

①②

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

②① Numéro de dépôt: **81400795.1**

⑤① Int. Cl.³: **G 03 C 1/60, G 03 C 1/52**

②② Date de dépôt: **20.05.81**

④③ Date de publication de la demande: **24.11.82**
Bulletin 82/47

⑦① Demandeur: **INTERNATIONAL DIAZO CHAPEL et Cie**
Société dite, 7 Rue du Grand Champ, F-73000 Bassens
(FR)

⑦② Inventeur: **Schaeffer, André, 71 Avenue Albert 1er,**
F-92500 Rueil (FR)
Inventeur: **Wagner, Antoine, 89 Chemin de Pré-Bron,**
F-73000 Chambéry (FR)

⑧④ Etats contractants désignés: **DE GB IT**

⑦④ Mandataire: **Lavoix, Jean et al, c/o Cabinet**
Lavoix 2, Place D'Estienne D'Orves, F-75441 Paris
Cedex 09 (FR)

⑤④ **Matériau diazotype développable par la vapeur, l'eau ou la chaleur.**

⑤⑦ L'invention a pour objet un matériau diazotype développable à la chaleur, à la vapeur ou à l'eau, comportant un sel de diazonium photosensible stabilisé par un acid non diffusible, ainsi qu'une ou plusieurs couches de développement pouvant contenir le copulant, localisées au recto ou au verso du support utilisé, des produits évitant l'interpénétration des agents actifs, empêchant le lavage d'une couche par l'autre au moment de la fabrication, freinant l'absorption de l'humidité ambiante à température ordinaire, absorbant les produits volatils alcalins à température ordinaire, séparant les réactifs essentiels pour éviter leur réaction spontanée, libérant un plastifiant accélérateur au moment du développement, réduisant la température d'activation, améliorant le développement par formation d'un sel insoluble avec l'acid de stabilisation, libérant un acide faible non volatil en cas d'attaque par l'humidité.

L'ensemble de tous ces facteurs donne des produits stables avant leur emploi, développant dans les machines héliographiques dites «à sec» au moyen d'eau ou dans les machines dites «semi-humides», également au moyen d'eau, soit par un réglage approprié, soit par adjonction d'un dispositif adéquat.

EP 0 065 053 A1

Matériau diazotype développable par la vapeur,
l'eau ou la chaleur.

On connaît actuellement des produits héliographi-
ques développables par la chaleur. Ils donnent d'excel-
lents résultats, mais présentent quatre inconvénients :

1) Ils nécessitent une machine adaptée à leur mo-
5 de de développement.

2) Ils ne résolvent pas entièrement le problème
de la pollution, une certaine odeur d'ammoniac (qui se
forme au cours du développement thermique) restant per-
ceptible.

10 3) Leur stabilité avant emploi est plus faible
que celle des produits diazotypes ordinaires par suite
de leur tendance à former spontanément le colorant azoï-
que normalement produit seulement au cours des développe-
ments thermiques.

15 4) Certains d'entre eux donnent des tirages "con-
caves" ou même roulent sur eux-mêmes peu de temps après
leur traitement, par suite de l'absorption d'humidité
par les produits chimiques nécessaires au développement
thermique.

20 a) Un des buts de l'invention est la réalisation
de produits diazotypes papier, calque et films utilis-
bles aussi bien dans les machines à développement ther-
mique que dans celles "semi-humides", que dans celles à
sec.

25 Dans le cas des machines à l'ammoniaque, la solu-
tion d'ammoniaque sera remplacée par de l'eau.

Dans le cas des machines semi-humides, le révéla-
teur sera remplacé par de l'eau ou tout simplement éli-
miné si la machine comporte une section de séchage. Dans
30 ce cas, le développement sera purement thermique.

Certaines machines "à sec" ne seront pas en me-
sure de développer les produits ci-dessus, notamment

dans le cas où le chauffage de leur section de développement est notoirement en dessous de 80°, ou encore si elles ne comportent pas le dispositif de vaporisation de l'ammoniaque normalement utilisé, ce dispositif étant
5 nécessaire pour vaporiser de l'eau dans le cas de l'emploi de produits selon l'invention.

b) Un autre but de l'invention est donc de proposer un dispositif simple, adaptable à ces machines, permettant le développement à la vapeur.

10 c) Un autre but de l'invention est l'élimination de toute odeur d'ammoniac ou d'amine au cours du traitement thermique. Cette élimination est obtenue entre autres par l'utilisation, comme agents alcalins du système de développement, de semi-hydroxydes alcalinoterreux
15 d'acides volatils. Ces produits ont la particularité de réagir à chaud, par leur groupe OH, avec les sels d'ammonium ou d'amines pour libérer une base et de libérer simultanément un acide faible capable de se recombinaer à froid avec l'excès de base pour former un sel inodore.

20 d) Un autre but de l'invention est de fournir des produits diazotypes développables à la chaleur, à la vapeur ou à l'eau, d'une stabilité avant emploi notoirement supérieure à celle des papiers à développement thermique actuellement connus.

25 e) Un autre but de l'invention est la réalisation de produits diazotypes à développement thermique, à la vapeur ou à l'eau, ne présentant pas un "tuilage" concave inacceptable.

f) Un autre but de l'invention est la réalisation
30 de couches de développement à l'eau, à la vapeur ou thermique telles que le produit fini possède une surface brillante.

Dans ce qui suit, le terme "développable à la vapeur" doit être pris dans son sens le plus large. C'est
35 ainsi, par exemple, que certains des produits proposés

nécessitent simplement d'être humectés sur leur face sensible : la quantité d'eau absorbée suffit absolument pour que, au cours du séchage à température ambiante, le colorant azoïque recherché se forme avec un excellent
5 rendement.

Dans ces conditions, la réaction de développement prendra de 10 à 15 minutes. Elle est très accélérée bien entendu si, après avoir soumis la feuille à un traitement à l'eau, on la sèche, comme c'est le cas dans les
10 machines dites "semi-humides". Dans ce cas, le développement demandera quelques secondes seulement.

Les produits diazotypes à développement thermique actuellement connus opèrent à partir d'un système chimique contenu dans la face du support opposée à celle de
15 la couche photosensible. Le développement thermique se fait à 110°, demande environ 10 secondes et produit de l'ammoniac. Ce gaz traverse le support et va former le colorant azoïque dans la couche se trouvant sur le recto du support. Il s'ensuit que ce gaz doit être très bien
20 bloqué dans la section de développement de la machine, sous peine de le voir se perdre, ceci réduisant le pouvoir de développement. De fait, le simple chauffage d'une feuille de ce type à l'air libre n'amène la formation que d'une quantité très faible de colorant, l'ammoniac
25 s'échappant avant d'avoir eu la possibilité de faire augmenter suffisamment le pH de la couche sensible pour produire le colorant recherché.

On comprendra donc qu'un tel produit est absolument inadapté au but poursuivi par la présente invention,
30 qui est de réaliser des produits diazotypes développant sur des machines prévues pour d'autres modes de développement.

En d'autres termes, les produits objets de l'invention doivent développer complètement à 80-90° en présence d'humidité, sans qu'un contact étanche soit réalisé
35

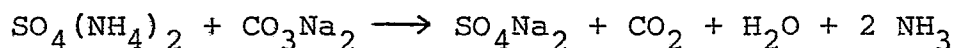
entre le support et la source de chaleur.

Ceci est à la fois une condition indispensable et une différence essentielle avec les produits thermiques actuellement connus.

5 Les réactions aboutissant au type de développement recherché sont obtenues par l'action de la température, de l'humidité ou des deux, sur un ensemble de produits chimiques contenus dans une ou plusieurs couches.

Le principe de développement consistant à faire
10 réagir un sel d'ammonium ou d'amine avec un sel alcalin pour libérer de l'ammoniac ou une amine est connu en soi. Il a été décrit notamment dans le brevet français 1.127.337, abandonné entre-temps, et ne fait donc pas partie des revendications de la présente invention.

