

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 466 038

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

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 80 20076

(54)

Matériau photographique à l'halogénure d'argent évitant les marques statiques.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.³). G 03 C 1/82.

(22)

Date de dépôt 18 septembre 1980.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : Japon, 19 septembre 1979, n° 120.438/79.

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 13 du 27-3-1981.

(71)

Déposant : FUJI PHOTO FILM CO., LTD., résidant au Japon.

(72)

Invention de : Naohiko Sugimoto, Shinzo Kishimoto, Katsumi Ryoke, Masakazu Yoneyama et
Nobuhisa Sekiguchi.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Office Picard,
134, bd de Clichy, 75018 Paris.

La présente invention concerne un matériau photographique à l'halogénure d'argent, et plus particulièrement un matériau photographique à l'halogénure d'argent où la formation de charges statiques est réduite, et dont les constituants ne sont transférés qu'en quantité négligeable sur les rouleaux transporteurs ou sur l'écran fluorescent d'intensification pour photographies aux rayons X.

La formation de charges statiques sur les matériaux photosensibles constitue l'un des inconvénients que l'on a longtemps cherché à résoudre dans l'industrie photographique. De l'électricité statique peut apparaître au cours de la fabrication et de l'utilisation des matériaux photosensibles lorsqu'ils sont enroulés puis déroulés, transportés sur des rouleaux, ou mis en contact avec d'autres pièces en mouvement.

La formation et l'accumulation des charges statiques peut résulter par exemple de la conductivité électrique et des caractéristiques triboélectriques du matériau photographique, de l'humidité, des propriétés des objets avec lesquels il entre en contact, et de l'atmosphère environnante. Les charges statiques accumulées se déchargent parfois et provoque la formation d'un voile irrégulier du matériau photosensible, au point qu'il en perd parfois toute valeur commerciale. Par exemple, un film pour rayons X, même lorsqu'il n'est que faiblement voilé, non seulement ne permet pas d'obtenir les résultats recherchés, mais risque d'occasionner des erreurs de diagnostic.

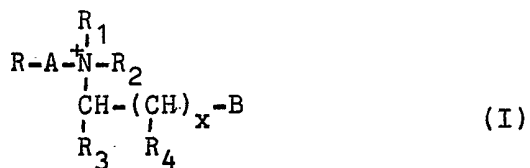
On sait appliquer une couche antistatique sur le matériau photographique pour éviter tout effet nuisible des charges statiques accumulées, et on a proposé l'emploi de divers types de matériau comportant une couche antistatique qui élimine les charges statiques. Des exemples sont donnés dans les brevets US 2 659 374, 3 033 679, 3 437 487, 3 525 621, 3 630 740, et 3 681 070, dans la publication de brevet japonais 4380/73, ainsi que dans la demande de brevet japonais publiée 113221/75.

Ces brevets décrivent divers produits et couches antistatiques les contenant. Toutefois, ces produits et couches antistatiques présentent quelques défauts qui empêchent leur utilisation en pratique comme constituants de matériau photographique. Par

5 exemple, l'insuffisance de leurs propriétés antistatiques
ne permet pas d'éviter l'apparition d'un voile dans les maté-
riaux photographiques ultrasensibles, ou la couche antistatique
risque de se dissoudre dans le révélateur pour former de la
mousse, ou la résistance mécanique de la couche, ou du matériau
10 photographique qui la contient, devient si faible que sa résis-
tance à l'abrasion et sa durée de vie deviennent trop réduites
pour présenter un intérêt pratique.

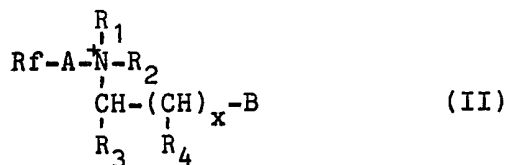
Pour qu'un composé procure l'effet antistatique recherché
on considère généralement qu'il doit être incorporé dans le
15 matériau photographique en une quantité plus importante que
lorsqu'il est utilisé à d'autres fins, par exemple comme aide
d'enduction, agent de mise en émulsion, ou sensibilisateur. Ceci
est probablement dû au fait que l'agent antistatique doit former
une couche continue pour maintenir l'électricité électrostatique
20 dans la couche photographique. Toutefois, lorsque l'agent anti-
statique est employé en grande quantité, une partie demeure sur
la surface du matériau photosensible, entraînant diverses diffi-
cultés dans la fabrication et l'utilisation du matériau, car il
risque d'être transféré sur les rouleaux porteurs, un appareil
25 ou un écran avec lequel sa surface peut entrer en contact. Par
exemple, un agent antistatique transféré sur un rouleau porteur
peut le souiller, et les souillures peuvent ensuite se déposer
sur le film. Si l'agent antistatique est transféré sur l'écran,
les caractéristiques de celui-ci peuvent s'en trouver modifiées
30 ou une tache peut apparaître sur le matériau photographique
exposé aux rayons X.

La présente invention a pour objet un matériau photo-
sensible à l'halogénure d'argent ne présentant pas les défauts
énumérés ci-dessus, comprenant un polymère filmogène hydrosol-
35 luble dérivé d'un monomère comportant un groupe acide carboxy-
lique et des composés de formules (I) et (II) ci-après.



dans laquelle A représente un groupe $-\text{SO}_2\overset{\text{R}_5}{\underset{|}{\text{N}}}(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{CON}(\text{CH}_2)_n-$,
 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$, ou une liaison chimique; R est un groupe hydro-
 carboné de 8 à 22 atomes de carbone, saturé ou insaturé, et un
 groupe hydrocarboné saturé ou insaturé de 7 à 21 atomes de
 5 carbone lorsque A est un groupe $-\text{SO}_2\overset{\text{R}_5}{\underset{|}{\text{N}}}(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{CON}(\text{CH}_2)_n-$
 ou $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$; R_5 est un atome d'hydrogène, un groupe
 méthyle ou un groupe éthyle; B est un groupe $-\text{COO}^-$ ou $-\text{SO}_3^-$; R_1
 et R_2 représentent un groupe alkyle ou un groupe hydroxy-
 10 alkyle de 1 à 18 atomes de carbone ou un groupe oxyde de poly-
 alkylène; R_3 et R_4 représentent un atome d'hydrogène ou un
 groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone; n est un entier de
 2 à 8; et x est égal à 0 ou 1.

