	29
Exemple de comparaison 86	30
Exemple de comparaison 87	31
Exemple de comparaison 88	43
Exemple de comparaison 89	45
Exemple de comparaison 90	12
Exemple de comparaison 91	0
Exemple de comparaison 92	0

Les composés colorants (D-k), (D-l) et (D-m) utilisés ici sont mentionnés ci-après.

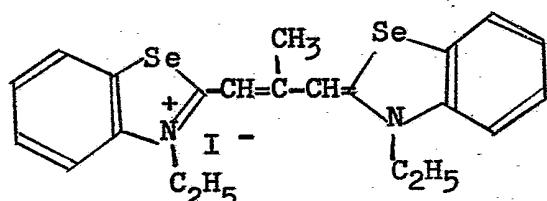
(D-k)

5



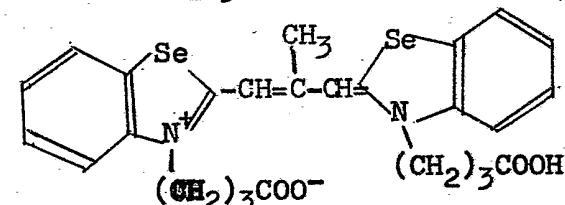
(D-l)

10



15

(D-m)



20

Comme cela est apparent à la lecture des résultats du Tableau 16, les combinaisons du composé de 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazole (f1), (f3), (f5), (f6), (f8), (f10) ou (f11) (selon la présente invention) avec le composé colorant (2), (3), (7), (8), (13), (20), (21), (29), ou (48) donnent des matériaux de formation d'une image à sec ayant une plus forte stabilité à la lumière ou au stockage du matériau brut (en évaluant en termes de formation de voile et de conservation de la sensibilité) que les matériaux de formation d'une image à sec de comparaison ne contenant pas de composé de 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazole.

Un morceau de chacun des matériaux de formation d'une image à sec préparés aux exemples 79 et 80, et 83 à 87 et à l'exemple de comparaison 82 a été activé à la chaleur sur une plaque chaude maintenue à environ 100°C dans l'obscurité pendant 3 secondes, et ensuite a été placé dans une caméra pour prises de vue immobile de 35 mm, en prenant

une photographie d'un diagramme d'essai de résolution NBS de 100 lignes/mm (NBS : Bureau National des Normes). Le matériau a alors été développé à la chaleur sur une plaque chaude maintenue à environ 125°C pendant 4 secondes.

5 La densité optique minimum (O.D. min) entre les lignes photographiées a été mesurée en utilisant un microdensitomètre Sakura PDM-5 (dénomination commerciale d'un microdensitomètre fabriqué par Konishiroku Photo Ind. Co. Ltd., JAPON). En général, le fait que la valeur de O.D. min d'un matériau de formation d'une image soit plus faible prouve que le matériau est moins sujet aux influences dûes à l'eau ou de l'irradiation, ce qui conduit à une image de bonne qualité.

Les résultats sont indiqués au tableau 17.

15

TABLEAU 17

	<u>Exemple No.</u>	<u>O.D. min entre les lignes (100 lignes/mm)</u>
	Exemple 79	0,26
	Exemple 80	0,26
20	Exemple 83	0,27
	Exemple 84	0,24
	Exemple 85	0,24
	Exemple 86	0,25
	Exemple 87	0,25
25	Exemple de comparaison 82	0,58

Comme cela est apparent par les résultats du tableau 17, les combinaisons du composé de 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazole (f1), (f3), (f5), (f6), (f8), (f10) ou (f11) (selon l'invention) avec le composé colorant (2), (3), (13), (20), (21), (29) ou (48) donnent des matériaux de formation d'une image à sec moins sujets aux influences du halo et de l'irradiation, produisant des images de haute qualité avec une forte résolution et une faible valeur de O.D. min même dans des zones étroites entre des lignes imagées.

Exemples 88 à 97 et exemples de comparaison 93 à 102

Un matériau de formation d'une image à sec du type à

post-activation a été préparé sensiblement de la même façon qu'aux exemples 8 à 10 mais en utilisant les formules [α] et [β] indiquées ci-après au lieu des formules [E] et [F], respectivement.