15 Un tel système peut être représenté par l'équation suivante :



20 L'ammoniac et l'eau formés développent l'image diazoïque. Des sels d'amines peuvent également être utilisés.

L'objet de l'invention est l'utilisation d'un ensemble de facteurs physicochimiques englobant de nombreux produits non décrits dans la littérature permettant d'obtenir des produits diazotypes stables avant
25 l'emploi, utilisant le principe ci-dessus pour obtenir le développement tel que précisé plus haut.

La liste qui suit rassemble les facteurs ayant
30 une influence prépondérante pour l'obtention de produits selon l'invention :

1) La disposition des couches réactives.

2) La présence, la nature et la disposition des produits empêchant l'interpénétration des couches.

35 3) La présence de substances empêchant le lavage

du sel de diazonium par la couche aqueuse que l'on lui superpose.

4) La présence de sels d'acide ou de composés d'inclusions d'acides, capables d'absorber à température ambiante, l'humidité et les bases éventuellement produites, pour former un sel stable les restituant ou non au cours du développement.

5) L'emploi de sels symétriques ou asymétriques de l'éthylène diamine, de la diéthylène-triamine, de la triéthylène-tétramine, de l'hexaméthylène-diamine, donnant avec certains sels d'ammonium ou d'amine des mélanges à point de fusion réduit ainsi qu'un développement sans contact amélioré par suite de leur volatilité plus faible.

6) L'utilisation comme produits de stabilisation de la couche photosensible, d'acides incapables de migrer dans les couches adjacentes.

7) L'utilisation de couches dorsales freinant la pénétration d'humidité par le dos du support et absorbant l'alcalinité qui peut être présente.

8) La séparation des produits réactionnels au moyen de pigments inertes.

9) La présence, dans la couche externe, d'une cire hydrophobe fusible à la température de développement, ou d'un mélange de cires contenant au moins une telle cire.

10) L'utilisation, comme accélérateur de développement, de plastifiants liquides à la température de développement, utilisés comme composés solides d'inclusion, le plastifiant étant libéré uniquement au moment du développement.

11) L'emploi au moins partiel, comme agents alcalins de développement et de désodorisation, de dérivés alcalino-terreux mi-oxydes, mi-sels.

12) L'utilisation de sels d'acides faibles vola-

tils pouvant donner lors du développement une réaction de précipitation avec l'acide fort de stabilisation de la couche photosensible, réaction libérant un acide faible volatil servant à absorber les odeurs résiduelles.

5 13) L'emploi du ou des copulants dans une couche autre que celle qui contient le sel de diazonium. La réunion de ces produits pour la production de colorants azoïques se fera seulement au moment du développement. On augmente ainsi considérablement la stabilité du système avant emploi.

Cet ensemble de conditions sera dorénavant appelé "la liste".

De façon générale, de bons produits selon l'invention sont obtenus si au moins six de ces facteurs sont
15 utilisés correctement et simultanément. Les explications qui suivent permettront une meilleure compréhension des principes employés pour la réalisation de l'invention :

1) Pour les points 1, 2, 3 et 5 de la liste mentionnée ci-dessus :

20 1-1) Le système réactionnel comprend au moins deux produits (un sel alcalin et un sel d'ammonium et/ou d'amine) et est coulé en une seule couche, les deux produits étant utilisés sous forme de pigments broyés en présence d'un liant organique, un liant par pigment.

25 Les liants seront choisis de façon telle qu'ils ne soient pas miscibles (afin d'assurer la séparation des réactifs) tout en donnant une dispersion finale homogène non floculée. Cette dernière condition est essentielle, toute flocculation provoquant une pénétration du
30 liquide organique (et du liant y restant encore dissous) dans la couche adjacente, ce qui réduit la vitesse de développement.

L'exemple 1 décrit un tel système de liants.

Dans cet exemple, les liants non miscibles sont représentés par la Movilith 20 (Hoescht) et le Dinotal (Dyno

Inustrier S.A. Norvège).

D'autres mélanges du même genre sont par exemple :

Le SAIB (Kodak) et la Dercolyte S 85 (Chevassus).

La Movilith 20 et l'Uralac 36480.

- 5 Le Solpolac 300 (Cafaro) et l'Ethylcellulose 100 (Hercules).

Le Rhodopas M (Rhône Poulenc) et l'Ethylcellulose 100.

La Movilith 50 et la Dercolyte S 85.

L'Uralac 45 et l'Ethylcellulose 100.

- 10 L'Uralac et le Paraloïd B 66 (Rohm et Haas).

Le Rhodopas M et le Paraloïd A T 10.

Le Solpolac 10 et l'Uralac 45.

La Movilith 20 et l'Alphtalat V AC 20/30 (Hoescht).

La Dercolyte S 85 et le Dynomin (Dyno).

- 15 Les divers exemples décrits montrent l'emploi de certains mélanges de ce type. La couche photosensible par dessus laquelle est coulé ce mélange contiendra des produits répulsifs empêchant toute pénétration du liquide organique de la couche réactive. Une telle pénétra-
20 tion, entraînant du liant dans la couche inférieure, freinerait en effet de façon considérable, au cours du développement, la réaction de neutralisation de l'acide se trouvant dans cette dernière.

- 25 Cette imperméabilisation est obtenue dans l'exemple N° 1 et celui N° 2 par la concentration élevée des sels utilisés dans la couche photosensible. Ces derniers établissent une barrière totale à la pénétration du solvant de la deuxième couche, ce qui est une des conditions de l'invention.

- 30 Les produits dits "répulsifs" comprendront les sels minéraux neutres, assez solubles pour être employés dans une concentration telle que la surcouche de liquide organique ne puisse imbiber la couche les comportant.

- 35 De tels produits sont, par exemple, les halogénures alcalins et alcalino-terreux, certains sels d'ammo-

nium stables tels $\text{NH}_4 \text{ Br}$, $\text{NH}_4 \text{ Cl}$, c'est-à-dire incapables de dégager spontanément de l'ammoniac. Leur concentration peut aller jusqu'à 50 % de l'eau utilisée.

Outre ces produits, certains liants peuvent aider
5 à cet effet. Citons :

- . Les Méthylcelluloses,
- . Carboxyméthylcellulose,
- . Polyvinylpyrrolidones,
- . Alcools polyvinyliques,
- 10 . Polyacrylates de sodium et d'ammonium,
- . Les gommes naturelles, etc.

1-2) Dans le cas où le système de développement est coulé en deux couches par dessus la couche photosensible, la première pourra très bien être à base d'eau.
15 Dans ce cas, l'agent répulsif pourra être le sel d'ammonium ou d'amine (ou les deux) servant au développement.

La couche aqueuse comportera aussi, éventuellement, un produit tel qu'un thiocyanate précipitant le sel de diazonium de la couche photosensible, l'empêchant
20 ainsi d'être "lavé".

Le coulage et le séchage d'une telle couche ne comporte alors aucune difficulté. Ceci est décrit dans l'exemple N° 3.

La première couche de développement consiste en
25 une solution aqueuse de sulfamate d'ammonium. Le sulfo-cyanure d'ammonium sert à bloquer toute solubilisation du sel de diazonium de la couche inférieure, en le précipitant sous une forme totalement insoluble. Le rôle du phosphate monoammonique sera précisé ultérieurement,
30 ainsi que celui de l'éthylène diamine monochlorhydrate, monoformiate.

La deuxième couche de développement consiste essentiellement en une dispersion de bicarbonate de sodium dans du toluène. Cette dispersion est obtenue par
35 broyage au moyen de l'un des moyens actuellement connus,

tels que broyeur à boulet, à sable ou à billes.

On ajoute également un liant destiné à fixer la couche organique sur la première couche de développement.

