

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 04653

(54) Matière photographique à base de cellulose modifiée.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). G 03 C 1/72.

(22) Date de dépôt..... 29 février 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 36 du 4-9-1981.

(71) Déposant : NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKY INSTITUT OBSCHEI I NEORGANICHESKOI KHIMII
AKADEMII NAUK BELORUSSKOI SSR, résidant en URSS.

(72) Invention de : Igor Nikolaevich Ermolenko, Vasily Dmitrievich Koshevar, Viktor Stanislavovich
Nedzvetsky, Galina Nikolaevna Savastenko, Valentina Mikhailovna Siderko, Fedor Niko-
laevich Kaputsky, Valentina Vasilievna Komar et Juzefa Iosifovna Nadievskaya.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

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

La présente invention concerne l'industrie des produits photographiques et a notamment pour objet une matière photographique ne contenant pas d'argent et permettant d'obtenir une image développée composée de particules de métal.

L'invention peut être utilisée dans l'industrie des produits photographiques notamment pour l'obtention d'images au trait et en demi-teintes sur papiers, films et tissus. La matière photographique faisant l'objet de la présente invention peut être utilisée notamment pour l'obtention de copies de dessins industriels dans l'industrie mécanique, ainsi que des affiches publicitaires. La matière photographique en question peut être utilisée dans les instruments effectuant des enregistrements photographiques et munis de sources de rayonnement ultraviolet, ou bien pour l'enregistrement direct des rayonnements ultraviolets.

On connaît déjà un très grand nombre de matières photographiques aux halogénures d'argent, exécutées sous forme d'une couche photosensible appliquée sur un support. Du fait de la multiplicité des constituants de la couche photosensible, ces matières connues sont caractérisées par une distribution hétérogène des éléments photosensibles structuraux à la surface du support, ce qui entraîne un "grain" excessif de l'image. A l'état humide et à température élevée, la couche photosensible se détache facilement du support. En outre, les matières photographiques aux halogénures d'argent connues sont inaptes, sans la mise en oeuvre de réactifs spéciaux, à l'enregistrement des rayonnements dans l'ultraviolet lointain, à cause de la forte absorption inactive (parasite) desdits rayonnements par la gélatine de la couche photosensible.

On connaît d'autre part des matières photographiques sur lesquelles on obtient des images par des processus de photopolymérisation ou de transformations chimiques de polymères. Toutefois, ces matières photographiques connues sont compliquées à fabriquer, exigent la mise en oeuvre de

réactifs déficitaires et onéreux, et l'image qui se compose dans nombre de cas de colorants organiques se conserve mal dans le temps. En outre, les matières connues sont dans la majorité des cas, des systèmes hétérogènes et leur
5 pouvoir résolvant est limité par l'hétérogénéité de l'ensemble du système (brevets des Etats Unis d'Amérique N°s 3 368 900, 3 259 499, brevet de la RFA N° 2 118 609).

On connaît une matière photographique homogène dérivée de la monocarboxylcellulose et qui est un copoly-
10 mère anhydro-glucose-acide anhydro-uronique . Sous l'action du rayonnement ultraviolet sur cette matière photographique, on observe un effet de formation de centres d'image latente qui peuvent être rendus visibles par l'action d'un révélateur physique (certificat d'auteur
15 de l'U.R.S.S. N° 244888).

Une matière photographique de ce genre a un pouvoir résolvant meilleur que celui des matières photo-
graphiques hétérogènes connues. Toutefois, un inconvénient de cette matière homogène dérivée de la cellulose tient à
20 sa basse sensibilité à la lumière, à son instabilité en conservation dans le temps, à ses bas indices physico-mécaniques en présence d'actions chimiques et thermiques (en cas de traitement par des liqueurs alcalines, en cas de chauffage). Outre cela, l'obtention d'une matière
25 photographique de ce genre est liée à la mise en oeuvre de produits toxiques tels que les oxydes d'azote.

Le but de la présente invention consiste à éliminer les inconvénients précités.

On s'est donc proposé de créer une matière photo-
30 graphique homogène à base de cellulose modifiée par des réactifs tels que la photosensibilité de la matière en soit augmentée et que la stabilité de ladite matière au cours de sa conservation soit améliorée.

Ce problème est résolu en ce que la matière
35 photographique composée de cellulose photosensible modifiée, est constituée, suivant la présente invention, d'esters (éthers-oxydes) acides de cellulose ou de copolymères

esters (éthers-oxydes) acides de cellulose - comonomères synthétiques.

La mise en oeuvre des esters (éthers-oxydes) acides de cellulose ou de copolymères esters (éthers-oxydes) acides de cellulose - comonomères synthétiques permet d'obtenir une matière photographique présentant une sensibilité améliorée à la lumière, douée de stabilité à la conservation, ainsi que de résistance aux effets thermiques et chimiques. La structure homogène de la matière photographique, objet de l'invention, assure l'absence d'un grain marqué de l'image et un pouvoir de résolution très élevé, qui n'est limité essentiellement que par la texture de la matière. La simplicité de fabrication de la matière en question sur le matériel hautement productif mis en oeuvre actuellement dans la production des matières polymères connues (telles que le papier, les films) permet d'exclure des procédés compliqués et onéreux d'obtention des couches d'émulsions photosensibles et de leur application sur le support. La matière photographique, objet de l'invention, permet d'obtenir l'image sans mettre en jeu le métal argent. En outre, un avantage incontestable de ladite matière réside dans son utilisation et son traitement (en vue de la visualisation) à la lumière, car elle n'est sensible qu'à la partie ultraviolette du spectre.

Suivant l'invention, il est avantageux que l'ester acide de cellulose soit la carboxyméthylcellulose. La mise en oeuvre de la carboxyméthylcellulose permet d'obtenir une matière photosensible ayant une sensibilité relativement élevée dans la partie ultraviolette du spectre, allant de pair avec une absence de sensibilité dans la partie visible du spectre, ce qui explique le caractère prometteur des matières photographiques nouvelles faisant l'objet de la présente invention pour l'enregistrement des rayons ultraviolets en présence de lumière visible diffuse, les matières existantes destinées à l'enregistrement de la partie ultraviolette du spectre ayant souvent une plus

haute sensibilité dans la partie visible que dans la partie à courtes longueurs d'ondes du spectre.