5

Formule [α]

Suspension de bénenate d'argent	1,5 g
Solution à 15% en poids de polyvinyl butyral dans la méthyl éthyl cétone	1,3 g
Solution de 100 mg d'acétate mercurique dans 3 cc de méthanol	0,15 cc
Iode	8 mg
Triphényl phosphite	4 mg
Diphénylbromométhane	4 mg
1-phényl-2,3-diméthyl-3-pyrazoline-5-one	30 mg
α , α' , α'' , α''' -Tétrabromo-o-xylène	35 mg
Solution de 10 mg du composé colorant indiqué au tableau 18 dans 10 cc de méthanol	0,1 cc
2-(2-hydroxyphényl)benzotriazole	
composé indiqué au tableau 18 (selon la présente invention)	35 mg

Formule [β]

Résine acrylique (AR-a)	6,3 g
2,2'-Méthylènebis(4-éthyl-6-tert-butylphénol)	3,5 g
Phtalazinone	1,2 g
Méthyl éthyl cétone	83,0 g

30

Un matériau de formation d'une image à sec de comparaison a été préparé sensiblement de la même façon qu'on l'a décrit ci-dessus mais en omettant l'utilisation du composé de 2-(2-hydroxyphényl)benzotriazole ou en utilisant un composé de comparaison tel qu'indiqué au tableau 18 à la place du composé de 2-(2-hydroxyphényl)-benzotriazole).

Pour chaque matériau de formation d'une image à

sec, la valeur de O.D. min entre les lignes photographiées a été mesurée de la même façon qu'on l'a décrit aux exemples 79 à 87 et exemples de comparaison 80 à 92. Les résultats sont indiqués au tableau 18.

Tableau 18

<u>Essai N°</u>	<u>Composé colorant</u>	<u>Composé de 2-(2-hydroxyphényl)-benzotriazole ou composé de comparaison</u>	<u>O.D. min entre les lignes (100lignes/mm)</u>
Exemple 88	(1)	(f3)	0,25
Exemple 89	(3)	(f4)	0,24
Exemple 90	(4)	(f5)	0,26
Exemple 91	(8)	(f1)	0,24
Exemple 92	(10)	(f2)	0,25
Exemple 93	(25)	(f4)	0,26
Exemple 94	(28)	(f5)	0,26
Exemple 95	(29)	(f8)	0,27
Exemple 96	(40)	(f9)	0,27
Exemple 97	(43)	(f1)	0,27
Exemple de comparaison 93	(1)	rien	0,57
Exemple de comparaison 94	(4)	rien	0,62
Exemple de comparaison 95	(10)	rien	0,60
Exemple de comparaison 96	(25)	rien	0,57
Exemple de comparaison 97 (29)		rien	0,60
Exemple de comparaison 98	(1)	(C2)	0,62
Exemple de comparaison 99	(4)	(C3)	0,60
Exemple de comparaison 100	(10)	(C8)	0,58
Exemple de comparaison 101	(25)	(C9)	0,56
Exemple de comparaison 102	rien	rien	0,18

Comme cela est apparent par les résultats du tableau 18, les combinaisons du composé de 2-(2-hydroxyphényl)-benzotriazole (f1), (f2), (f3), (f4), (f5), (f8) ou (f9) avec le composé colorant (1), (3), (4), (8), (10), (25), (28), (29), (40) ou (43) donnent des matériaux de formation d'une image à sec moins sujets aux influences du halo et de l'irradiation, produisant des images de haute qualité avec une forte résolution et une faible valeur de O.D. min, même dans des zones étroites entre des lignes imagées.

Exemple 98

Un matériau de formation d'une image à sec du type à post-activation a été préparé sensiblement de la même façon qu'à l'exemple 79 mais en utilisant 5 mg d'acétyl-acétonate de palladium (II) et 5 mg d'acétylacétonate de cobalt (III) au lieu de la solution dans le méthanol d'acétate mercurique et que l'on a utilisé 20 mg d'iode au lieu de 8 mg. Les résultats évalués par rapport à la stabilité du matériau brut de la même façon qu'à l'exemple 79 étaient sensiblement les mêmes que ceux obtenus à l'exemple 79.