Lors du développement à la vapeur, par exemple,
5 le sulfamate d'ammonium, l'éthylène diamine monochlorhydrate monoformate et le phosphate monoammonique se dissolvent et réagissent avec le bicarbonate de sodium pour former de l'ammoniaque et de l'éthylène diamine. Ces deux bases neutralisent le sulfate acide de la couche
10 photosensible, ce qui provoque la formation de colorant entre le sel de diazonium et le copulant utilisé.

1-3) Le système réactionnel est coulé en une ou deux couches, au dos d'un support papier.

Ces deux cas s'apparentent aux papiers à développement thermique actuellement utilisés. Comme nous l'avons précisé, ces produits ne peuvent être utilisés pour
15 d'autres machines que celles à développement thermique, car si le développeur n'est pas construit de façon à empêcher toute fuite d'ammoniac, le développement n'a pas
20 lieu, le gaz s'échappant avant d'avoir pu servir à la formation de l'image.

Il était donc indiqué d'utiliser, au lieu de sels d'ammonium, des sels d'amines, avec l'espoir que leur volatilité plus faible éliminerait l'inconvénient ci-dessus. En fait, outre que de tels sels sont très hygroscopiques, ce qui en interdit l'emploi pour des raisons
25 évidentes de stabilité, les amines produites diffusent trop lentement à travers le support du fait de leur poids moléculaire, pour être d'un emploi possible.

30 Or, la demanderesse a trouvé que la diamine la plus légère, l'éthylène diamine, est parfaitement adaptée aux besoins de l'invention.

Cette diamine fournit de très nombreux sels avec les acides forts. Ces sels sont stables au sens entendu
35 ici : ils ne libèrent aucune base, même au cours d'un

stockage prolongé. Ils ne sont pas hygroscopiques. Particulièrement intéressants sont certains sels asymétriques, non décrits dans la littérature et donc revendus également en tant que produits nouveaux. Bien entendu, l'utilisation de ces produits peut se faire également lors du coulage de couches sur le recto du produit diazotype.

En général, les points de fusion de ces substances sont plus élevés que souhaité, mais la demanderesse a trouvé que presque tous forment des eutectiques avec certains sels d'ammonium d'acides forts. On obtient ainsi des mélanges fondant aux environs de 100°, ce qui est plus que suffisant pour le but poursuivi qui est la libération d'éthylène diamine au cours d'une réaction thermique. Cette base diffuse facilement à travers le support et développe l'image azoïque de l'autre côté sans qu'il soit besoin d'aucun dispositif de blocage du gaz. Un tel produit développera bien entendu dans les machines thermiques, mais aussi dans la section de séchage des machines semi-humides, ce que les papiers thermiques actuels ne peuvent faire.

Le développement à la vapeur reste possible, quoique plus lent que celui obtenu avec des couches localisées par dessus la couche photosensible.

Si un tel système est coulé en une couche, le sel d'éthylène diamine et le sel d'ammonium seront broyés ensemble avec un liant et un liquide organique. Le sel alcalin subira le même traitement. Le mélange du tout sera coulé sur le dos ou la face d'un support papier sensibilisé.

Si le système est coulé en deux couches, la première à base d'eau contiendra le sel en solution. On y dissoudra également l'additif permettant l'obtention d'un point de fusion diminué. Après coulage et séchage, on coulera la deuxième couche contenant le sel alcalin

en suspension dans un liquide organique en présence d'un liant, d'une cire et d'un accélérateur de développement. Ceci est décrit dans l'exemple N° 4.

Les sels d'éthylène diamine utilisables pour les
5 besoins de l'invention sont par exemple les suivants :

- | | | |
|----|--------------------------------------|----------------|
| 1) | le dichlorhydrate d'éthylène diamine | sublim. : 300° |
| 2) | le dibromhydrate d'éthylène diamine | F : 350° |
| 3) | le dinitrate d'éthylène diamine | F : 180° |
| 4) | l'oxalate neutre | F : 155° |

10 Les sels asymétriques nouveaux d'éthylène diamine sont par exemple les suivants :

- | | | |
|-----|---|----------|
| 5) | le monoformiate monochlorohydrate
d'éthylène diamine | F : 260° |
| 6) | le monoacétate monochlorohydrate
d'éthylène diamine | F : 260° |
| 7) | le monoacétate monosulfamate d'éthylène
diamine | F : 150° |
| 8) | le monoformiate monosulfamate
d'éthylène diamine | F : 163° |
| 9) | le monopropionate monochlorohydrate
d'éthylène diamine | F : 260° |
| 10) | le monocaproate monochlorohydrate
d'éthylène diamine | F : 230° |
| 11) | le monoacétate mononitrate d'éthylène
diamine | F : 173° |

L'abaissement du point de fusion obtenu à partir de certains de ces produits est le suivant :

- | | | |
|-------------------|-----------------------------|----------|
| Produit n° 1 : | + 50 % sulfamate d'ammonium | F : 190° |
| Produit n° 3 : | + 50 % sulfamate d'ammonium | F : 115° |
| 30 Produit n° 4 : | + 50 % sulfamate d'ammonium | F : 70° |
| Produit n° 8 : | + 50 % sulfamate d'ammonium | F : 110° |
| Produit n° 3 : | + 50 % nitrate d'ammonium | F : 100° |
| Produit n° 4 : | + 50 % nitrate d'ammonium | F : 90° |
| Produit n° 7 : | + 25 % sulfamate d'ammonium | F : 120° |
| 35 Produit n° 7 : | + 50 % sulfamate d'ammonium | F : 82° |

	Produit n° 7 : + 50 % phosphate monoammonique	F : 190°
	Produit n° 7 : + 25 % phosphate monoammonique	
	+ 25 % sulfamate d'ammonium	F : 120°
	Produit n° 6 : + 25 % sulfamate d'ammonium	F : 120°
5	Produit n° 6 : + 25 % nitrate d'ammonium	F : 95°
	Produit n° 6 : + 25 % nitrate d'ammonium	
	+ 25 % chlorure d'ammonium	F : 65°
	Produit n° 6 : + 25 % chlorure d'ammonium	F : 100°
	Produit n°10 : + 25 % sulfamate d'ammonium	F : 105°
10	Produit n°10 : + 75 % sulfamate d'ammonium	F : 100°
	Produit n°10 : + 25 % thiocyanate d'ammonium	F : 115°

Dans le cas où les systèmes réactionnels sont coulés par dessus la couche photosensible, il n'est plus nécessaire que l'amine libérée diffuse à travers le support. Dans ce cas, des sels de polyamines plus lourdes peuvent être utilisés tels que les sels de l'hexaméthylène diamine, de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétramine, etc.

Nous citons entre autres :

20	12) le disulfamate d'hexaméthylène diamine	F : 162°
	13) le sulfamate, formiate, d'hexaméthylène diamine	F : 155°
	14) le sulfamate, formiate de diéthylène triamine	
25	15) le disulfamate, formiate de triéthylène tétramine	
	16) le sulfamate chlorhydrate de triéthylène tétramine	
	17) le sulfamate chlorhydrate de diéthyléthylène diamine	
30	18) le sulfamate chlorhydrate de diméthyléthylène diamine	
	19) le sulfamate chlorhydrate de triméthylène diamine.	

35 Les six derniers produits n'ont pas été isolés,

mais utilisés en solution.

Tous ces produits donnent également des mélanges à point de fusion abaissé. Par exemple :

	Produit n° 13 : + 25 % sulfamate d'ammonium	F : 125°
5	Produit n° 13 : + 50 % sulfamate d'ammonium	F : 122°
	Produit n° 13 : + 25 % nitrate d'ammonium	F : 65°
	Produit n° 13 : + 10 % nitrate d'ammonium	
	+ 25 % $\text{PO}_4\text{H}_2\text{NH}_4$	F : 100°
	Produit n° 12 : + 25 % nitrate d'ammonium	F : 100°
10	Produit n° 12 : + 25 % sulfocyanure d'ammonium	F : 110°

Tous les sels mentionnés ci-dessus se préparent de la même façon : neutralisation successive de la base par les acides à pH 6 en milieu d'eau, la concentration étant la plus élevée possible, refroidissement et précipitation par l'alcool ou l'acétone si besoin est. Fil-

15 tration, lavage à l'acétone, séchage.