Il est avantageux, suivant l'invention, que les esters (éthers-oxydes) acides de cellulose contiennent de pair avec les groupes carboxyles, des groupements acétyles. Ce mode de réalisation de l'invention permet d'obtenir des films photographiques par modification chimique des matières cellulosiques livrées industriellement, d'une épaisseur imposée quelconque, stables à la conservation dans le temps. Une matière photographique à base d'ester (éther-oxyde) acide de cellulose contenant, outre les groupements carboxyles, des groupements acétyles, peut être utilisée comme négatif. Il importe de noter que les négatifs obtenus sur les matières photographiques nouvelles peuvent être utilisés (sans procédures complémentaires) pour tirage sur matières photographiques dérivées d'halogénures d'argent avec mise en oeuvre des appareillages connus. Inversement, pour obtenir des copies à partir de négatifs à base de matières dérivées d'halogénures d'argent et d'autres matières connues, on peut se servir de la matière photographique faisant l'objet de la présente invention, en mettant en oeuvre les mêmes méthodes que celles qui sont appliquées actuellement, à cette différence près que le support du négatif et la couche d'émulsion doivent être transparents dans la partie ultraviolette du spectre, et que la source de lumière doit émettre des rayons ultraviolets.

Pour augmenter la tenue au feu et à la chaleur des matières photographiques, permettant ainsi leur utilisation dans la publicité à grande échelle, il est avantageux, suivant la présente invention, d'utiliser comme ester acide de cellulose un phosphate de cellulose.

Pour élargir le domaine de sensibilité spectrale des matières et pour élever leur photosensibilité globale, il est avantageux de mettre en oeuvre, suivant la présente invention, des sels d'esters acides et d'éthers-oxydes acides de cellulose. La mise en oeuvre de sels d'argent,

de platine, de palladium, de fer, de bismuth, de plomb permet d'employer un procédé de développement à bain unique par réduction, ce qui simplifie sensiblement le processus technologique d'obtention d'une image sur la
5 matière photographique.

Quand, suivant la présente invention, on utilise comme sels d'esters et d'éthers-oxydes acides de cellulose, des sels de fer, de bismuth ou de plomb, il est possible de mettre en oeuvre comme révélateur un produit à base de
10 cuivre et de formaldéhyde, ce qui permet de ne pas utiliser des métaux précieux à tous les stades du processus photographique et d'obtenir un bas prix de revient des matières photographiques.

Suivant un autre mode de réalisation de la présente
15 invention, la matière photographique est appliquée sur un support. Cela ouvre des possibilités pour l'utilisation d'esters et des éthers-oxydes acides de cellulose industriels sous forme de poudres, avec leur application subséquente sur un support solide.

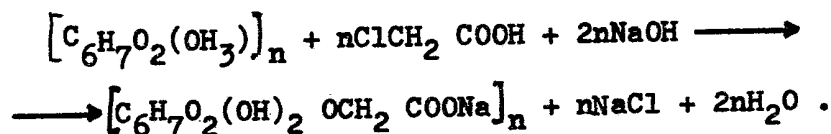
20 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description détaillée, qui va suivre, de différents modes non limitatifs de réalisation de l'invention.

Suivant la présente invention, il est proposé
25 une matière photographique obtenue à partir d'esters ou d'éthers-oxydes acides de cellulose, ou de copolymères d'esters ou d'éthers-oxydes acides de cellulose et de monomères synthétiques. Les recherches effectuées ont permis de mettre en évidence que les esters et les éthers-
30 oxydes acides de cellulose manifestent de la sensibilité aux effets du rayonnement ultraviolet et forment des centres métastables d'excédents d'électrons d'image latente. Ainsi que l'ont montré les recherches expérimentales, il est possible d'utiliser comme matières photographiques des
35 éthers-oxydes et esters de cellulose variés au point de vue de leur structure, contenant des groupements acides : esters carboxylés tels que la carboxyméthyl-cellulose,

esters de cellulose avec l'acide malique, citrique, tartrique, glutarique, éthylènediamine-tétracétique, maléique, phtalique, adipique, succinique, esters acides de cellulose avec des acides inorganiques polybasiques, notamment avec de l'acide phosphorique, l'acide sulfurique.

Comme on le sait, on obtient les esters de cellulose faisant l'objet de la présente invention par action de réactifs estérifiants acides sur la matière cellulosique. Par variation des concentrations en réactifs, des régimes de temps et de température des traitements, il est possible d'obtenir des esters acides de cellulose à teneur variée en groupements acides. La teneur en groupements acides de la matière photographique est de 0,3 à 17 % en masse.

Ainsi, par exemple, on obtient la carboxyméthylcellulose en faisant agir l'acide monochloracétique sur la cellulose alcaline

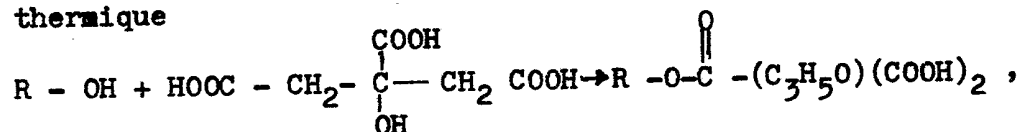


On obtient la sulfoéthylcellulose en faisant agir sur la cellulose du chloroéthylsulfonate ou du bromoéthylsulfonate de sodium dans un milieu alcalin :



R étant un résidu de cellulose.

On obtient les citrates de cellulose en imprégnant une matière cellulosique par une solution à 20% d'acide citrique, en la séchant et en la soumettant à un traitement thermique



R étant un résidu de cellulose.

Les esters d'acide phosphorique de cellulose s'obtiennent en faisant agir en chauffant des liqueurs

aqueuses d'acide orthophosphorique et d'urée sur la cellulose :



5

R étant un résidu de cellulose.