Les composés de formule générale (II) sont :



15 dans laquelle A, B, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et x peuvent prendre la
 même signification que ci-dessus, mais ne sont pas obligatoi-
 rement identiques aux groupes correspondants de la formule (I)
 dans chaque cas; Rf est un groupe perfluoroalkyle de 8 à 22
 atomes de carbone quand A est une liaison chimique, et un
 20 groupe perfluoroalkyle de 7 à 21 atomes de carbone dans les
 autres cas; un groupe perfluoroalkyle peut être notamment un
 groupe dont un atome d'hydrogène est substitué en position ω
 comme dans le cas des composés (II)-8 et (II)-9 ci-après.

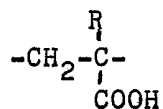
Aucune limitation particulière ne s'impose en ce qui
 25 concerne le polymère filmogène hydrosoluble dérivé d'un monomère
 comportant un groupe acide carboxylique, ci-après dénommé
 "polymère acide", utilisable dans l'invention, mais on utilise
 avantageusement des homopolymères ou copolymères de monomères
 vinyliques comportant un groupe carboxyle.

30 Des polymères acides préférés sont ceux dérivés de
 monomères vinyliques portant un groupe carboxyle, tels que
 l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'anhydride maléique
 y compris l'acide maléique, ses héli-esters, héli-amides et

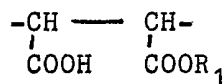
autres dérivés, l'acide cinnamique, l'acide crotonique, l'acide citraconique, le p-carboxystyrène, l'éther de vinyl- α -carboxyméthyle.

Des monomères copolymérisables avec le monomère vinylique sont par exemple des monomères à insaturation éthylénique tels que l'éthylène, l'acétate de vinyle, le styrène, des éthers d'alkyle et de vinyle comme l'éther de méthyle et de vinyle, un acrylate comme l'acrylate d'éthyle, de butyle ou de phényle, un méthacrylate, un acrylamide comme l'acrylamide acryloyl-morpholine, un méthacrylamide ou la vinylpyrrolidone. Pour améliorer la résistance mécanique de la couche antistatique, le monomère vinylique peut être copolymérisé avec des monomères comportant un groupe hydroxyle comme un acrylate ou méthacrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate d'hydroxypropyle, ou un monomère à groupe fonctionnel comme le chlorométhylstyrène, le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle ou l'acrylate de glycidyle.

Le polymère acide carboxylique utilisé dans la présente invention doit posséder un poids moléculaire suffisant pour procurer un film fortement réticulé. Le poids moléculaire peut différer d'un polymère à l'autre mais est généralement compris entre 5000 et 500000, et de préférence entre 10000 et 200000. Les polymères acides carboxyliques utilisés dans l'invention peuvent avantageusement comporter les unités récurrentes de formules ci-dessous:

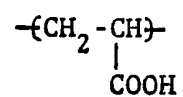
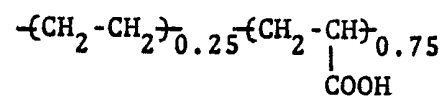
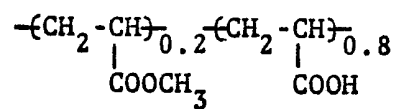
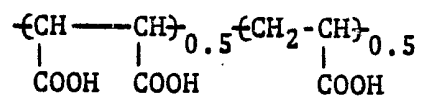
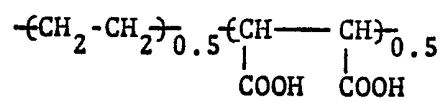


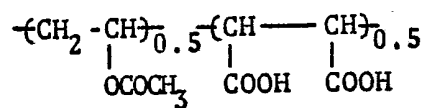
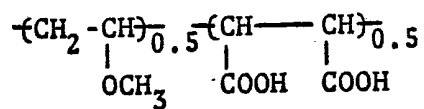
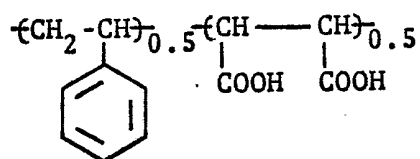
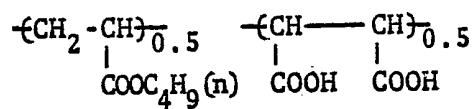
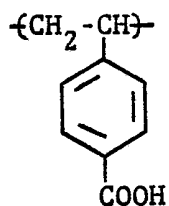
et/ou

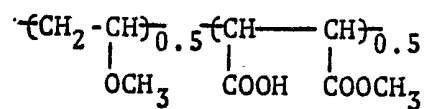
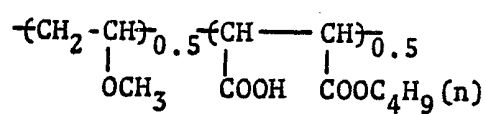
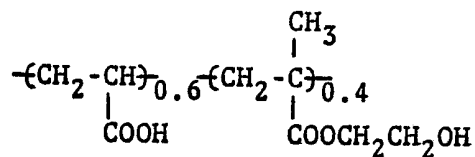
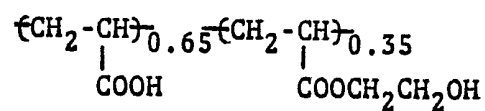
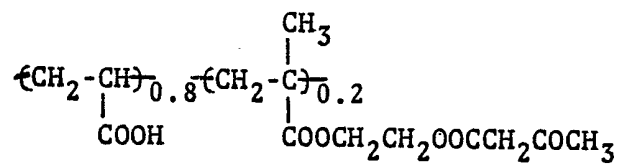
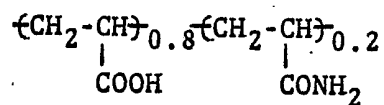


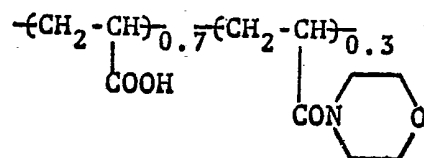
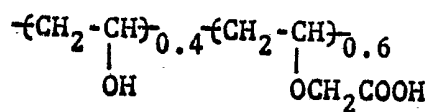
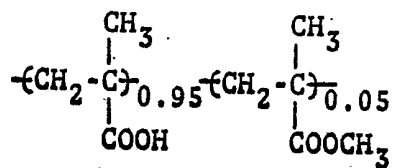
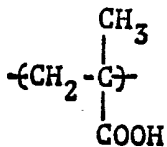
où R est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, et R_1 est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 5 atomes de carbone.

Des exemples de polymères acides utilisables dans l'invention sont donnés ci-après à titre non limitatif.