1-4) La couche extérieure du système de développement, qu'elle soit sur la face ou sur le dos du produit diazotype, contient une cire comme agent imperméa-

20 bilisant envers l'humidité extérieure.

Il a été trouvé, en effet, que de nombreuses cires sont très bien adaptées aux besoins de l'invention. Elles sont imperméables à température ordinaire, mais fondent lors du développement et de ce fait ne gênent

25 pas les réactions ayant lieu à ce moment.

Ces cires sont plus ou moins solubles dans les liquides organiques utilisés, ou alors elles s'y dispersent facilement.

Tous les exemples décrivent l'emploi de ces cires.

30 Comme cires utilisables, nous citerons :

- . Les Mobilwas ou Waxrex (Mobil)
- . Les cires Oxazoline (I M C Chemie)
- . Les cires de paraffine
- . La Cire de Carnauba

35 . La cire animale

- . La cire Ceresine
- . La cire E L 90
- . La cire d'abeilles
- . La cire de Candélia
- 5 . Les cires ester (Glycochemical)
- . Les Acrawax (Glycochemical)

Cette liste n'est nullement limitative. Bien entendu, des mélanges de cires peuvent être utilisés. Il reste souhaitable alors que l'une au moins de ces cires
10 soit fusible à la température de développement envisagée.

L'exemple N° 8 mentionne un tel mélange. On observera que cet exemple décrit la réalisation d'un calque laqué à développement thermique. Un but accessoire du mélange décrit est de conférer au produit fini un brill-
15 lant accru, ce qui est une caractéristique souhaitable des calques laqués.

1-5) La précouche, qui est en soi similaire à celles utilisées pour la réalisation des papiers dits "à sec" en ce sens qu'elle contient un pigment et un
20 liant filmogène dispersé ou dissous dans l'eau, et qu'elle est coulée sur le support papier avant la couche photosensible de façon connue en soi, peut contenir également un produit barrière aux solvants organiques ou imperméabilisant à l'eau, contribuant ainsi à réduire
25 l'absorption d'humidité atmosphérique par la face dorsale du support.

Ceci est décrit dans l'exemple N° 3.

1-6) Des paragraphes précédents, on déduira que le produit selon l'invention peut comporter jusqu'à 5
30 couches, à savoir :

- . Précouche (à base d'eau)
- . Couche photosensible (à base d'eau)
- . Couche dorsale (à base d'eau, pour rétablir l'à plat)
- . Première couche thermosensible (à base d'eau, sur le
35 recto)

. Deuxième couche thermosensible (à base de solvant organique, sur le recto).

Très peu de machines sont capables de réaliser en une fois une telle superposition de couches.

5 On peut parfaitement toutefois, et c'est l'un des buts de l'invention, réunir les deux premières couches en une seule à condition de formuler l'ensemble de façon telle que les produits de la première couche ne soient pas lavés par la seconde couche.

10 L'exemple N° 7 précise la façon de faire. Dans cet exemple, le lavage du sel de diazonium est empêché par le sulfocyanure de sodium de la couche suivante qui le précipite sous une forme particulièrement insoluble.

15 2) Pour les points 4, 6, 7, 8 et 9 :

L'augmentation de stabilité de l'ensemble du système est obtenue par diverses mesures qui touchent les raisons de l'instabilité des produits diazotypes à développement thermique.

20 Les moyens proposés par l'invention ne touchent pas à des motifs tels qu'un mauvais séchage des couches aqueuses. Il est recommandé toutefois de sécher à moins de 3 % d'eau.

Il est recommandé également de couler l'ensemble
25 des couches en une seule fois pour éviter toute reprise intermédiaire d'humidité.

Par contre, l'invention propose une série de moyens aptes à bloquer l'action de l'humidité sur la feuille sensible, une fois l'emballage ouvert, de même
30 qu'à réduire une telle action au cas où les normes de fabrication n'auraient pas été intégralement respectées.

L'action de l'humidité sur le produit thermique sensible est facile à comprendre.

La plus grande partie des substances chimiques
35 actives utilisées sont solubles dans l'eau. Certaines

sont hygroscopiques. Si de l'humidité est absorbée par le système, il y a solubilisation partielle, diffusion des produits, réaction produisant des substances alcalines et volatiles et finalement formation spontanée de colorant.

Un tel processus a lieu pendant le stockage si les produits diazotype ont été mal séchés. Il a lieu aussi après ouverture des emballages au moment de l'emploi.

Les moyens suivants sont proposés pour augmenter la stabilité.

2-1) La couche dorsale aqueuse contient à la fois un acide assez fort et non volatil et une émulsion à base de silicone. La concentration de l'acide sera de 1 à 5 %. Celle de l'émulsion de silicone, de 0,5 à 2 %.

Le rôle de l'acide est de fixer toute base volatile pouvant se former sur la face de la feuille précédente dans l'emballage. Le rôle de l'émulsion de silicone est de bloquer la diffusion de l'humidité par le dos, à travers le support, vers la face, lors de l'exposition de la feuille à l'air libre avant son emploi.

Les acides non volatils utilisables sont, par exemple, l'acide tartrique, sulfamique, citrique, oxalique, etc.

Une telle protection est décrite dans l'exemple N° 1.

2-2) Les produits réactionnels sont mieux séparés, par l'emploi d'une certaine concentration de pigment inerte. De tels pigments sont, par exemple, les silices, Kaolins, Talcs, Craies, Calcites, Dolomies, Carbonate de Calcium, Sulfate de calcium ou de baryum, etc. Les concentrations peuvent varier de 20 à 100 % du produit actif. Ces agents de séparation peuvent être utilisés, que le système soit coulé en deux couches ou en une.

L'exemple N° 3 décrit une couche comportant un tel agent (sulfate de calcium).

2-3) La solubilisation et la migration sous l'influence de l'humidité de l'acide de stabilisation de la couche photosensible est réduite par l'emploi d'acides de poids moléculaire plus élevé.

5 De tels acides sont par exemple :

- . L'acide N-hexylsulfamique
- . Le sulfate acide d'hexylamine
- . Le bisulfate acide d'hexaméthylène diamine
- . Le sulfate acide, phosphate diacide d'hexaméthylène
10 diamine
- . Le sulfate acide, maléate acide d'hexaméthylène
diamine
- . Le sulfate acide de laurylamine
- . Les bisulfate acide de diéthylène triamine
- 15 . Les bisulfate acide de triéthylène tétramine.

Ces produits ne peuvent quitter leur couche pour migrer dans celle contenant les sels alcalins, pour les neutraliser, phénomène qui est l'une des raisons de l'instabilité au stockage de certains produits thermo-
20 sensibles.

2-4) L'une, l'autre ou les deux couches composant le système réactionnel comporte un ou plusieurs sels capables d'absorber à froid l'humidité et/ou l'ammoniac ou l'amine pouvant se former sous l'influence de cette
25 humidité, en donnant un nouveau sel stable à température ambiante, mais décomposable entre 80 et 100°, c'est-à-dire au cours du développement, en relachant les produits qu'il avait fixés.

De telles substances sont, par exemple, le phosphate monoammonique, le phosphate monosodique ou mono-
30 potassique, etc.

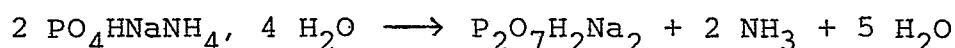
L'exemple N° 5 précise l'emploi de phosphate monosodique broyé avec du nitrate d'ammonium.