L'utilisation de la carboxyméthylcellulose permet d'obtenir une matière photographique présentant une sensibilité relativement élevée dans la partie ultra-violette du spectre avec une absence de sensibilité dans la partie visible du spectre, ce qui permet l'utilisation des matières photographiques nouvelles conformes à l'invention pour l'enregistrement de rayons ultraviolets en présence de lumière visible diffuse.

15

Il a été trouvé, suivant la présente invention, que les éthers-oxydes acides de cellulose contenant, de pair avec les groupements carboxyles, des groupements acétyles, sont doués de sensibilité à la partie ultra-violette du spectre. Cela permet d'obtenir des films photographiques par modification chimique des matières cellulosiques fabriquées industriellement. La matière photographique à base d'un éther-oxyde acide de cellulose contenant, de pair avec des groupements carboxyles, des groupements acétyles peut être utilisée comme négatif pour le tirage sur des matières photographiques à base d'halogénures d'argent et sur d'autres matières photographiques connues.

20

25

On a trouvé qu'en utilisant, à titre d'esters acides de cellulose, des phosphates de cellulose, il était possible d'améliorer la tenue au feu et à la chaleur des matières photographiques.

30

La mise en oeuvre, à titre de matières photosensibles de copolymères d'esters d'acides de cellulose et de comonomères synthétiques améliore les indices physico-mécaniques de ladite matière, notamment sa charge de rupture à la traction, sa tenue aux milieux corrosifs.

35

C'est ainsi que l'utilisation du copolymère

phosphate de cellulose - polyacrylonitrile permet d'obtenir une matière photographique présentant une tenue améliorée au milieu alcalin.

5 Le choix des comonomères synthétiques dépend des caractéristiques optiques, avant tout de l'absorption et de la diffusion dans l'ultraviolet, ainsi que des particularités du traitement chimique, de l'efficacité de la diffusion des solutions aqueuses dans la masse du polymère. Pour cette raison, suivant les prescriptions
10 imposées à une matière photosensible donnée, on peut utiliser comme comonomères des produits de caractères hydrophiles variés, différentes aptitudes à l'imbibition et manifestant différentes propriétés optiques.

Ainsi qu'il découle de ce qui précède l'obtention
15 des esters (éthers-oxydes) de cellulose est réalisée facilement, et de cette façon la préparation de la matière photographique conforme à l'invention exclut un processus compliqué et onéreux de préparation d'une émulsion photosensible et de son application sur un support, ce qui est
20 indispensable pour la production des matières photographiques connues.

Un avantage essentiel de la matière photographique objet de l'invention, réside dans la possibilité de réaliser sa production, son utilisation et son traitement
25 à la lumière du jour.

Etant donné que la propriété de former une image latente est propre aux esters (éthers-oxydes) acides de cellulose et non aux additifs, les matières photographiques nouvelles peuvent être fabriquées sous toutes les formes
30 physiques sous lesquelles il est possible d'obtenir les articles en cellulose : films, papiers, tissus, fils, émulsions. Par ailleurs, lesdites matières photographiques peuvent être photosensibles soit dans la totalité de leur volume (dans le cas des matières exemptes de support),
35 soit sur une profondeur imposée quelconque.

Au cours de l'étude des transformations photochimiques des esters (éthers-oxydes) acides de cellulose

sous l'action des rayons ultraviolets, on a découvert l'effet de formation d'une image latente qui peut être mise en évidence par un développement physique.

Il convient d'observer que, pour l'ensemble des esters (éthers-oxydes) acides de cellulose, on ne connaît pas jusqu'ici leur propriété générale de former sous l'effet d'un rayonnement ultraviolet des centres métastables à excédent d'électrons d'image latente, susceptible d'être développée par voie chimique avec renforcement.

On connaît, pour certains des esters (éthers-oxydes) acides de cellulose, une photosensibilité permettant d'obtenir une image en utilisant des méthodes de photopolymérisation, de photodégradation, d'enregistrement thermoplastique, etc. L'image visible pour les matières de ce genre se manifeste le plus souvent sous forme de reliefs (bossages) formés soit sous l'effet des différences de gonflement ou de solubilité dans les zones impressionnées ou non impressionnées, soit par modification des caractéristiques physiques de la matière impressionnée du fait des actions physiques sur la matière impressionnée (par chauffage ou par application d'une charge électrique - image à bulles, enregistrement thermoplastique ou électrographie). Pour réaliser la photosensibilité dans les systèmes photographiques de ce type, il est indispensable de disposer de liaisons $-C=C-$ polarisées par des groupements voisins (à l'instar des carbonyles), azides ou diazo créateurs de photosensibilité.

La propriété découverte par les auteurs de la présente invention ne dépend pratiquement pas de la présence ou de l'absence, au sein du polymère, de liaisons $-C=C-$, de groupements diazo, de résidus de pyridine; de liaisons pontées, de propriétés thermoplastiques, d'aptitude à la photopolymérisation. Dans le cas considéré, ces propriétés n'influencent pas d'une façon décisive sur la formation de l'image, étant donné que la formation de l'image latente lors de l'exposition des esters (éthers-

oxydes) acides de cellulose est entièrement déterminée par la présence de groupements acides, et non seulement de groupements carboxyles, comme l'ont montré les recherches expérimentales, mais aussi de résidus acides d'un type quelconque.

Cette propriété des esters et des éthers-oxydes acides de cellulose est propre à ces composés non seulement sous forme d'acides mais encore sous forme de sels, notamment de sels d'argent, de platine, de palladium, de fer, de bismuth, de plomb. Par ailleurs, la mise en oeuvre de certaines formes salines d'esters (éthers-oxydes) acides de cellulose (sels de palladium, d'argent) permet de réaliser le traitement chimique sans utiliser de révélateur physique, mais uniquement sous l'action de solutions de réducteurs, d'une manière analogue au développement des matières aux halogénures d'argent. Lorsqu'on utilise à titre de sels d'esters (éthers-oxydes) acides de cellulose des sels de fer, de bismuth, de plomb, il est possible d'utiliser comme révélateurs un révélateur au cuivre et au formaldéhyde, c'est-à-dire d'exclure la mise en oeuvre de métaux précieux à tous les stades du processus photographique, ce qui permet de les obtenir à peu de frais.