Polymère-1Polymère-2Polymère-3Polymère-4Polymère-5

Polymère-6Polymère-7Polymère-8Polymère-9Polymère-10

Polymère-11Polymère-12Polymère-13Polymère-14Polymère-15Polymère-16

Polymère-17Polymère-18Polymère-19Polymère-20

Le polymère acide utilisé dans l'invention est de préférence au moins partiellement neutralisé par un alcali. L'alcali peut être une base organique ou inorganique d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, et de préférence l'hydroxyde de sodium ou l'hydroxyde de potassium. Le degré de neutralisation est de préférence tel qu'au moins 50% des moles acide carboxylique soient neutralisés et que le pH soit compris entre 5,0 et 7,5. Conformément à la présente invention, le polymère acide est utilisé à raison de 50mg/m² à 5g/m², et de préférence de 100 mg/m² à 1 g/m².

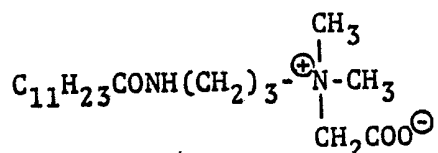
Le composé de formule générale (I) est décrit plus en détail ci-après.

Dans la formule (I), A représente de préférence un groupe $\text{-SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{\text{n}}\text{-}$, ou $\text{-CON}(\text{CH}_2)_{\text{n}}\text{-}$, R_5 étant de préférence

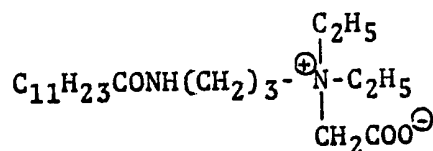
un atome d'hydrogène, B est de préférence un groupe -COO^- , R_1 et R_2 représentent de préférence un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe hydroxyalkyle de 2 à 4 atomes de carbone ou un groupe oxyde de polyéthylène, R_3 et R_4 représentent de préférence un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, et n est de préférence un entier de 2 à 4.

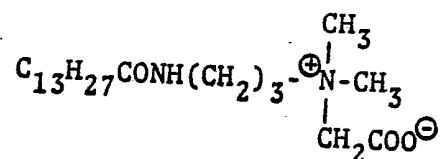
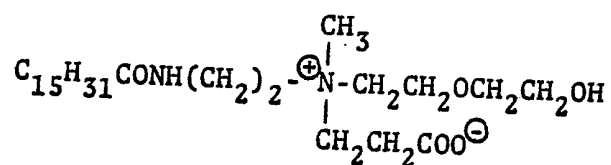
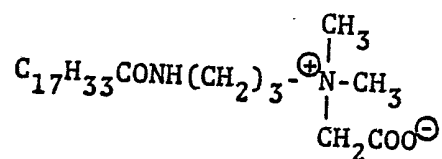
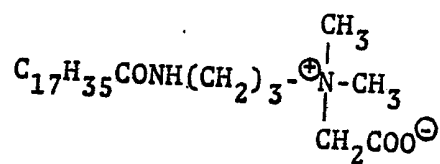
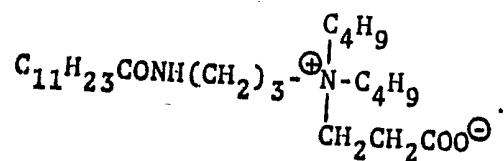
Des exemples préférentiels de composés représentés par la formule générale (I) sont donnés ci-après, cette liste n'étant bien entendu pas limitative.

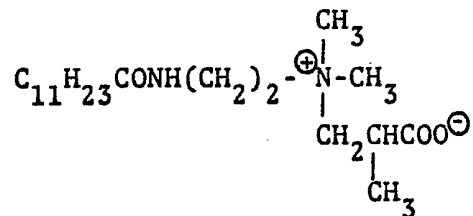
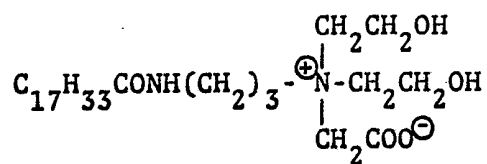
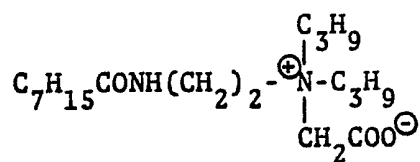
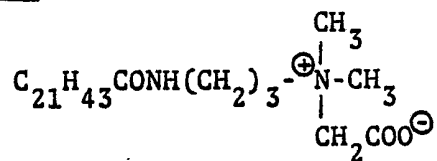
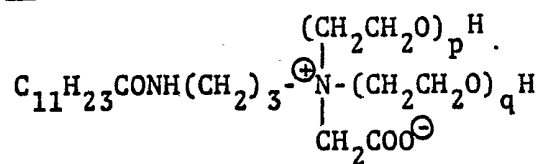
Composé (I)-1



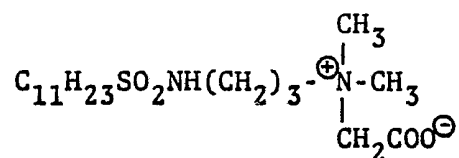
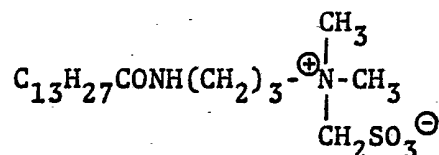
Composé (I)-2



Composé (I)-3Composé (I)-4Composé (I)-5Composé (I)-6Composé (I)-7

Composé (I)-8Composé (I)-9Composé (I)-10Composé (I)-11Composé (I)-12

$$p+q = 5$$

Composé (I)-13Composé (I)-14

La synthèse des composés de formule (I) peut s'effectuer
suivant les méthodes décrites dans la publication de brevet
japonais 5048/75, Journal of American Chemical Society vol.67
p 2095 (1947) et les brevets US 2.777 872, 2 846 417, 3 411 912
3 832 185 et 4 012 437.

Le composé de formule (I) est généralement utilisé
en une quantité comprise entre 5 et 500 mg/m² et de préférence
entre 10 et 200 mg/m².