Ce produit ne réagit que très mal avec le nitrate
35 et ce à une température bien trop élevée pour présenter

un quelconque intérêt dans les systèmes de développement à la vapeur.

Par contre, à température ordinaire, il absorbe bien l'eau de l'humidité ambiante et l'ammoniac qui peut
5 se former pour donner du phosphate monoammonique monosodique : $\text{PO}_4\text{HNaNH}_4, 4 \text{H}_2\text{O}$.

Ce produit est parfaitement stable à température ordinaire et se décompose à la fusion (98°), au cours du développement, en redonnant l'ammoniac et l'eau qu'il
10 aura absorbés :



De la sorte, on obtient une stabilité plus grande
15 de la feuille à l'air humide (avant emploi), sans réduction du pouvoir de développement.

L'exemple N° 3 et celui N° 4 mentionnent, dans le même but, l'emploi de phosphate monoammonique dans une couche comportant d'autres sels.

20 Des sels ayant également une certaine capacité d'absorption pour l'humidité et les bases volatiles mais sans présenter la même facilité de restitution, peuvent aussi être utilisés.

Tels sont par exemple : BeCl_2 , BeSO_4 , LiCl , ZnCl_2 ,
25 LiF , ainsi que les monotartrates alcalins et les mono-oxalates.

Une autre façon d'appliquer ce principe est d'employer des composés d'inclusions du type Urée/acide organique sous forme pigmentaire.

30 Sous l'action de l'humidité, le composé d'inclusion est détruit, l'acide libéré. Comme l'action de l'humidité se traduit aussi par l'apparition d'une base, cette dernière est au moins partiellement captée par l'acide en donnant un sel. Au cours du développement à
35 chaud, ce sel est hydrolysé et relache sa base. Le composé

urée/acide sebacique de l'exemple N° 7 est utilisé dans ce but.

2-5) Dans le cas où le système de développement comporte des sels d'amines ou de polyamines, on pourra
5 lui adjoindre, pour augmenter la stabilité, des produits capables de former à froid des composés d'inclusions stables avec ces amines (et donc de les fixer si elles se forment au cours du stockage), mais aptes à les relâcher à chaud sous l'influence de l'humidité.

10 De tels produits sont par exemple :

- . Le tétrachlorobisphénol A (Monsanto)
- . Le tétrabromobisphénol A (Dow)
- . L'hexachlorophène (Sindar)
- . Le bithionol (Actamer) (Monsanto)
- 15 . Le bisphénol A (Dow)
- . Le 4,4'-thiobis (6-t-butyl m - cresol) (Monsanto)
- . Le 2,2'-méthylène bis (4 méthyl-6-t-butylphénol)
(American cyanamid).

L'exemple N° 1 décrit l'emploi d'un tel produit.

20 3) Le point 10 de la liste mérite une attention particulière.

La demanderesse a constaté en effet que certains plastifiants liquides accélèrent considérablement la vitesse de développement des papiers développant thermiquement ou à la vapeur, augmentant leur capacité de
25 développer sans contact direct, et réduisent l'effet de voile donné par certains pigments. Simultanément, malheureusement, ils diminuent nettement la stabilité avant emploi des produits diazotype. La raison en est
30 certainement que les plastifiants liquides agissent comme solvant partiel des liants utilisés et favorisent, en tant que "véhicule", le contact entre les produits chimiques, provoquant ainsi des réactions prématurées. Il était donc indiqué de masquer les plastifiants en
35 question jusqu'au moment du développement.

Une nette amélioration de la stabilité est obtenue si le plastifiant est dispersé dans la précouche ou l'émulsion, mais une technique très supérieure est la suivante :

5 On sait que certains composés d'inclusion du type urée/plastifiant sont employés industriellement depuis une vingtaine d'années dans des systèmes de collage à chaud : à la fusion de l'urée, le composé interne (le plastifiant) est libéré pour la réaction de collage.

10 Il se trouve que certains composés urée/plastifiant ou thiourée/plastifiant sont particulièrement adaptés pour les produits qui nous concernent. Ce sont des solides stables, faciles à broyer. L'action de l'eau ou de la vapeur dissout l'urée ou la thiourée et libère le
15 produit contenu dans le réseau cristallin. Ainsi, le développement est accéléré. Avant le développement, le plastifiant, caché dans un réseau cristallin solide, n'exerce aucune influence sur la stabilité du produit.

La pratique montre que seuls des plastifiants de
20 structure linéaire entrent dans la maille cristalline de l'urée. Ceci, tout en restreignant le nombre de possibilités, laisse encore un choix immense puisque tous les alcools, esters, cétones de plus de 8 atomes de carbone, peuvent être utilisés.

25 La préparation de ces produits est extrêmement simple. On utilise une solution d'urée à 20 % dans le méthanol chaud et on y ajoute le plastifiant à inclure (5 g pour 25 g d'urée environ).

Le plus souvent, le produit précipite à chaud.
30 On laisse refroidir, filtre, lave au méthanol et sèche à l'air.

En général, les produits mentionnés comportent 8 à 10 mol. d'urée/mol. de plastifiant.

Un test rapide du produit consiste à ajouter de
35 l'eau chaude aux cristaux obtenus : l'urée ou la thiourée

se dissolvent. Il surnage un liquide huileux qui n'est autre que le plastifiant.

Les composés d'inclusion suivants ont été trouvés particulièrement intéressants :

- 5 1) Urée/stéarate de butyle
- 2) Urée/oléate d'éthyle
- 3) Urée/dodécanol
- 4) Urée/dioctyle adipate
- 5) Urée/dibutyl sebacate
- 10 6) Urée/acide oléique
- 7) Urée/acide stéarique
- 8) Urée/nonyle phénol éthoxylé
- 9) Urée/propylène glycol distéarate
- 10) Urée/éthylène glycol dipalmitate
- 15 11) Urée/glycérine monooléate
- 12) Urée/maléate d'hexyle
- 13) Urée/butyl glycol stéarate
- 14) Urée/éthylène glycol stéarate
- 15) Urée/diéthylène glycol stéarate
- 20 16) Urée/diéthylène glycol oléate
- 17) Urée/palmitate d'éthyle
- 18) Urée/palmitate de cétyle
- 19) Urée/diéthyladipate
- 20) Thiourée/dibenzoate de triéthylèneglycol
- 25 21) Thiourée/tétradécylcyclohexane
- 22) Thiourée/1-5 dicyclohexylpentane
- 23) Thiourée/1-4 dicyclohexylbutane
- 24) Thiourée/n-amylcyclohexane
- 25) Thiourée/polyéthylèneglycol 8000
- 30 26) Thiourée/polyéthylèneoxyde
- 27) Thiourée/polyéthylèneglycol 4000
- 28) Thiourée/isovalérianate de citronellyle
- 29) Thiourée/laurylamide

L'utilisation de ces produits se fait sous forme
35 de pigment, broyés de la façon habituelle, dans un liquide

organique à une concentration de 50 %. On ajoute la suspension à la dispersion organique utilisée de toute façon comme couche de développement, une dose de 20 % en volume représentant une bonne moyenne.

5 Les exemples N° 1, 3, 5 et 8 traitent de l'emploi de ces produits.

Il convient de signaler aussi que certaines de ces substances se laissent parfaitement préparer par broyage direct en milieu de toluène, sans qu'il soit
10 nécessaire de les isoler.

4) Le point 11 de la liste concerne l'utilisation d'agents diminuant l'odeur pendant ou après le développement.

Il est à remarquer que cette dernière est de toute façon très faible. Absolument aucune odeur n'est perceptible dans le développement à la vapeur. L'odeur au cours du développement dans les machines thermiques est pratiquement nulle elle aussi. Reste le problème des machines semi-humides. Dans ce cas, en effet, on mouille
15 le papier avec de l'eau puis on sèche. Ou encore, on chauffe le produit à l'air libre. Si donc il y a formation d'un excès de base, cette dernière diffuse dans l'atmosphère. Pour minimiser cet inconvénient, il convient de libérer en même temps un acide faible fixant
20 la base en excès.