Les esters (éthers-oxydes) acides de cellulose qui sont produits industriellement, comme la carboxyméthyl-cellulose, la sulfocellulose, sous forme de poudres, peuvent également servir pour l'obtention des matières photographiques par inclusion de petites particules d'esters (éthers-oxydes) acides de cellulose dans la composition des films (pellicules) à la gélatine ou la fabrication de couches d'émulsion à partir de particules isolées d'ester (éther-oxyde) acide de cellulose distribuées au sein d'alcool polyvinylique, et son application sur un support solide (verre, bois, métal, pellicules ou fils de "lavan" dénomination commerciale d'une matière polyester téréphtalique). Il est possible d'appliquer des esters (éthers-oxydes) acides de cellulose sur un support

à couche adhésive.

Il est possible d'impressionner les matières photographiques nouvelles par des lampes de quartz à vapeur de mercure de types variés. Le temps d'exposition, dans ce cas, peut être du même ordre de grandeur que dans le cas de l'utilisation des matières photographiques connues impressionnées par la lumière visible.

Lorsqu'on impressionne les matières photographiques de la présente invention par la lumière ultraviolette, on obtient une image latente que l'on soumet à un traitement chimique pendant lequel le métal se dépose sur les zones impressionnées.

Il est possible de réaliser le traitement chimique des matières à base d'esters et d'éthers-oxydes acides de cellulose au moyen d'un développement physique qui comprend l'exécution d'une sorption avec échange (avant ou après exposition au rayonnement) de cations de métaux capables de réduction et avec réduction subséquente avec formation de l'image visible comprenant des particules de métal insérées au sein de la matière. Dans le cas d'un tel traitement chimique de la matière photographique, la visualisation de l'image intervient non pas directement à cause des produits du processus photochimique primaire ou des actions subséquentes physiques ou chimiques, à la suite desquelles on obtient une image composée de la matière du polymère proprement dit ou des produits du processus photolytique, mais grâce aux centres d'image latente qui jouent un rôle de catalyseur dans les réactions qui aboutissent à la formation de l'image visible.

L'image dans ce cas, se forme à partir de particules soit de métaux précieux tels que l'argent, le palladium, soit de métaux tels que le cuivre, le cobalt, le nickel. Il est important de noter que même en cas d'utilisation de métaux précieux on arrive à réaliser une économie importante par abaissement de leur consommation spécifique (10^{-5} à 10^{-7} g/cm²).

L'image que l'on obtient sur les matières

photographiques nouvelles est extrêmement stable, car la substance qui forme l'image, c'est-à-dire les particules de métal, est insérée au sein de la matière photographique qui sert simultanément de support et de vecteur. Dans les
5 matières photographiques aux halogénures d'argent et autres genres de matières photographiques, l'image qui est obtenue dans la couche de gélatine se trouve dans un état facilement séparable en cas de traitement humide et sous les effets mécaniques, elle se dégrade en présence d'un
10 chauffage modéré comme on l'observe dans le cas de l'enregistrement thermoplastique.

L'image développée obtenue sur la matière photographique réalisée en esters (éthers-oxydes) acides de cellulose est stable au blanchissage et à d'autres actions
15 mécaniques. Après l'obtention de l'image développée, la matière photographique est aisément mise en teinte par des procédés courants, étant entendu par ailleurs que son aptitude à la mise en teinte est meilleure que la mise en teinte d'une toile non modifiée en cellulose. Les
20 particules de métal distribuées au sein de chaque filament permettent de réduire le degré d'électrification.

La stabilité de l'image dans le temps dépend de la stabilité au stockage du métal dont les particules composent l'image. Dans un certain nombre de cas, l'image
25 est stable si elle est constituée de particules de métal résistantes à la conservation (notamment en argent).

Il convient de noter que les matières photographiques de la présente invention à l'état non développé peuvent être facilement régénérées pour leur réutilisation,
30 ce qui est essentiel dans les cas où il importe de réaliser un enregistrement photographique de longue durée d'un processus avec développement subséquent uniquement de la partie intéressante, de la documentation qui a été photographiée. Plusieurs matières connues (excepté les
35 matières électrophotographiques ou les matières destinées à l'enregistrement thermoplastique) ne peuvent pas être régénérées après exposition.

La conservation des groupements acides dans la composition de la matière photographique après le traitement chimique donne la possibilité de réutiliser la matière après développement.

5 Après l'élimination de l'image visible, il est possible d'effectuer l'exposition et le traitement chimique de la matière photographique. Cela permet, en cas de besoin, d'obtenir des images par impression composite, d'apporter des corrections, d'imprimer des images nouvelles
10 dans les zones non impressionnées ou peu impressionnées. Quant à la plupart des matières photographiques connues, elles perdent leur sensibilité à la lumière après développement.

Exemple 1.-

15 On obtient la carboxyméthylcellulose par traitement de la cellulose avec une solution alcaline à 30% pendant 30 minutes à une température de 2 à 3°C, suivi de son admission dans un réacteur où l'on verse une solution d'acide monochloracétique à 21%. Ensuite on brasse la
20 masse réactionnelle pendant 18 minutes à froid, on la chauffe à 70°C et on la maintient à cette température pendant 30 minutes. Ensuite on lave le produit et on coule une feuille de papier. Pour obtenir le produit en cycle H (forme H), on traite le papier par une solution 0,1 N
25 d'acide formique pendant une heure. On impressionne la carboxyméthylcellulose obtenue par des rayons ultraviolets (spectre complet d'une lampe de quartz à vapeur de mercure) dont l'intensité de flux lumineux est de $4,3.10^{16}$ quanta/cm².s. Ensuite on développe la matière
30 dans un révélateur physique qui se compose de deux solutions :

1. 0,1 N AgNO₃

2. révélateur phénidone-hydroquinone.