Les résistances au choc Izod (avec entaille) des résines acryliques à forte résistance au choc utilisées ici ont été examinées selon la norme américaine ASTM D 256 et sont telles qu'indiquées au tableau 19.

TABLEAU 19

<u>Résine acrylique à forte résistance au choc</u>	<u>Résistance au choc Izod entaille(J/cm)</u>
Résine acrylique (AR-a)	0,497
Résine acrylique (AR-b)	0,507
Résine acrylique (AR-c)	0,374
Résine acrylique (AR-d)	0,465
Résine acrylique (AR-e)	0,278
Résine acrylique (AR-f)	0,224
Résine acrylique (AR-g)	0,828

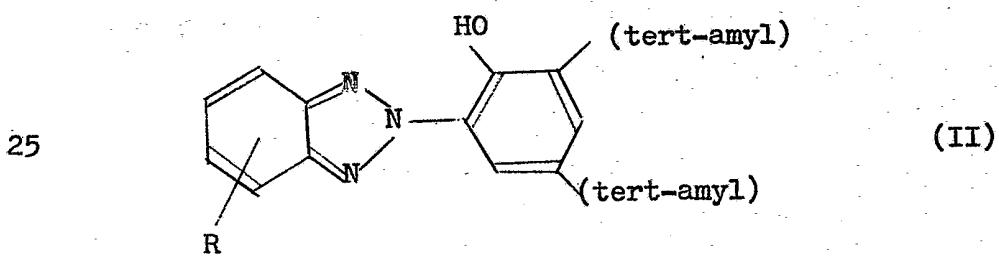
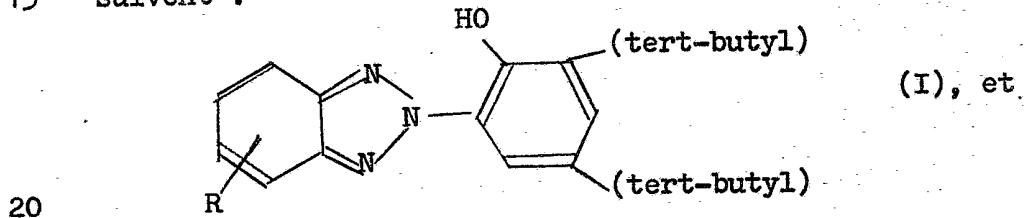
La résistance au choc Izod (avec entaille) du polyméthyl méthacrylate utilisé ici est de 0, 166

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons si celles-ci sont exécutées suivant son esprit et mises en œuvre dans le cadre de la protection comme revendiquée.

REVENDEICATIONS

1. Matériau de formation d'une image à sec, caractérisé en ce qu'il comprend, en une ou plusieurs couches sur un support :

- (a) un agent oxydant au sel d'argent organique non photosensible,
- 5 (b) un agent réducteur des ions argent
- (c) un composant d'halogénure d'argent ou un composant formant un halogénure d'argent pouvant former un composant d'halogénure d'argent par sa réaction avec ledit composant
- 10 (a),
- (d) un agent de virage,
- (e) un liant lipophile, et
- (f) au moins un élément choisi dans le groupe consistant en composés représentés par les formules qui suivent :



- 30 où R indique un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 8 atomes de carbone, un groupe alcoxyle à chaîne droite ou ramifiée de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe phényle ou un atome d'halogène choisi parmi Cl, Br et I ;

le composant (f) étant incorporé dans une couche contenant le composant (a).

2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans les formules (I) et (II) précitées, R est un atome d'hydrogène.

3. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le composé (f) comprend au moins un composé de formule (I).

4. Matériau selon l'une quelconque des revendications 10 précédentes, caractérisé en ce que la quantité du composé (f) précité est comprise entre 1×10^{-2} et 6×10^{-1} mole par mole du composant (a).

5. Matériau selon l'une quelconque des revendications 15 précédentes, caractérisé en ce que le composant (b) précité est contenu dans une couche formée sur la couche contenant les composants (a), (c), (e) et (f) et en ce que ledit composant (e) contenu dans la couche contenant ledit composant (b) est formé d'une résine acrylique à forte résistance au choc ayant une résistance au choc Izod 20 (avec entaille) d'au moins 0,213 J/cm en mesurant selon la norme américaine ASTM D 256.