Or, la demanderesse a trouvé que certains agents de développement nouveaux, les semi-hydroxydes alcalino-terreux, remplissent cette condition.

Ces hydroxydes répondent à la formule générale :

30
$$\text{HO} - \text{Me} - \text{OCOR}$$

Me = métal alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba)

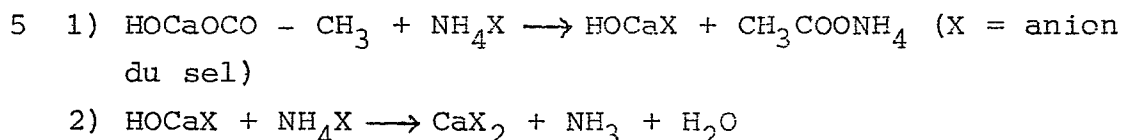
R = H

= $(\text{CH}_2)_n \text{CH}_3$ avec $n = 1$ à 4

= CH_2OH

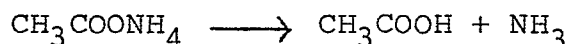
35 = CHOHCH_3

Ces produits, mélangés avec des sels d'ammonium (ou d'amines) appropriés, donnent des réactions thermiques du type :

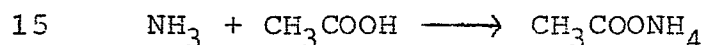


A ce stade, le produit diazotype développe.

10 Puis l'acétate d'ammonium se dissocie (à chaud) :



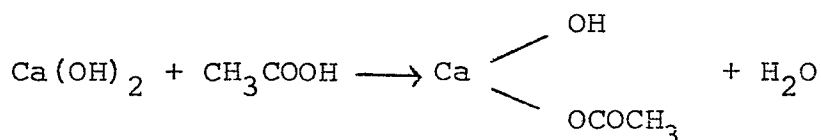
Le produit diazotype achève de se développer. Il peut rester un excès de NH_3 qui, à froid, à la sortie de la machine, se recombina avec l'acide acétique.



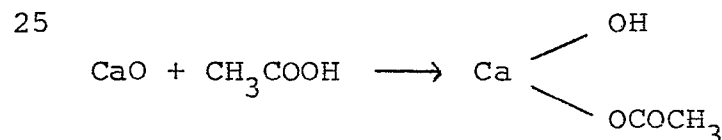
L'odeur est ainsi éliminée ou très diminuée.

Certains semi-hydroxydes mentionnés sont décrits dans la littérature. D'autres sont inconnus.

20 Leur préparation est très simple et suit la réaction type :



ou encore :



30 On met en suspension sous agitation l'oxyde ou l'hydroxyde alcalino-terreux considéré dans du toluène, à une concentration de 500 g pour 2l environ.

On ajoute 1 mol. d'acide, en quelques minutes, de façon à régler la réaction qui est très exothermique. Il n'y a aucun inconvénient à laisser monter la température à 70° environ.

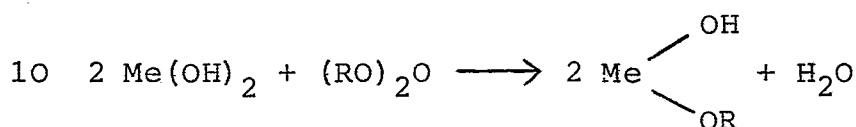
35 Dès que l'odeur de l'acide a disparu, ce qui prend

de quelques minutes à une heure, on filtre, réempâte à l'acétone, filtre, sèche à 100° environ ou à l'air libre.

Les rendements sont de l'ordre de 80 à 100 %.

Aucun des produits ne possède de point de fusion
5 inférieur à 260° à l'état anhydre.

La demanderesse a noté que certains des produits mentionnés peuvent être préparés à partir d'un hydroxyde et d'un anhydride d'acide d'après la réaction :



Dans ce cas, il a été remarqué que l'initiation parfois très lente de la réaction peut être catalysée par l'adjonction de quelques gouttes d'eau.

15 La liste suivante, non limitative, donne la constitution de quelques produits répondant aux buts de l'invention :

HO - Ca - OCOH : Monohydroxyde Monoformiate de calcium

HO - Ca - OCOCH₃ : Monohydroxyde Monoacétate de calcium

20 HO - Ca - OCOC₂H₅ : Monohydroxyde Monopropionate de calcium

HO - Ca - OCOCH₂OH : Monohydroxyde Monoglycolate de calcium

HO - Sr - OCOH : Monohydroxyde Monoformiate de Strontium

25 HO - Sr - OCOCH₃ : Monohydroxyde Monoacétate de Strontium

HO - Sr - OCOCHOHCH₃ : Monohydroxyde Monolactate de Strontium

HO - Ba - OCOH : Monohydroxyde Monoformiate de Baryum

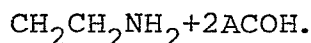
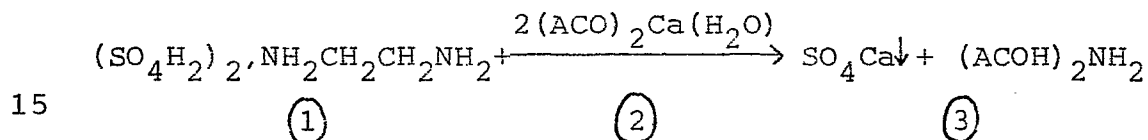
30 HO - Ba - OCO(CH₂)₄CH₃ : Monohydroxyde Monocaproate de Baryum

L'exemple N° 5 décrit une couche comportant un de ces produits.

5) Le point N° 12 présente également un grand intérêt. Il tire profit d'une réaction d'insolubilisation
35 de l'acide de stabilisation pour contribuer d'une part

au développement du produit diazotype, d'autre part à réduire les odeurs de bases volatiles.

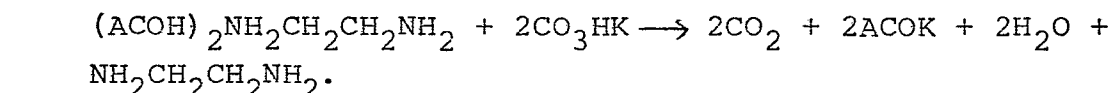
Si par exemple l'acide de stabilisation de la couche photosensible est un sulfate acide, un phosphate acide ou l'acide oxalique, et que dans une des autres couches on utilise pour partie un sel alcalino-terreux d'acide volatil, alors, sous l'action de l'eau ou de la vapeur, on aura formation d'un sel insoluble, d'un acide volatil et éventuellement d'une base. Par exemple, si l'acide de stabilisation est le sulfate acide d'éthylène-diamine et le sel alcalino-terreux l'acétate de calcium, on aura les réactions :



Une partie de l'acide acétique peut se dégager pour bloquer toute base volatile éventuellement présente et en annuler l'odeur.

Une partie sera neutralisée par l'agent alcalin de développement, par exemple CO_3HK , pour donner de l'acétate de potassium, lui aussi agent de développement.

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_3\text{HK} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOK} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 L'acétate d'éthylène diamine sera de même scindé en acétate de potassium et éthylène diamine, tous deux agents de développement :



Il doit être bien compris toutefois que cette façon de faire ne représente qu'une aide au développement mais n'est pas un système de développement assez efficace si utilisé seul.

L'exemple N° 7 comporte cette amélioration.

Les sels utilisables dans ce but sont les formiates, acé-

tates, et propionates de calcium, strontium, baryum, zinc, aluminium et magnésium.

6) Le point N° 13 est très important en ce sens qu'il permet à la fois une flexibilité plus grande de fabrication et qu'il procure une nette augmentation de la stabilité avant emploi des systèmes thermiques utilisés.