35 Après le développement on fixe les échantillons dans un milieu de fixage ordinaire. L'image développée est colorée en brun dont l'intensité augmente avec le temps de pose. Les densités optiques de la

carboxyméthylcellulose impressionnée en cas de développement avec le révélateur à la phénidone-hydroquinone suivant la durée du temps de pose sont les suivantes :

	temps de pose, minutes	1	4	8	12
5	densité optique	0,20	0,59	0,64	0,89

Les caractéristiques de gradation de la matière sont les suivantes :

	intervalle utile des temps de pose	1,2 ;
	gradient moyen	0,7 ;
10	densité optique maximale	0,9 ;
	densité optique du voile	0,02 à 0,05.

Exemple 2.-

On coule au préalable des films de triacétylcellulose ($\gamma = 2,9$). A cet effet on prépare une solution à 1% de triacétylcellulose dans un mélange de chlorure de méthylène, de méthanol et de butanol dans un rapport en volume de 9:1:0,25.

On obtient des films d'une épaisseur de 20 à 35 microns sur une surface polie glacée. L'épaisseur des films peut être modifiée.

On traite 3,5 grammes de films obtenus pendant 14 minutes en chauffant (dont 6 minutes à l'ébullition) par un mélange de 600 cm³ d'une solution 0,1 N de soude caustique dans l'alcool à 96% et de 14 grammes d'acide monochloracétique dans 120 cm³ d'eau.

Ensuite on lave le film par une solution diluée d'acide chlorhydrique, puis à l'eau distillée jusqu'à une réaction négative à l'ion chlore. Le film obtenu est un ester de cellulose qui, en plus d'autres groupements caractéristiques de l'acétyl-cellulose, contient des groupements carboxyles ionogènes.

Pour essayer la sensibilité à la lumière, on impressionne le film obtenu pendant 10 minutes avec une lampe de quartz à vapeur de mercure à intensité de flux lumineux de $2,1 \cdot 10^{17}$ quanta/cm².s. Après exposition on effectue le développement physique successivement dans deux solutions :

1. 10^{-3} N PdCl_2

2. révélateur au cuivre - formaldéhyde contenant un complexant (par exemple le tartrate de potassium et de sodium).

5 La densité optique de l'échantillon développé est de 1,0 pour une densité optique du voile égale à zéro ; le facteur de contraste déterminé d'après les résultats de la courbe caractéristique (sensitométrie) est de 2,5.

Exemple 3.

10 On traite par une solution 10^{-3} N de Ag NO_3 une matière dérivée de l'ester acide de cellulose obtenu et impressionnée de la même manière que dans l'exemple 2 en vue de visualiser l'image, on la lave à l'eau et pendant 1 minute dans une solution à 10% d'ammoniaque pour éliminer l'argent
15 non combiné chimiquement, et ensuite pendant 5 minutes à l'eau, puis on la dessèche. Ensuite, on développe la matière dans un révélateur physique contenant un sel d'argent. La densité optique de l'échantillon développé est de 0,90, la densité optique du voile étant de 0,09.

20 Exemple 4.

On traite 3,5 g de cellulose connue sous la dénomination commerciale "Cellophane" pendant 16 minutes (dont 11 minutes à l'ébullition) par un mélange de 600 cm^3 d'une solution de soude caustique dans l'alcool à 96% et de 14 g
25 d'acide monochloracétique dans 120 cm^3 d'eau. Ensuite on lave le film par une solution diluée d'acide chlorhydrique, puis à l'eau distillée jusqu'à réaction négative à l'ion chlore. Pour essayer la sensibilité du film à la lumière, on l'expose pendant 10 minutes aux rayons d'une lampe de
30 quartz à vapeur de mercure à l'intensité du flux lumineux de $2,1 \cdot 10^{17}$ quanta/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$. Après exposition, on applique un traitement chimique par développement physique dans deux solutions :

1. 10^{-3} N PdCl_2

35 2. révélateur au cuivre - formaldéhyde contenant un complexant. La densité optique de l'échantillon développé est de 0,68 pour une densité optique du voile

de 0,02.

Exemple 5.-

On obtient du papier de citrate de cellulose en imprégnant du papier chromatographique de cellulose avec une solution à 20% d'acide citrique pendant 20 heures, en desséchant et en traitant ensuite thermiquement à 125°C pendant 30 minutes, avec lavage subséquent à l'eau pour l'élimination de l'excès de réactifs. L'ester-citrate de cellulose obtenu est exposé aux rayons d'une lampe de quartz à vapeur de mercure à intensité du flux lumineux de $4,3 \cdot 10^{16}$ quanta/cm².s; on le soumet à un développement physique dans deux solutions :

1. 0,1N AgNO₃ avec lavage subséquent à l'eau pour l'élimination de l'argent non lié chimiquement;
2. révélateur à l'"Amidol" (dénomination commerciale).

Les densités optiques des échantillons développés suivant la durée du temps de pose sont les suivantes :

temps de pose, minutes	1	4	8
densité optique	0,15	0,36	0,60

La densité optique du voile est égale à 0,02.

Exemple 6.-

On prépare une matière photosensible à base de phosphate de cellulose en procédant de la manière suivante.

On traite un tissu de coton, afin d'en éliminer l'apprêt, par une solution de savon et de carbonate de sodium pendant 40 minutes et on le lave à l'eau distillée. Ensuite on place le tissu dans une cuve à température réglée au thermostat et contenant une solution aqueuse d'acide orthophosphorique et d'urée dans un rapport en moles urée : acide orthophosphorique de 4:1, le module du bain étant de 10:1. Après imprégnation pendant 30 minutes à une température de 75°C on essore le tissu et on le sèche à 40°C. On soumet la matière séchée à un traitement thermique pendant 2 minutes à 170°C, après quoi on la lave à l'eau distillée chaude et on la sèche. Après la synthèse, les résidus phosphoriques (PO₄³⁻) de l'ester se trouvent

sous forme de sel ammoniacal. Pour obtenir une matière photosensible sous une forme acide (cycle H) on traite le tissu à l'acide formique 0,1N pendant une heure, ensuite on le lave de nouveau à l'eau distillée jusqu'à réaction neutre. Ensuite on impressionne le tissu photosensible avec une lampe de quartz à vapeur de mercure à l'intensité du flux lumineux de $4,8 \cdot 10^{16}$ quanta/cm².s.