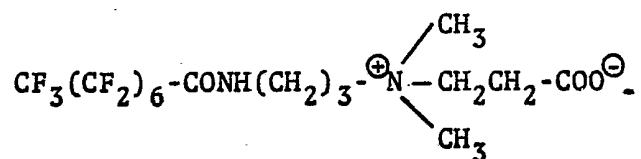
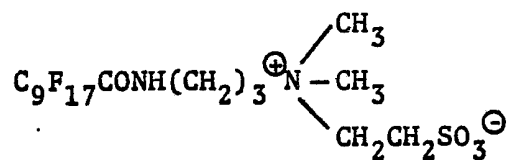
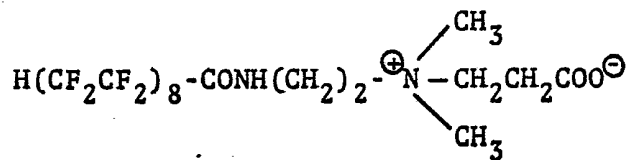
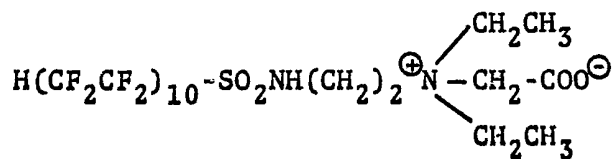
Le composé de formule générale (II) est décrit plus
en détail ci-après.

Dans la formule (II), A représente de préférence un
groupe $-\overset{\text{R}_5}{\text{CON}}(\text{CH}_2)_n-$, $-\overset{\text{R}_5}{\text{SO}_2\text{N}}(\text{CH}_2)_n$ ou $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$

R₅ étant de préférence un atome d'hydrogène, B est de préfé-
rence un groupe -COO⁻, R₁ et R₂ représentent de préférence
un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, R₃ et R₄ repré-
sentent de préférence un atome d'hydrogène et n est de préfé-
rence un entier de 2 à 4.

Des exemples préférentiels de composés représentés par
la formule (II) sont donnés ci-après, la liste n'étant pas
limitative.

$$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3 \overset{\oplus}{\underset{\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2\text{COO}^- \end{array}}{\text{N}}} (\text{CH}_3)_2$$
$$\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\overset{\oplus}{\underset{\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2\text{COO}^\ominus \end{array}}{\text{N}}}(\text{CH}_3)_2$$
$$\text{C}_9\text{F}_{19}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{COO}^-$$
$$\text{C}_9\text{F}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$$
$$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{-N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{-COO}^- \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{matrix}$$

Composé (II)-6Composé (II)-7Composé (II)-8Composé (II)-9

Les composés de formule générale (II) peuvent être préparés suivant les mêmes méthodes que les composés de formule générale (I).

Le composé de formule (II) est généralement utilisé en une quantité comprise entre 0,5 et 50 mg/m² et de préférence entre 1 et 30 mg/m².

La présente invention se caractérise notamment par l'utilisation du polymère acide, du composé de formule (I) et du composé de formule (II) en combinaison. Aucune limitation particulière ne s'impose en ce qui concerne les proportions des trois constituants, mais en général le rapport en poids du composé de formule (II) au composé de formule (I) et au polymère acide est de 1/3 à 150/10 à 1.000, et de préférence de 1/10 à 50/30 à 300.

Conformément à la présente invention, les trois constituants sont de préférence incorporés ensemble dans la couche protectrice superficielle, dans la couche dorsale ou dans une couche intermédiaire, mais de préférence dans la couche protectrice. Quand la couche protectrice superficielle ou la couche dorsale est constituée de deux couches, les trois composants suivant l'invention peuvent être incorporés en même temps dans la couche externe. Suivant une variante, le composé de formule (I) et le composé de formule (II) peuvent être incorporés dans la couche externe et le polymère acide dans une couche adjacente.

Ainsi les trois constituants suivant l'invention peuvent ne pas être incorporés dans la même couche. Par exemple, le composé de formule (I) et le composé de formule (II) peuvent être incorporés dans la couche externe tandis que le polymère acide est incorporé dans une couche adjacente, comme indiqué ci-dessus. De plus, le composé de formule (II) peut être incorporé dans la couche externe tandis que le composé de formule (I) et le polymère acide sont incorporés dans une couche adjacente. Toutefois, il est préférable que les trois constituants soient incorporés dans la même couche, et de préférence dans la couche externe.

Les couches contenant les constituants selon l'invention sont de préférence à base de gélatine. Tout type conventionnel de gélatine peut être utilisé, et par exemple une gélatine traitée à l'acide, une gélatine chaulée, une gélatine traitée aux enzymes, etc. La couche contient de 10 à 90% et de préfé-

-rence de 20 à 80% en poids de gélatine.

Les couches contenant les trois constituants suivant l'invention peuvent aussi contenir un agent de matage, un lubrifiant, de la silice colloïdale, un agent réticulant la gélatine, un agent de condensation, d'acide de carboxylique et un agent tensio-actif. L'agent de matage peut être constitué par des perles de 0,1 à 10 microns de diamètre, de silice, de méthacrylate de polyméthyle, de sulfate de baryum, de dioxyde de titane, de polyoléfine, etc.

L'agent tensio-actif peut être un agent tensio-actif non ionique tel que la saponine (de type stéroïde), un dérivé d'oxyde d'alkylène (polyéthylène glycol, condensat de polyéthylène glycol et polypropylène glycol, alkyl- ou alkylaryl-éther de polyéthylène glycol,, ester de polyéthylène glycol, ester de sorbitan de polyéthylène glycol, alkylamine ou amide de polyalkylène glycol et produit d'addition de silicone et d'oxyde de polyéthylène), des dérivés du glycidol (polyglycérade d'acide alcénysuccinique ou d'alkylphénol), des esters d'acides aliphatiques et de polyols, des esters d'alkyle, des uréthannes et des éthers de saccharides; des agents tensio-actifs anioniques comportant des groupes acides tels qu'un groupe carboxyle, sulfo, phospho, sulfate et phosphate, et par exemple un alkylcarboxylate de triterpenoïdesaponine, un alkylsulfonate, un alkylbenzène sulfonate, un alkylnaphtalène sulfonate, un alkylsulfate, un alkylphosphate, une N-acyl-N-alkyltaurine, un sulfosuccinate, un alkylphényléther de sulfoalkylpolyoxuyéthylène, et un alkylphosphate de polyéthylène; des agents tensio-actifs amphotères tels que des acides aminés, des acides aminoalkyl sulfoniques, des aminoalkyl sulfates, des phosphates des imides et des oxydes d'amine; des agents tensio-actifs cationiques tels que des sels d'alkylamines, des sels d'ammonium quaternaires aliphatiques ou aromatiques, des sels d'ammonium quaternaires hétérocycliques tels que des sels de pyridinium ou d'imidazolium, des sels de phosphonium ou de sulfonium comportant un groupe aliphatique ou hétérocyclique; des agents tensio-actifs fluorés de type anionique, non ionique, cationique ou bétaine.