Comme on voit dans l'exemple N° 7, une concentration importante (40 %) de disulfamate d'éthylène diamine est utilisée dans la couche photosensible. Cette couche ne contient pas de copulant. Ce dernier est employé dans la surcouche, sous forme pigmentaire, dans laquelle se trouve aussi le sel alcalin.

Les copulants utilisables pour cette technique de l'invention sont par exemple :

le 2-3-dioxynaphtalène
l'acide 2-oxy-3-morpholinopropylenaphtoïque
l'acéto-acétanilide
Le 2-4,2'-4' tétrahydroxydiphényle sulfure
l'éthanolamide de l'acide alphasorcylique
etc.

Ces copulants permettent toutes les combinaisons de couleurs souhaitées.

7) Mention a été faite aussi, dans le préambule, du problème posé par le tuilage concave des produits thermodéveloppables.

Ce fait, extrêmement gênant, est dû à l'absorption de l'humidité atmosphérique par les produits chimiques de la couche dorsale : le support se gonfle et la feuille s'incurve après un délai, qui peut varier entre quelques minutes et quelques semaines. Ce phénomène est éliminé dans le cas de papier développant à la vapeur, et ce pour deux raisons :

1) La quantité de produits chimiques utilisée est bien plus faible, ces produits étant dans une couche en con-

tact direct avec la couche sensible.

2) Toutes choses égales, les produits étant sur la face recto, le tuilage est légèrement convexe, ce qui ne gêne pas.

5 8) L'invention propose enfin quelques améliorations aux machines de développement dites "à sec", afin de les rendre, toutes, capables de traiter les produits "à la vapeur", proposés.

Les machines "à sec" possèdent normalement une
10 pompe amenant la solution d'ammoniacque dans un récipient, le "bouilleur", chauffé par une résistance munie d'un thermostat, où le gaz ammoniac est libéré de sa solution et d'où il diffuse la section de développement, elle-même munie de résistances électriques et d'un thermostat.

15 Dans le cas des papiers "à la vapeur", la solution d'ammoniac est simplement remplacée par de l'eau.

Si le développement s'avère insuffisant, il suffit de régler le thermostat du "bouilleur" à une valeur plus élevée et de (ou de) faire de même pour les résistances
20 chauffantes de la section de développement. Si nécessaire, on ajoutera une ou plusieurs résistances

Un autre moyen consiste à préchauffer l'eau, avant son entrée dans le "bouilleur", au moyen d'une résistance plongeante, par exemple.

25 Les exemples qui vont suivre feront mieux comprendre l'emploi des divers principes exposés.

EXEMPLE N° 1.

Sur un support papier pour produits diazotypes, on coule d'abord une précouche du type normalement utilisé pour les papiers "dits à sec".
30

On coule ensuite une couche dorsale constituée par une solution aqueuse d'acide oxalique à 3 % et de 1 % de dispersion de résine de silicone "Rhodorsil 240" de Rhône-Poulenc. (Imperméabilisant).

35 On coule ensuite la solution photosensible sui-

- vante :
- | | | |
|---------------------|--|-------|
| Eau 70° : | | 80 l |
| Chlorure d'ammonium | } Agents de répulsion
de la surcouche | 10 kg |
| Chlorure de sodium | | 10 kg |
- 5 Solution à 40 % de sulfate acide d'éthylène-
diamine (1) : 10 l
(Acide de stabilisation non diffusible)
- Thiourée : 4 kg
- 4-morpholino-2,5-diéthoxybenzènediazonium
- 10 chlorozincate : 1,5 kg
- Acide 3-hydroxynaphtalène-2-carboxylique-
morpholinopropylamide : 1,2 kg
- Chlorure de zinc : 3 kg
- Acide formique : 7 l
- 15 La solution (1) est préparée à partir d'une solu-
tion d'acide sulfurique diluée et de 0,5 molécules d'é-
thylène diamine.
- On coule et sèche la couche photosensible. On pré-
pare ensuite une dispersion de bicarbonate de sodium
- 20 (100 kg), broyé dans 150 l de toluène de façon connue en
soi, de façon à avoir des grains inférieurs à 10 microns.
- On ajoute à cette dispersion un premier liant
sous forme d'un volume d'une solution de Movilith 20
(Hoechst), à 50 % dans du toluène. On prépare également
- 25 une deuxième dispersion constituée par 100 kg de sulfa-
mate d'ammonium et 20 kg de sulfamate d'éthylène diamine,
broyés dans 150 l de toluène, avec 30 kg de sulfate de
calcium, de façon connue en soi, de manière à avoir des
grains inférieurs à 10 microns. On ajoute à cette disper-
- 30 sion 0,5 volume de Dynotal 03 XB et la mélange à la pre-
mière. Ces deux liants ne sont pas miscibles. On ajoute
ensuite 20 % d'une suspension de Cire EL 90 à 20 % dans
du toluène. (Cire fusible). On ajoute finalement une
dispersion prébroyée de :
- 35 5 kg de tétrachlorobiphénol A (stabilisant)

10 kg de toluène.

Ce mélange est coulé par dessus la couche photosensible et sèche avec de l'air chaud à 70° en 3-4 secondes. On dépose de 6 à 15 g de produits par m².

5 Le produit héliographique ainsi obtenu se développe de la façon habituelle dans les machines thermiques du type "Chapel" (Chambéry-France). Il développe également à la vapeur dans les machines dites "à sec", dans lesquelles l'ammoniaque est remplacé par de l'eau
10 dont le débit sera égal à celui de l'ammoniaque normalement utilisé. La température dans la chambre de développement sera de 80-100°.

Cet exemple utilise les principes suivants de la liste : 1-2-5-6-7-8-9.

15 EXEMPLE N° 2.

Dans la solution photosensible de l'exemple N° 1, on remplace le sulfate acide d'éthylène diamine par la même quantité de sulfate acide d'hexaméthylène diamine.

La couche extérieure est constituée comme suit :

20 On broie de façon connue en soi 100 kg de sulfamate d'ammonium et 50 kg de carbonate de calcium (pigment de séparation). On ajoute ensuite 20 kg du liant "Solpolac 300" (Cafaro-Milan). On broie de même 100 kg de bicarbonate de potassium dans 100 l de toluène et ajoute ensuite 30 kg
25 d'une dispersion de "Mobilwax 31 U" (Cire fusible), à 20 % dans du toluène. On broie enfin 10 kg du composé d'inclusion : Urée/dodécanol (plastifiant masqué), dans 30 kg de toluène et y ajoute 1 kg de Pliolite AC (liant) de "Good Year".

30 Ces trois dispersions sont mélangées et coulées par dessus la couche photosensible comme déjà expliqué.

Le produit obtenu montre un développement à la vapeur plus rapide que celui de l'exemple N° 1.

Cet exemple utilise les principes suivants de la
35 liste : 1-2-5-6-7-8-9-10.

EXEMPLE N° 3.

On coule d'abord une précouche du type habituellement utilisée pour les papiers diazotypes "à sec", à laquelle on ajoute 20-40 % de Glascol HA₂ (Allied Colloids), comme agent freinant le passage de l'humidité par le dos du support.

Sur cette précouche, on coule la couche sensible de l'exemple N° 1, mais sans ClNH₄. On coule ensuite, sur la couche photosensible, une solution aqueuse contenant :

- 1) Sulfamate d'ammonium : 30 % en poids par volume
- 2) Ethylènediamine monoformiate, monochlorate : 15 %
- 3) Phosphate monoammonique : 10 %
- 4) Sulfocyanure d'ammonium : 0,5 %

Dans cette solution :

- 2) sert à diminuer le point de fusion de 1)
- 3) est un absorbeur d'ammoniac à froid, destiné à augmenter la stabilité,
- 4) élimine le lavage du sel de diazonium de la couche inférieure.

On coule ensuite la couche dorsale de l'exemple N° 1.