On effectue le développement physique de l'échantillon impressionné dans deux solutions :

1. 0,1 N AgNO₃
2. révélateur à l'"Amidol".

Après le développement on fixe la matière dans un milieu de fixage ordinaire utilisé pour les matières à halogénures d'argent et on la libère par lavage de l'excès de fixage. Les densités optiques des échantillons développés de phosphate de cellulose impressionnés pendant 5 et 10 minutes se chiffrent respectivement par 0,93 et 1,1.

Si l'on remplace dans le révélateur physique, la solution N°2 par une solution de révélateur au "Métol" (dénomination commerciale), il est possible d'obtenir non pas des images noir et blanc mais des images colorées à ton brun.

La matière photographique obtenue présente une tenue au feu améliorée.

Exemple 7.-

On prépare un phosphate de cellulose sous forme de papier de la manière suivante. On place du papier chromatographique dans un réacteur thermostatique contenant une solution aqueuse d'acide orthophosphorique et d'urée dans un rapport en moles urée : acide phosphorique de 4:1; module du bain 10:1. On porte la solution au préalable à 75°C et on maintient l'échantillon à cette température pendant 30 minutes. Ensuite on l'essore et on la sèche à 40°C. On soumet l'échantillon séché à un traitement thermique pendant 5 minutes à 140°C, ensuite on le lave à l'eau chaude distillée et on le sèche. Ensuite on fait

passer à la forme acide le phosphate de cellulose obtenu sous forme de sel ammoniacal, en le traitant par de l'acide formique 0,1 N pendant une heure, avec lavage subséquent à l'eau distillée jusqu'à réaction neutre.

5 On expose l'échantillon photosensible obtenu au spectre complet d'une lampe de quartz à vapeur de mercure à l'intensité du flux lumineux de $4,3 \cdot 10^{16}$ quanta/cm².s. On effectue le développement physique après exposition en procédant successivement dans deux solutions :

- 10 1. 0,1 N AgNO₃ ,
2. révélateur à l'"Amidol".

Les densités optiques des échantillons développés impressionnés pendant 2 à 5 minutes sont respectivement de 1,4 et 1,9, la densité optique du voile étant de 0,3.

15 Exemple 8.-

On prépare la carboxyméthylcellulose dans des conditions analogues à celles décrites dans l'exemple 1. Pour former les sels on utilise une solution 0,1 N de AgNO₃ , après quoi on réalise le lavage de l'échantillon à l'eau distillée pour le libérer de l'argent adsorbé.

20 On impressionne les sels obtenus avec une lampe de quartz à vapeur de mercure à intensité du flux lumineux de $4,3 \cdot 10^{16}$ quanta/cm².s, et on effectue le développement avec un révélateur à la phénidone-hydroquinone en fixant ensuite dans un milieu de fixage ordinaire et en lavant à l'eau pour éliminer l'excès de fixage.

Les densités optiques des échantillons développés suivant la durée d'irradiation sont les suivantes :

30	durée d'irradiation,						
	secondes	1	3	6	12	24	60
	densité optique	0,30	0,40	0,65	0,90	1,04	0,98

Il découle des résultats obtenus que la sensibilité à la lumière de la matière sous forme de sel est plus élevée que sous forme acide.

35 Caractéristiques de gradation de la matière :
intervalle utile de temps d'exposition 0,9
gradient moyen 1,0

densité optique maximale 1,04 ,
densité optique du voile 0,04 .

Exemple 9.-

On prépare le citrate de cellulose dans des conditions analogues à celles décrites dans l'exemple 5. Pour la formation des sels on traite le citrate de cellulose par une solution 0,1 N de AgNO_3 pendant 15 minutes; on le lave à l'eau distillée et on le dessèche. Pour étudier la photosensibilité d'un papier réalisé à partir de sel d'argent de carboxyméthylcellulose, on l'expose aux rayons d'une lampe de quartz à vapeur de mercure à intensité du flux lumineux de $1,6 \cdot 10^{16}$ quanta/cm²s, ensuite on le développe dans un révélateur à l'"Amidol". La densité optique du voile est de 0,02. Les densités optiques des échantillons développés suivant la durée d'exposition sont indiquées dans le tableau ci-après :

	durée d'irradiation,					
	secondes :	1	3	6	12	24 36
	densité optique	0,26	0,59	0,94	1,22	1,37 1,39
20	Caractéristiques de gradation de la matière photographique :					
	Intervalle utile de temps					
	d'exposition	1,14				
	gradient moyen	1,1				
25	densité optique maximale	1,40 .				

Exemple 10.-

On prépare le citrate de cellulose dans des conditions analogues à celles décrites dans l'exemple 5 (non à base de cellulose sous forme de papier mais à base de cellulose sous forme de "Cellophane"). On obtient le sel d'argent de citrate de cellulose comme décrit dans l'exemple 7. Ensuite on expose le sel d'argent de citrate de cellulose aux rayons d'une lampe de quartz à vapeur de mercure à intensité du rayonnement lumineux de $1,6 \cdot 10^{16}$ quanta/cm².s, et on le développe ensuite avec un révélateur au "Métol"-hydroquinone. La densité optique de l'échantillon développé impressionné pendant 15 à 30 secondes est

respectivement de 0,42 et de 0,70.

Exemple 11.-

Pour former un sel, on traite une matière sous forme de film obtenue dans des conditions analogues à celles décrites dans l'exemple 2 pendant 2 heures avec une solution 0,01 N de sulfate d'uranyle. Ensuite on lave le film à l'eau et on le sèche. Pour effectuer les essais de la sensibilité à la lumière on expose le sel d'uranyle d'ester de cellulose acide, qui contient, de pair avec des groupements carboxyles, des groupements acétyles, à des rayons ultraviolets pendant 1 minute, ensuite on effectue le développement sous l'action d'un révélateur physique analogue à celui décrit dans l'exemple 2. Dans ce cas la densité optique de l'échantillon développé est de 0,51, la densité optique du voile est de 0,04. La densité optique de l'ester de cellulose sous la forme (cycle) H impressionné et développé dans des conditions analogues est de 0,17.