Des exemples spécifiques de ces agents tensio-actifs sont donnés dans les brevets US 2 240 472, 2 831 766, 3 158 484,

3 210 191, 3 294 540, 3 507 660, 2 739 891, 2 823 123,
3 068 101, 3 415 649, 3 666 478, 3 716 828, 3 133 816,
3 441 413, 3 475 174, 3 545 974, 3 726 683, 3 843 368,
2 271 623, 2 288 266, 2 944 900, 3 253 919, 3 671 247,
5 3 722 021, 3 589 906, 3 574 924, anglais 1 012 495, 1022878,
1 179 290, 1 198 450, 1 397 218, 1 138 514, 1 159 825, 1 374 780
1 570 961, 1 503 218, belge 731 126, allemand 1 961 638,
2 556 670, et les demandes de brevet japonais publiées 117414/75,
59025/75, 21932/78, 77135/77.

10 La silice colloïdale est disponible dans le commerce
par exemple sous la marque Ludox AM (Du Pont) ou Snow Tex O
(Nissan Chemical Ind.).

Dans une couche où les trois constituants suivant la
présente invention sont incorporés simultanément, il est pos-
sible d'incorporer également un agent de condensation d'acide
15 carboxylique qui agit sur le polymère pour améliorer la résis-
tance mécanique de la couche. L'agent de condensation est donc
incorporé de préférence dans la couche qui contient le polymère
acide, mais il est possible de l'introduire dans une couche
20 adjacente. Comme exemples d'agents de condensation, on peut
citer le N-éthyl-5-phényl-isoxazolium-3'-sulfonate (réactif de
Woodward K), le perchlorate de N-t-butyl-5-méthylisoxazolium
(réactif de Woodward L), les sels d'isoxazolium décrits dans
la publication de brevet japonais 30069/69 et les brevets US
25 3 060 028, 3 316 095, 3 321 313, et 3 543 292, le N,N-dicyclo-
hexylcarbodiimide (DCC), le chlorhydrate hydrosoluble du
1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide, les carbodiimides
décrits au brevet US 3 619 236 et dans la publication de brevet
japonais 38715/71, des esters d'acides dihydroquinoline-N-car-
30 boxyliques, des sels de carbamylpyridinium, et le 6-chloro-
1-p-chlorobenzènesulfonyloxybenzotriazole.

La couche contenant les constituants suivant la présente
invention peut être formée par les techniques conventionnelles
applicables aux compositions d'enduction aqueuses, par exemple
35 l'enduction par immersion, l'enduction à la lame d'air, l'en-
duction au rideau, l'enduction par pulvérisation, l'enduction
par extrusion, etc.

Le matériau photosensible préparé conformément à la présente invention s'avère très efficace pour limiter les formations statiques par comparaison avec les matériaux photosensibles antistatiques conventionnels et, de plus, aucun des constituants du matériau suivant l'invention n'est transféré par contact sur les rouleaux transporteurs, sur l'appareil ou sur l'écran. Cet avantage est particulièrement important quand un matériau photosensible à haute sensibilité tel qu'un film couleur négatif ou un film pour rayons X est utilisé.

Le support peut être en acétate de cellulose, nitrate de cellulose, polyvinyl acétal, polycarbonate, polyester et par exemple téréphtalate de polyéthylène, polystyrène, papier baryté, ou encore un papier photographique recouvert de polystyrène, d'acétate de cellulose, de polyester ou de polyoléfine.

La couche sensible utilisée dans la présente invention est décrite plus en détail ci-après. Tout type d'halogénure d'argent conventionnel peut être utilisé dans l'invention, c'est-à-dire du chlorure, du bromure, du bromiodure, du chlorobromure, du chloriodure et du chlorobromiodure d'argent. Ces halogénures peuvent être employés isolément ou en mélanges. Un colloïde hydrophile est généralement utilisé comme liant. Ce colloïde peut être une protéine comme la gélatine et ses dérivés, des dérivés cellulosiques, l'amidon, un saccharide, y compris un polysaccharide tel que le dextrane, un caoutchouc végétal, un polymère synthétique tel que l'alcool polyvinylique, un polyacrylamide et la polyvinylpyrrolidone. Le matériau photosensible suivant la présente invention peut aussi contenir divers additifs conventionnels tels qu'un antivoile, un stabilisateur, un sensibilisateur, un additif de développement, un durcisseur, un plastifiant, un agent tensio-actif, un coupleur chromogène et un latex de polymère. On pourra se référer à ce sujet à Product Licensing Index vol.92, p.107-110 (Dec.1971) et à Research Disclosure vol.176, p.22-31 (Dec.1978).

En ce qui concerne la fabrication et le développement d'un matériau photosensible pour rayons X conforme à la présente invention, ainsi qu'un écran pour son utilisation, on pourra

se référer à Research Disclosure vol.184, p.433-441 (août 79).

Les exemples suivants illustrent l'invention plus en détail sans en limiter la portée.

EXEMPLE 1

5

On prépare par des méthodes conventionnelles d'enduction et de séchage 8 échantillons numérotés de (1) à (8), comportant chacun, successivement, une couche protectrice, une couche d'émulsion, un support constitué par un film en téréphtalate de polyéthylène, une couche d'émulsion et une
10 couche protectrice. Les compositions des couches d'émulsion et protectrice sont indiquées ci-après.

Couche d'émulsion:

Liant: 2,5 g/m² de gélatine
15 Aide d'enduction: 5 g/m²
Halogénure d'argent: AgI 1,5% AgBr 98,5% (en moles)
Antivoile: 0,5 g de 1-phényl-5-mercaptopétrazole
pour 100 g d'argent.

Couche protectrice:

20 Liant: 1,7 g/m² de gélatine
Durcisseur: 0,4 g de sel de sodium de 2-hydroxy-
-4,6-dichloro-s-triazine pour 100 g
de liant.
Aide d'enduction: 20 mg/m² de 4-(p-nonylphénoxy)-
25 butane sulfonate de sodium.
Agent de matage: 25 mg/m² de méthacrylate de polyméthyle
(dimension moyenne des particules 5 μ).