6. Matériau selon la revendication 5, caractérisé en ce que la résine acrylique à forte résistance au choc précitée est un mélange d'au moins un polymère acrylique 25 thermoplastique rigide et d'au moins un polymère ayant l'élasticité du caoutchouc, ou au moins un copolymère comprenant des unités d'un monomère acrylique donnant la rigidité et des unités d'un monomère donnant l'élasticité du caoutchouc ou une combinaison avec au moins un polymère 30 acrylique thermoplastique rigide et/ou au moins un polymère ayant l'élasticité du caoutchouc.

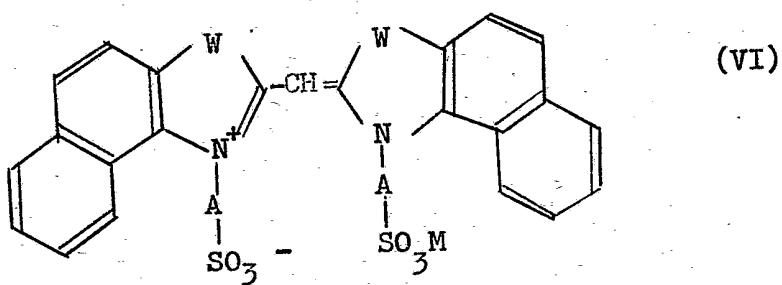
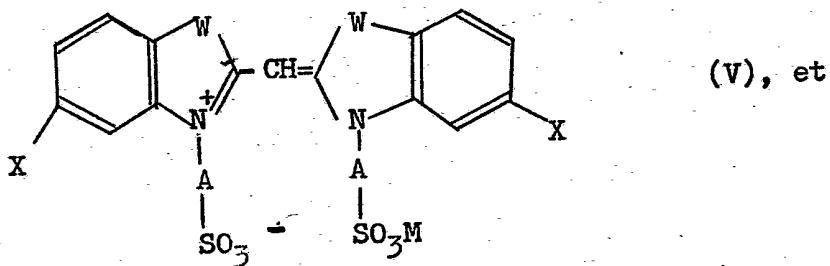
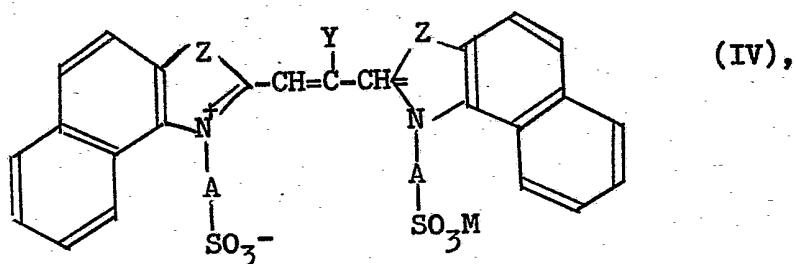
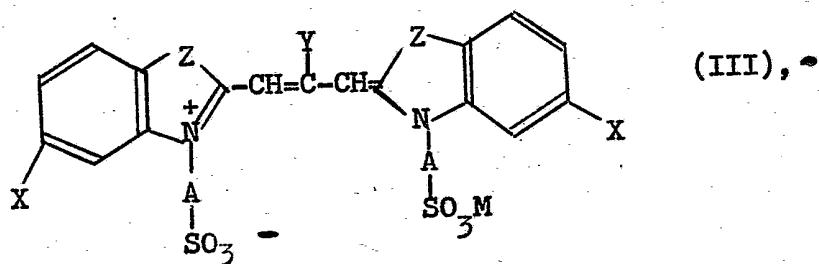
7. Matériau selon la revendication 6, caractérisé en ce que le copolymère précité comprend des unités d'un monomère donnant la rigidité d'au moins un élément choisi 35 dans le groupe consistant en alkyl de 1 à 4 atomes de carbone, cyclohexyl, aryl de 6 à 10 atomes de carbone, benzyl ou tétrahydrofuranyl esters non substitués ou

substitués de l'acide méthacrylique et 0,5 à 300% en poids, en se basant sur les unités du monomère donnant la rigidité, d'unités d'un monomère donnant l'élasticité du caoutchouc d'au moins un élément choisi parmi les alkyl esters de 1 à 22 atomes de carbone non substitués ou substitués de l'acide acrylique et les alkyl esters de 7 à 22 atomes de carbone non substitués ou substitués de l'acide méthacrylique.