Ainsi l'introduction d'ions uranyle dans l'ester acide de cellulose par sorption et échange d'ions augmente de trois fois la sensibilité à la lumière de la matière. Par ailleurs, lors de l'exposition du sel d'uranyle d'ester acide de cellulose au rayonnement d'une lampe de quartz à vapeur de mercure, isolé par un filtre optique à bande passante supérieure à 350nm, et du développement subséquent dans des conditions analogues à celles indiquées dans l'exemple 2 on observe la formation d'une image visible dont la densité optique au cours d'une exposition de 15 minutes est de 0,35 pour une densité optique du voile de 0,04, ce qui témoigne de la possibilité de sensibiliser la matière au proche ultraviolet par introduction dans la matière de cations de métaux.

Exemple 12.-

On traite le phosphate de cellulose sous forme de papier, obtenu dans des conditions analogues à celles décrites dans l'exemple 6, pendant une heure par une solution 0,1 N d'acétate de cuivre pour obtenir un sel

de cuivre de phosphate acide de cellulose. Ensuite on impressionne le sel de cuivre de phosphate de cellulose au moyen d'une lampe de quartz à vapeur de mercure à intensité du flux lumineux de $4,3 \cdot 10^{16}$ quanta/cm².s pendant 5 minutes. On effectue le développement de l'échantillon par la méthode de développement physique dans une solution 0,1N de AgNO₃ avec fixation subséquente dans un milieu de fixage ordinaire et lavage à l'eau pour éliminer l'excès de fixage.

La densité optique de l'échantillon développé est de 0,48, avec une densité optique du voile de 0,05.

On voit que si l'on utilise à titre de matière photographique le sel de cuivre de phosphate de cellulose il est possible d'effectuer le développement dans un bain unique.

Exemple 13.-

Pour supprimer, à tous les stades du processus photographique, l'utilisation de métaux précieux et abaisser de ce fait le coût des matières photographiques, on utilise des sels d'esters acides de cellulose dont le cation est l'ion de fer trivalent, et l'anion, le résidu acide de l'ester correspondant.

On traite le citrate de cellulose fabriqué sous forme de papier, dans des conditions analogues à celles qui ont été indiquées dans l'exemple 5, par une solution de chlorure de fer trivalent d'une concentration de 10^{-2} M pendant 5 minutes. Ensuite on lave les échantillons à l'eau distillée pour éliminer les ions de fer adsorbés, et on les dessèche. On impressionne la matière obtenue avec une lampe de quartz à vapeur de mercure à intensité du flux lumineux de $6,8 \cdot 10^{15}$ quanta/cm².s. La durée du temps d'exposition est de 90 secondes.

On effectue le développement par un traitement chimique comprenant deux bains :

1. une solution alcaline de formaldéhyde
2. un révélateur au cuivre-formaldéhyde contenant de la glycérine.

L'image photographique obtenue est caractérisée par une densité suffisante (atteignant l'unité) et par un contraste élevé.

Exemple 14.-

5 On traite des échantillons de carboxyméthyl-cellulose préparée dans des conditions analogues à celles de l'exemple 1, pendant 5 heures par une solution de chlorure de fer trivalent d'une concentration de 10^{-2} M, on les lave, on les dessèche et on les soumet pendant
10 3 minutes au rayonnement d'une lampe de quartz à vapeur de mercure à intensité du flux lumineux de $6,8 \cdot 10^{15}$ quanta/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$. On effectue le développement dans des conditions analogues à celles indiquées dans l'exemple 1.

15 L'image obtenue est caractérisée par une haute densité et une absence totale de voile.

Exemple 15.-

Pour préparer une matière photosensible présentant une haute stabilité en milieu alcalin et une haute tenue à la chaleur, on obtient un copolymère de phosphate de
20 cellulose et de polyacrylonitrile.

On effectue la synthèse du copolymère en greffe sur un système rédox phosphate de cellulose- $\text{Fe}^{+2} - \text{H}_2\text{O}_2$. On effectue la copolymérisation de la manière suivante. Dans un ballon contenant 100 à 150 cm^3 d'une solution à 1%
25 de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à pH de 4,3 à 4,8, on place, à la température ambiante et pendant 5 à 10 minutes, 0,5 gramme de phosphate de cellulose obtenu dans des conditions analogues à celles de l'exemple 9. L'excès de Fe^{+2} est éliminé par lavage à l'eau distillée à pH = 5. Ensuite on place
30 l'échantillon dans une solution d'acrylonitrile d'une concentration de 1,1 mole/l. On effectue la polymérisation pendant 2 heures à 60°C. On utilise en tant qu'amorceur de polymérisation le peroxyde d'hydrogène à une concentration de 0,002 mole/l. Après la copolymérisation, on lave
35 soigneusement le copolymère et on le dessèche jusqu'à une masse constante. Pour éliminer Fe^{+3} resté dans la cellulose greffée, on utilise une solution à 0,5 M d'acide oxalique.

On impressionne le copolymère de phosphate de cellulose et de polyacrylonitrile avec une lampe de quartz à vapeur de mercure dont l'intensité de rayonnement est de $4,3 \cdot 10^6$ quanta/cm².s.

5 On effectue le développement de l'échantillon dans des conditions analogues à celles indiquées dans l'exemple 9. La densité optique de l'échantillon développé, impressionné pendant 5 minutes, est de 0,86.

10 Les recherches effectuées pour se rendre compte de la tenue à l'alcali de la matière photosensible obtenue à partir du copolymère de phosphate de cellulose et de polyacrylonitrile ont montré que sous l'action de soude caustique à 10% pendant 24 heures, il ne se produit aucun défilage (séparation des fibres) du produit, alors que
15 la cellulose non modifiée en présence de telles actions perd sa structure fibreuse.

Ainsi, par copolymérisation des esters et des éthers-oxydes acides photosensibles de cellulose avec des comonomères de structure chimique et de caractéristiques
20 variées il est possible de modifier l'ensemble des propriétés physiques et chimiques d'une matière photographique.