L'échantillon (1) comprend une couche d'émulsion et une couche protectrice de compositions ci-dessus. Les échantillons
30 (2) à (8) sont identiques à l'échantillon (1) à l'exception de leur couche protectrice qui contient le polymère-1 et les composés (I)-1 et (II)-1 où 60% des groupes acide carboxylique sont neutralisés par de l'hydroxyde de sodium dans le polymère-1. Les quantités utilisées sont indiquées au tableau 1 ci-après.
35 Chaque échantillon est examiné en ce qui concerne la formation des marques statiques, le degré de détérioration de l'écran, et la quantité transférée sur les rouleaux. Chaque paramètre est évalué suivant la méthode ci-dessous. Les résultats sont

regroupés au tableau 1 ci-après.

I. Mesure de l'efficacité de la limitation des marques statiques.

5 Un échantillon est maintenu sous humidité pendant un jour à 25°C dans une humidité relative de 25%, exposé dans un appareil de type AOT (Siemens Elema) équipé d'un écran de type LT-II (Dai Nippon Toryo Co. Ltd.) dans les mêmes conditions, puis développé pour faire apparaître d'éventuelles marques statiques.

II. Mesure du degré de détérioration de l'écran.

10 Un échantillon et un écran LT-II comme ci-dessus sont conservés pendant un jour à 30°C dans une humidité relative de 80%, et on fait passer une centaine d'échantillons de ce type dans une cassette munie d'un écran LT-II dans les mêmes conditions de température et d'humidité, que l'on expose aux
15 rayons X pour déceler ensuite la présence éventuelle de taches et de zones floues.

III. Mesure de la quantité transférée sur le rouleau.

Un échantillon est placé sur un appareil à ruban comprenant un dispositif d'entraînement à rouleau de caoutchouc de 10 cm de diamètre, et 10 rouleaux chromés; l'échantillon est transporté sous une tension de 5 kg à une vitesse de
20 50 m/mn pendant 30 minutes, à température et humidité ordinaires. La présence éventuelle de poussières ou de salissures sur les rouleaux est notée.

25 Les résultats du tableau 1 ci-après montrent clairement que la combinaison d'un polymère acide, d'un composé de formule générale (I) et d'un composé de formule générale (II) conformément à la présente invention procure un film pour rayons X sur lequel la formation de marques statiques
30 est efficacement limitée. De plus, on n'observe aucune détérioration sur l'écran et sur les rouleaux transporteurs.

TABLEAU 1

Echantillon	Polymère-1 (mg/m ²)	Composé (I)-1 (mg/m ²)	Composé (II)-1 (mg/m ²)	Limitation * des marques statiques	Détérioration ** de l'écran	Dépôt *** sur le rouleau
1	--	--	--	C	A	A
2	300	--	--	C	B	B
3	--	50	--	C	C	B
4	--	--	4	C	B	B
5	300	50	4	A	A	A
(invention)						
6	300	50	--	C	C	C
7	--	50	4	C	B	B
8	300	--	4	C	B	B

* Limitation des marques statiques
 A : Peu de marques statiques
 B : Nombreuses
 C : Marques statiques sur toute la surface

** Détérioration de l'écran
 A : Aucune tache ni aucun flou
 B : Quelques tâches et flous
 C : Tâches et flous sur toute la surface

*** Dépôt sur le rouleau
 A : Aucune poussière ou salissure sur le rouleau
 B : Adhérence de quelques poussières et salissures
 C : Poussières et salissures sur tout le rouleau

EXEMPLE 2

Un échantillon (11) est préparé comme l'échantillon (1) de l'exemple 1. 7 échantillons numérotés de (12) à (18) sont préparés comme l'échantillon (11) à l'exception de la couche protectrice qui contient le polymère-4, les composés (I)-2 et (II)-3 suivant l'invention; 80% des groupes acide carboxylique du polymère-4 sont neutralisés par de la potasse. Les quantités utilisées sont indiquées au tableau 2 ci-après. Ces échantillons sont examinés en ce qui concerne leur efficacité à limiter la formation de marques statiques, et le degré de détérioration de l'écran, comme dans l'exemple 1. Les résultats sont regroupés au tableau 2.

Tableau 2

	Echant. n°	Polymère-4 mg/m ²	Composé(I)-2 mg/m ²	Composé(II)-3 mg/m ²	limitation marques statiques	Détérioration de l'écran
15	11	--	--	--	C	A
	12	400	50	2	A	A
	13	1000	50	2	A	A
20	14	6000	50	2	A	C
	15	400	600	2	B	C
	16	400	50	30	A	A
	17	400	50	60	C	C
	18	400	50	--	C	C

Comme le montrent les résultats du tableau 2 ci-dessus, les valeurs optimales en ce qui concerne les quantités des trois constituants suivant la présente invention sont de l'ordre de 50 à 5000 mg/m² pour le polymère acide, 5 à 500 mg/m² pour le composé de formule (I) et 0,5 à 50 mg/m² pour le composé de formule (II).

EXEMPLE 3

Par les méthodes conventionnelles d'enduction et de séchage, on prépare les échantillons (21) à (24) qui comprennent chacun un support constitué par un film en triacétyl-cellulose enduit sur une face par une couche dorsale et une couche protectrice, et sur l'autre face par une couche anti-halo, une

couche sensible au rouge, une couche intermédiaire, une couche sensible au vert, une couche filtre jaune, une couche sensible au bleu et une couche protectrice. Les compositions des couches sont indiquées ci-après.

5 Première face:

Couche dorsale:

Liant: 6,2 g/m² de gélatine
 Sel: 0,1 g/m² de nitrate de potassium
 Durcisseur: 0,6 g de bis(vinylsulfonylméthyl)éther par
 10 100 g de liant.

Couche protectrice de la couche dorsale:

Liant 2,2 g/m² de gélatine
 Agent de matage: 20 mg/m² de méthacrylate de polyméthyle
 (dimension moyenne des particules 2,5 μ).

15 Durcisseur: 1,2 g de bis(vinylsulfonylméthyl)éther par
 100 g de liant.

Aide d'enduction: 60 mg/m² de $\text{NaO}_3\text{S}-\underset{\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9}{\text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9}$

Deuxième face:

20 Couche anti-halo:

Liant: 4,4 g/m² de gélatine
 Durcisseur: 5 g de bis(vinylsulfonylméthyl)éther par
 100 g de liant.
 Aide d'enduction: 4 mg/m² de dodécylbenzène sulfonate de
 sodium.

25 Composé actif: 0,4 g/m² d'argent colloïdal noir.

Couche sensible au rouge:

Liant: 7 g/m² de gélatine
 Durcisseur: 0,7 g de sel de sodium de 2-hydroxy-4,6-dichloro-
 30 -s-triazine par 100 g de liant + 2 g de bis-
 -(vinylsulfonylméthyl)éther par 100 g de liant.