8. Matériau selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que la résine acrylique à forte résistance au choc précitée est préparée en polymérisant au moins un élément choisi parmi un alkyl de 1 à 4 atomes de carbone, cyclohexyl, aryl de 6 à 10 atomes de carbone, benzyl ou tétrahydrofuranyl ester non substitué ou substitué de l'acide méthacrylique en présence d'au moins un polymère ayant l'élasticité du caoutchouc et/ou au moins un copolymère comprenant des unités d'un monomère donnant la rigidité d'au moins un élément choisi parmi des alkyl de 1 à 4 atomes de carbone, cyclohexyl, aryl de 6 à 10 atomes de carbone, benzyl ou tétrahydrofuranyl esters non substitués ou substitués de l'acide méthacrylique et des unités d'un monomère donnant l'élasticité du caoutchouc d'au moins un élément choisi parmi les alkyl esters de 7 à 22 atomes de carbone non substitués ou substitués de l'acide acrylique et les alkyl esters de 7 à 22 atomes de carbone non substitués ou substitués de l'acide méthacrylique.

9. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, du type à post-activation pouvant être activé à la chaleur, caractérisé en ce que le composant (a) précité est un sel d'argent d'un acide gras à chaîne longue ayant 16 atomes de carbone ou plus et le composant (c) précité est un composant d'halogénure d'argent comprenant de l'iodure d'argent ou un composant formant un halogénure d'argent pouvant former un composant d'halogénure d'argent comprenant l'iodure d'argent, et en ce qu'il comprend de plus (g) un agent oxydant de l'argent libre, (h) un agent

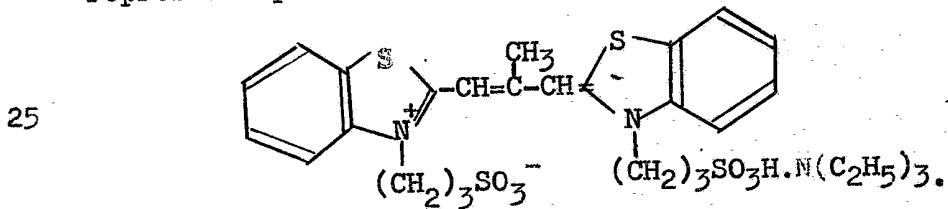
halogéno-oxydant photoréactif et, dans la couche
contenant les composants (a), (c), (e) et (f), (i)
un colorant de sensibilisation spectrale consistant en
au moins un élément choisi dans le groupe consistant en
5 composés représentés par les formules qui suivent :



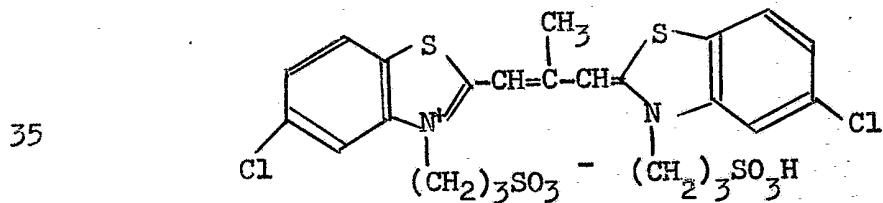
où chaque X indique indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, un atome de chlore, un groupe phényle, un groupe méthoxy ou un groupe acétamido, Y indique un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou un groupe éthyle, 5 chaque Z indique indépendamment un atome de sélénium, un atome de soufre ou un atome d'oxygène, chaque W indique indépendamment un atome de sélénium ou un atome de soufre, chaque A indique indépendamment un groupe alcocylène à chaîne droite ou ramifiée de 2 à 4 atomes de carbone, 10 M indique un atome d'hydrogène, un groupe triéthylammonium, un groupe pyridinium ou un atome de sodium.