Exemple 16.-

On agite 5 cm³ d'une solution aqueuse à 5% d'alcool polyvinylique avec 0,4 gramme de poudre de
25 carboxyméthylcellulose. On applique la suspension sur une plaque de verre nettoyée (1cm³ sur 8 cm²). Ensuite on porte à 80°C pendant 2 heures la plaque de verre sur laquelle est appliquée la suspension de carboxyméthylcellulose dans l'alcool polyvinylique. La couche appliquée
30 est stable à l'action de l'eau et des solutions utilisées pour le traitement chimique.

Pour déterminer les caractéristiques de photosensibilité de la couche d'émulsion obtenue, on la soumet au rayonnement d'une lampe de quartz à vapeur de mercure
35 pendant 1 minute, après quoi on effectue le développement physique dans un révélateur à deux bains :

1. PdCl₂ d'une concentration de 10^{-3} M ,

2. révélateur au cuivre - formaldéhyde.

La densité optique de l'échantillon développé, mesurée par rapport à un échantillon étalon (lame de barytine) est égale à 0,98.

5 Exemple 17.-

On obtient un film photosensible à partir de sulfoéthylcellulose de la manière suivante. On mélange 0,5 g de sulfoéthylcellulose industrielle en poudre comportant des groupements ionogènes sulfate (dans la composition du groupement ester - $C_2H_4SO_3H$) obtenue dans les conditions industrielles en faisant agir sur la cellulose le brométhylsulfonate de sodium ou le chloroéthylsulfonate de sodium en milieu alcalin, avec 10 cm³ d'une solution à 5% de gélatine, et on applique le mélange sur une plaque de verre à raison de 1 cm³ par 8 cm², après quoi on dessèche l'échantillon à l'air. On soumet le film photosensible obtenu au rayonnement d'une lampe de quartz à vapeur de mercure et on procède à son développement physique au moyen de deux solutions :

20 1. 0,1N AgNO₃ ,

2. révélateur au "Métol"-hydroquinone.

Après le développement on fixe l'échantillon dans un milieu de fixage ordinaire. La densité optique de l'échantillon développé impressionné pendant 5 minutes est de 0,30.

25 Exemple 18.-

Pour former des sels, on traite un papier de citrate de cellulose (obtenu dans des conditions analogues à celles indiquées dans l'exemple 5) avec une solution 0,1 M de tartrate de bismuth, on le lave à l'eau pour en éliminer le Bi⁺³ adsorbé, et on le dessèche. On impressionne l'échantillon obtenu avec une lampe de quartz à vapeur de mercure à intensité de flux lumineux de $0,75 \cdot 10^{16}$ quanta/cm².s pendant 2 minutes, on procède à son développement physique à l'aide d'un révélateur au cuivre - formaldéhyde et on le lave à l'eau.

La densité de l'échantillon développé est de 0,65,

la densité du voile étant de 0,02.

La matière présente une bonne tenue dans le temps de l'image développée; l'image est développée dans un bain unique, ce qui simplifie le processus technologique d'obtention de l'image.

Exemple 19.-

Pour former des sels, on traite la carboxyméthyl-cellulose (obtenue dans des conditions analogues à celles indiquées dans l'exemple 1) avec une solution 0,1 M d'acétate de bismuth, on élimine à l'eau les ions Bi^{+3} adsorbés, on dessèche et on impressionne avec une lampe de quartz à vapeur de mercure à intensité du flux lumineux de $0,75 \cdot 10^{16}$ quanta/cm².s.

Ensuite on développe les échantillons dans un révélateur physique au cuivre - formaldéhyde et on les lave à l'eau. Les densités optiques des échantillons développés impressionnés pendant 0,5, 1 et 2 minutes sont respectivement de 0,23, 0,53 et 0,77, le voile étant pratiquement absent.

Exemple 20.-

On prépare des sels de plomb avec des esters acides de cellulose en traitant le citrate de cellulose par une solution 0,1 M d'acétate de plomb, avec séchage subséquent. Pour obtenir des images photographiques on impressionne le sel avec une lampe de quartz à vapeur de mercure et on effectue le développement dans un révélateur au cuivre-formaldéhyde. Les images photographiques obtenues sont caractérisées par une densité optique suffisamment élevée (pour les papiers, jusqu'à 1,3-1,4) et un contraste suffisant. La densité optique du voile est pratiquement égale à zéro.

Exemple 21.-

Il est possible d'utiliser également à titre de matières photosensibles des copolymères de cellulose et comonomères synthétiques contenant des groupements acides, tels que, par exemple, un copolymère de cellulose et d'acide acrylique. Lorsqu'on impressionne ce polymère

avec une lampe de quartz à vapeur de mercure pendant 4 minutes et qu'on le développe ensuite sous l'action d'un révélateur physique comprenant deux bains :

1. $\text{PdCl}_2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$,
 - 5 2. révélateur au cuivre - formaldéhyde,
- on obtient une image ayant une densité optique suffisante, (atteignant 0,9) et un fort contraste.

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
10 les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons si celles-ci sont exécutées suivant son esprit et mises en oeuvre dans le cadre de la protection comme revendiquée.

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Matière photographique comprenant une cellulose photosensible modifiée, caractérisée en ce qu'elle se compose d'esters ou d'éthers-oxydes acides de cellulose, ou bien de copolymères d'esters ou éthers-oxydes de cellulose acides et de comonomères synthétiques.

2. Matière photographique suivant la revendication 1, caractérisée en ce que l'ester acide de cellulose utilisé est la carboxyméthylcellulose.

3.- Matière photographique suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que les esters ou les éthers-oxydes acides de cellulose utilisés contiennent, de pair avec des groupements carboxyles, des groupements acétyles.

4.- Matière photographique suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'à titre d'ester acide de cellulose elle contient du phosphate de cellulose.

5.- Matière photographique suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle se compose de sels d'esters ou d'éthers-oxydes acides de cellulose.

6.- Matière photographique suivant l'une des revendications 1 et 5, caractérisée en ce qu'à titre de sels d'esters ou d'éthers-oxydes acides de cellulose elle contient des sels de fer, de bismuth ou de plomb.

7.- Matière photographique suivant l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle est appliquée sur un support solide.