Aide d'enduction: 10 mg/m² de dodécylbenzène sulfonate de
 sodium.

Enduit d'argent: 3,1 g/m²

35 Halogénure d'argent: AgI 2% + AgBr 98% (en moles)

Antivoile 0,9 g de 4-hydroxy-6-méthyl-1,3,3a,7-tétraza-
 indène par 100 g d'argent.

Coupleur: 38 g de 1-hydroxy-4-(2-acétylphényl)azo-N-
-[4-(2,4-di-t-amyphénoxy)butyl]-2-naphtamide
par 100 g d'argent.

5 Colorant sensibilisateur: 0,3 g de sel de pyridinium d'hydroxyde
d'anhydro-5,5'-dichloro-9-éthyl-3,3'-di(3-sulfo-
propyl)thiacarbocyanine par 100 g d'argent.

Couche intermédiaire:

Liant: 2,6 g de gélatine.

10 Durcisseur: 6 g de bis(vinylsulfonylméthyl)éther par
100 g de liant.

Aide d'enduction: 12 mg/m² de dodécylbenzène sulfonate de
sodium.

Couche sensible au vert:

Liant: 6,4 g/m² de gélatine.

15 Durcisseur: 0,7 g de sel de sodium de 2-hydroxy-4,6-dichloro-
-s-triazine par 100 g de liant + 2 g de bis-
(vinylsulfonylméthyl)éther par 100 g de liant.

Aide d'enduction: 9 mg/m² de dodécylbenzène sulfonate de
sodium.

20 Enduit d'argent: 2,2 g/m².

Halogénure: AgI 3,3% + AgBr 96,7% (en moles).

Stabilisateur: 0,6 g de 4-hydroxy-6-méthyl-1,3,3a,7-tétraza-
indène par 100 g d'argent.

25 Coupleur: 37 g de 1-(2,4,6-trichlorophényl)-3-{3-[(2,4-
di-t-amyphénoxy)acétamido]benzamido}-4-(4-
méthoxyphényl)azo-5-pyrazolone par 100 g d'Ag.

30 Colorant sensibilisateur: 0,3 g de sel de pyridinium
d'hydroxyde d'anhydro-5,5'-diphényl-9-éthyl-
3,3'-di(2-sulfoéthyl)oxacarbocyanine par 100 g
d'argent.

Couche filtre jaune:

Liant: 2,3 g/m² de gélatine.

Agent filtrant: 0,7 g/m² d'argent colloïdal jaune.

35 Durcisseur: 5 g de bis(vinylsulfonylméthyl)éther par
100 g de liant.

Agent tensio-actif: 7 mg/m² de bis(2-éthylhexyl)-2-sulfo-
natosuccinate de sodium.

Couche sensible au bleu:

Liant: 7 g/m² de gélatine.

Durcisseur: 0,7 g de sel de sodium de 2-hydroxy-4,6-dichloro-s-triazine par 100 g de liant + 2 g de bis(vinylsulfonylméthyl)éther par 100 g de liant.

Aide d'enduction: 8 mg/m² de dodécylbenzène sulfonate de sodium.

Enduit d'argent: 2,2 g/m².

10 Halogénure: AgI 3,3% + AgBr 96,7% (en moles).

Stabilisateur: 0,4 g de 4-hydroxy-6-méthyl-1,3,3a,7-tétraza-indène par 100 g d'argent.

15 Coupleur: 45 g de 2'-chloro-5'-(2-(2,4-di-t-amylphénoxy)-butyramido)- α -(5,5'-diméthyl-2,4-dioxo-3-oxazolidinyl)- α -(4-méthoxybenzoyl)acétanilide par 100 g de liant.

Couche protectrice:

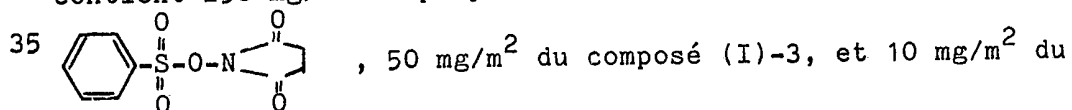
Liant: 2 g/m² de gélatine + 0,3 g/m² de copolymère styrène / anhydride maléique (1/1) de poids moléculaire moyen égal à 100.000.

20 Durcisseur: 5 g de bis(vinylsulfonylméthyl)éther par 100 g liant.

Aide d'enduction: 5 g/m² de dioctylsulfosuccinate de sodium.

25 Agent de matage: 500 mg/m² d'agent de matage d'halogénure d'argent (dimension moyenne des particules 2 μ) tel que le bromure d'argent.

L'échantillon (21) ne comporte que les couches de composition indiquée ci-dessus. L'échantillon (22) est identique à l'échantillon (21) à l'exception de sa couche dorsale qui contient le polymère-2 (350 mg/m²), le composé (I)-6 (75 mg/m²) et le composé (II)-5 (5 mg/m²) le polymère-2 étant neutralisé à pH 7 par de l'hydroxyde de sodium. L'échantillon (23) est identique à l'échantillon (21) à l'exception de sa couche dorsale qui contient 250 mg/m² du polymère-19, 3 mg/m² du composé de formule



composé (II)-8, le polymère-19 étant neutralisé à pH 6,5 par de l'hydroxyde de sodium. L'échantillon (24) est identique à l'échantillon (21) à l'exception de sa couche dorsale qui contient 400 mg/m² du polymère-1, 100 mg/m² du composé (I)-14, et 5 mg/m²

du composé (II)-2, le polymère-1 étant neutralisé à pH 6,5 par de l'hydroxyde de potassium.

On mesure l'efficacité de la limitation de la formation des marques statiques et du dépôt de salissures sur les rouleaux 5 pour chacun de ces échantillons comme indiqué dans l'exemple 1. Les résultats sont regroupés au tableau 3 ci-dessous.

TABLEAU 3

	Echantillon	Marques statiques	Quantité de dépôts
10	(21)	C	A
	(22)	A	A
	(23)	A	A
	(24)	A	A

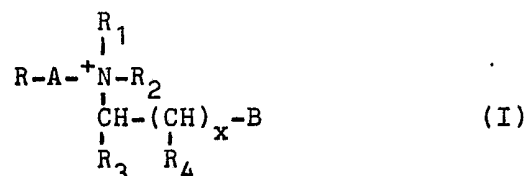
15 Les résultats du tableau 3 ci-dessus montrent que les constituants utilisés conformément à la présente invention procurent un film qui n'occasionne qu'un faible dépôt sur les rouleaux transporteurs par comparaison avec les composés connus, et que la formation des marques statiques est très efficacement limitée.