10. Matériau selon la revendication 9, caractérisé en ce que dans les formules (III), (IV), (V) et (VI) précitées, chaque X est indépendamment un atome d'hydrogène ou un atome de chlore, Y est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, chaque Z est indépendamment un atome de sélénium ou un atome de soufre, A est un groupe propylène à chaîne droite et M est un atome d'hydrogène ou un groupe triéthylammonium.

20. 11. Matériau selon la revendication 9, caractérisé en ce que le composant (i) précité comprend un composé représenté par la formule qui suit :

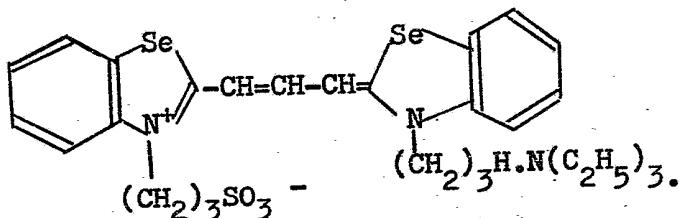


30. 12. Matériau selon la revendication 9, caractérisé en ce que le composant (i) précité comprend un composé représenté par la formule qui suit :



13. Matériau selon la revendication 9, caractérisé en ce que le composant (i) précité comprend un composé représenté par la formule qui suit :

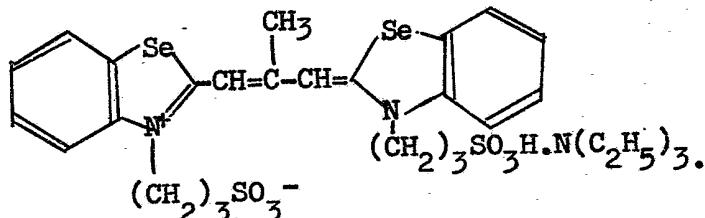
5



10

14. Matériau selon la revendication 9, caractérisé en ce que le composant (i) précité comprend un composé représenté par la formule qui suit :

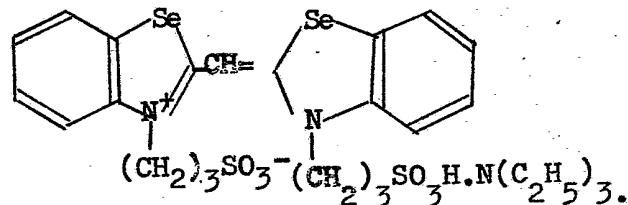
15



20

15. Matériau selon la revendication 9, caractérisé en ce que le composé (i) précité comprend un composé représenté par la formule qui suit :

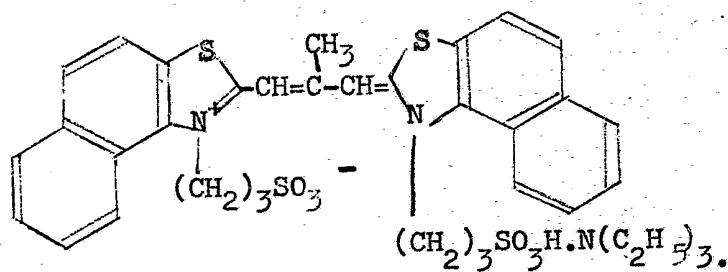
25



30

16. Matériau selon la revendication 9, caractérisé en ce que le composé (i) précité comprend un composé représenté par la formule qui suit :

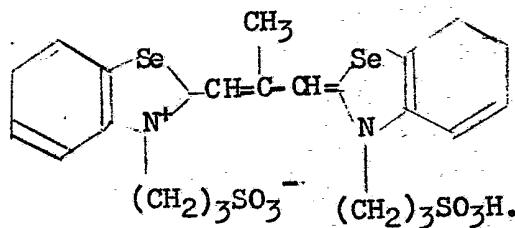
131



5

17. Matériau selon la revendication 9, caractérisé
en ce que le composé (i) précité comprend un composé
représenté par la formule qui suit :

15



18. Matériau selon l'une quelconque des revendications
9 ou 10, caractérisé en ce que la quantité du composant
20 (i) précité est comprise entre 0,001 et 1% en moles en
se basant sur le composant (a).