REVENDEICATIONS

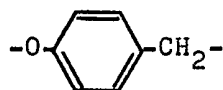
1. Matériau photosensible à l'halogénure d'argent, caractérisé en ce qu'il contient:

un polymère hydrosoluble filmogène dérivé d'un monomère comportant un groupe acide carboxylique;

5 un composé de formule générale (I)



dans laquelle A est un groupe $-\text{SO}_2\overset{\text{R}_5}{\text{N}}(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{CON}(\overset{\text{R}_5}{\text{CH}_2})_n-$



ou une liaison chimique; R est un groupe hydro-

carboné saturé ou insaturé de 8 à 22 atomes de carbone quand

A est une liaison chimique, et un groupe hydrocarboné saturé

10 ou insaturé de 7 à 21 atomes de carbone dans les autres cas;

R_5 est un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou un groupe

éthyle; B est un groupe $-\text{COO}^-$ ou SO_3^- ; R_1 et R_2 représentent

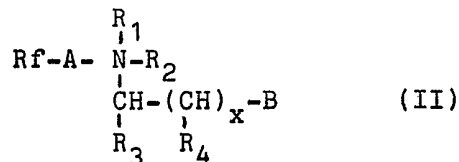
un groupe alkyle ou hydroxyalkyle de 1 à 18 atcmes de carbone,

ou un groupe oxyde de polyalkylène; R_3 et R_4 représentent un

15 atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de car-

bione; n est un entier de 2 à 8; x est égal à 0 ou 1;

et un composé de formule générale (II)



dans laquelle A, B, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et x ont la même significa-

tion que dans la formule (I); Rf est un groupe perfluoroalkyle

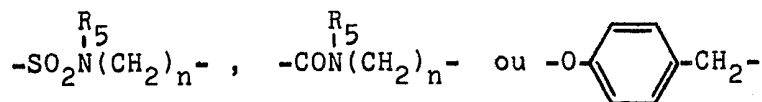
20 de 8 à 22 atomes de carbone quand A est une liaison chimique,

et un groupe perfluoroalkyle de 7 à 21 atomes de carbone dans

les autres cas.

2. Matériau photosensible selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère hydrosoluble filmogène est un homopolymère ou un copolymère d'un monomère vinylique comportant un groupe carboxyle.
- 5 3. Matériau photosensible selon la revendication 2, caractérisé en ce que le monomère vinylique comportant un groupe carboxyle est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'anhydride maléique, l'acide cinnamique, l'acide crotonique, l'acide citraconique, le p-carboxystyrène et le
- 10 vinyl- α -carboxyméthyléther.
4. Matériau photosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le poids moléculaire du polymère est compris entre 5000 et 50.000 environ.
5. Matériau photosensible selon la revendication 4,
- 15 caractérisé en ce que le poids moléculaire du polymère est compris entre 10.000 et 200.000 environ.
6. Matériau photosensible selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le polymère hydrosoluble filmogène est utilisé à raison de 50mg/m² à 5g/m² environ.
- 20 7. Matériau photosensible selon la revendication 6, caractérisé en ce que le polymère hydrosoluble filmogène est utilisé à raison de 100 mg/m² à 1 g/m² environ.
8. Matériau photosensible selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans le composé de formule (I), A est
- 25 un groupe $\text{-SO}_2\overset{\text{R}_5}{\underset{|}{\text{N}}}(\text{CH}_2)_n\text{-}$ ou $\text{-CON}(\overset{\text{R}_5}{\underset{|}{\text{CH}_2}})_n\text{-}$, R₅ est un atome d'hydrogène, B est un groupe -COO^- , R₁ et R₂ représentent un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe hydroxy-alkyle de 2 à 4 atomes de carbone ou un groupe oxyde de poly-
- 30 éthylène, R₃ et R₄ représentent un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et n est un entier de 2 à 4.
9. Matériau photosensible selon la revendication 1 ou 8, caractérisé en ce que le composé de formule (I) est utilisé à raison de 5 à 500 mg/m².
10. Matériau photosensible selon la revendication 9,
- 35 caractérisé en ce que le composé de formule (I) est utilisé à raison de 10 à 200 mg/m².

11. Matériau photosensible selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans la formule (II), A représente un groupe



5 R_5 est un atome d'hydrogène, B est un groupe $-\text{COO}^-$, R_1 et R_2 représentent un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, R_3 et R_4 représentent un atome d'hydrogène, et n est un entier de 2 à 4.

12. Matériau photosensible selon l'une quelconque des
10 revendications 1 et 11, caractérisé en ce que le composé de formule (II) est utilisé à raison de 0,5 à 50 mg/m² environ.

13. Matériau photosensible selon la revendication 12, caractérisé en ce que le composé de formule (II) est utilisé à raison de 1 à 30 mg/m² environ.

15 14. Matériau photosensible selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 3, 8 et 11, caractérisé en ce que le rapport en poids du composé de formule (II) au composé de formule (I) au polymère est de 1/3 à 150/10 à 1000.

15. Matériau photosensible selon la revendication 14,
20 caractérisé en ce que le rapport en poids du composé de formule (II) au composé de formule (I) au polymère est de 1/10 à 150/30 à 300.

16. Matériau photosensible selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 3, 8 et 11, caractérisé en ce que le polymère, le composé de formule (I) et le composé de formule (II) sont incorporés ensembles dans une couche protectrice superficielle, une couche dorsale ou une couche intermédiaire.

17. Matériau photosensible selon la revendication 16,
25 caractérisé en ce que le polymère, le composé de formule (I) et le composé de formule (II) sont incorporés ensembles dans la couche externe d'un matériau photographique.

18. Matériau photosensible selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 3, 8, et 11, caractérisé en ce que le composé de formule (I) et le composé de formule (II) sont
35 incorporés dans la couche externe du matériau photographique,

tandis que le polymère est incorporé dans une couche adjacente.

19. Matériau photosensible selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 3, 8 et 11, caractérisé en ce que le polymère est présent à raison de 5 à 5.000 mg/m², le composé
5 de formule (I) est présent à raison de 5 à 500 mg/m² et le composé de formule (II) est présent à raison de 0,5 à 50 mg/m².