On coule finalement la surcouche suivante :

On broie : Phosphate monosodique 30 kg (absorbeur d'ammoniac à froid)

Bicarbonate de sodium 70 kg (agent de développement)

Acétate de calcium 10 kg (agent anti-odeur et de précipitation de l'acide de stabilisation)

dans 150 l de toluène, de façon à avoir des grains inférieurs à 10 microns.

On ajoute ensuite les liants :

Ethylcellulose N 100 : 2 kg

Cire de paraffine (fusion 70°) : 15 kg

On homogénéise le tout et coule par-dessus la couche précédente en séchant à 50°-60°.

Le produit diazotype ainsi obtenu développe dans les mêmes conditions que celui de l'exemple N° 1.

5 Si l'on traite ce produit dans une machine du type semi-humide, dans laquelle le révélateur est remplacé par de l'eau contenant un peu d'agent mouillant, on obtient également une image bleue.

Cet exemple utilise les principes suivants de la
10 liste : 1-2-3-4-5-6-7-9-12.

EXEMPLE N° 4.

On coule d'abord une précouche d'un type classique. On coule ensuite l'émulsion de l'exemple N° 3. On coule ensuite une première couche dorsale, à base d'eau,
15 constituée comme suit :

- 1) Ethylènediamine monoacétate monosulfamate 60 % en poids/volume.
- 2) Nitrate d'ammonium 25 % en poids/volume.
- 3) Phosphate monoammonique 15 % en poids/volume.

20 Dans ce mélange, 1) sert à diminuer le point de fusion du mélange. Par ailleurs, l'éthylènediamine produite au cours du développement réduit la nécessité d'une parfaite étanchéité au cours du traitement thermique ou à la vapeur. 3) est un agent de stabilisation,
25 absorbant l'ammoniac pouvant se former à froid sous l'influence de l'humidité.

On coule enfin la deuxième couche dorsale :
On broie 90 kg de bicarbonate de potassium et 10 kg de phosphate monosodique dans 150 l de toluène jusqu'à avoir
30 une finesse de grains inférieure à 10 microns.

On broie en 20 l de toluène, 5 kg du composé d'inclusion Urée/dibutylsébacate, de façon à avoir une finesse de grains inférieure à 10 microns et ajoute cette dispersion à la précédente.

35 On ajoute ensuite 10 kg de Movilith M 50 et 15 kg

de cire Waxrex 2370 (Mobil) et homogénéise le tout.

Cette couche est coulée comme deuxième couche dorsale et séchée.

Le développement du produit fini s'effectue comme
5 déjà expliqué.

Cet exemple utilise les principes suivants de la liste : 1-4-5-6-9-10.

EXEMPLE N° 5.

Sur une précouche du type utilisé pour les pro-
10 duits dits "à sec", on coule la solution photosensible de l'exemple N° 1, ainsi que la même couche dorsale. On prépare ensuite la dispersion broyée à moins de 10 microns :

50 kg de nitrate d'ammonium
15 20 kg d'hexaméthylène diamine monoformiate monosulfate
30 kg de phosphate monosodique
2 kg d'Inipol 002 (de Prochinor - Paris) (Agent mouillant).
2 kg d'Alcreftal 1098 x 50 (liant) de Ashland Chemical.
20 8 kg de Movilith H 60 (liant).
150 l de toluène.

On prépare de même une deuxième dispersion :
70 kg monohydroxyde monoformiate de calcium
30 kg bicarbonate de potassium
25 2 kg Inipol 002
20 kg cire de paraffine (fusion environ 70°)
2 kg Elwax 210 (Dupont) (liant).

On broie également : 5 kg composé d'inclusion thiourée/dibenzoate de triéthylèneglycol,
30 15 kg de toluène.

On mélange les trois dispersions et coule l'ensemble par dessus la solution photosensible de la façon habituelle. Le produit terminé développe de la façon habituelle.

35 Cet exemple utilise les principes suivants de la

liste : 1-2-4-5-6-7-8-9-10-11-12.

EXEMPLE N° 6.

On coule d'abord la précouche de l'exemple N° 3.
 Sur cette précouche, on coule ensuite une solution pho-
 5 tosensible préparée selon l'exemple N° 1 dans laquelle
 le chlorure d'ammonium et de sodium sont remplacés par
 25 kg de sulfamate d'ammonium et 10 kg de disulfamate
 d'éthylènediamine, et le copulant supprimé.

On coule ensuite la couche dorsale de l'exemple
 10 N° 1.

On prépare ensuite la dispersion suivante, broyée
 à moins de 10 microns :

100 kg bicarbonate de sodium

10 kg acide 3-hydroxynaphtalène-2-carboxylique-morpho-
 15 linopropylamide

10 kg Solpolac 300 (liant)

15 kg cire Oxazoline OWR-170

150 kg toluène

On prépare une deuxième dispersion :

20 10 kg composé d'inclusion urée/nonylephénoléthoxylé

20 l toluène

0,5 l Inipol 002

3 kg Uralac 45 (liant)

2 kg Alprodur CP 646 (liant) de Hoechst.

25 Les deux dispersions sont mélangées et coulées
 par dessus la solution photosensible de la façon déjà
 décrite.

Le produit terminé développe comme déjà précisé.

Cet exemple utilise les principes suivants de la
 30 liste : 1-2-5-6-7-9-10-13.

EXEMPLE N° 7.

On prépare une précouche incorporée à l'émulsion
 afin de couler l'ensemble en une seule couche :

Eau 70°

80 l

35 Acide citrique

2 kg

	Solution de sulfate acide d'hexylamine à 40 %	5 l
	Thiourée	4 kg
	Chlorure de zinc	3 kg
	Acide formique	7 l
5	Diazo de l'exemple N° 1	2,2 kg
	2-3 dihydroxynaphtalène-6-sulfo	1 kg
	2-4, 2'-4' tétrahydroxydiphényle sulfure	0,2 kg

On disperse ensuite dans cette solution :

	Syloïd 72	3 kg
--	-----------	------

10 Cet ensemble est coulé de la façon habituelle.

Normalement, une telle formule perd son pigment par frottement dans les machines de développement, ce dernier n'étant pas fixé par un liant.

Dans le cas présent, ce point est sans importance,
15 car on superpose deux autres couches à la première.

La deuxième couche sera constituée comme suit :

	Eau	100 l
	Sulfamate d'ammonium	50 kg
	Sulfamate formiate d'hexaméthylène diamine	20 kg
20	Sulfocyanure de sodium	0,5 kg

Cette couche est coulée et séchée comme déjà indiqué.

La couche dorsale sera par exemple celle de l'exemple N° 1.

25 La troisième couche est ensuite préparée : on broie comme déjà expliqué 70 kg de bicarbonate de sodium, 20 kg de phosphate monosodique et 10 kg d'acétate de calcium, en 150 l de toluène.

On ajoute ensuite :

30	15 kg de Solpolac 10 (liant)
	5 kg cire Waxrex 31 U (Mobil)
	3 kg Alphthalat V AC (liant) de Hoescht

On broie de même :

5 kg du composé d'inclusion urée/acide sébacique en 10 kg
35 de toluène, ajoute 2 kg de résine Aroplaz 2466 (liant)

de Archer Daniels, puis ajoute ce mélange à la dispersion.

On coule et sèche de la façon habituelle.

Le développement du produit ainsi préparé donne
5 une image noire.

Cet exemple utilise les principes suivants de la liste : 1-3-4-5-6-7-8-9-12-13.

EXEMPLE N° 8 : Calque laqué.

Sur un support du type "calque", on coule une
10 couche de laque sensibilisée constituée comme suit :

Ethanol	65 l
Cellulose acétopropionate C A P 504-02 (Kodak)	5 kg

On agite pour dissoudre, puis on ajoute :

Eau	16 l
15 Acide formique	6 l
Sulfate acide de diéthylène triamine	0,4 kg
Acide citrique	0,4 l
Thiourée	0,8 kg
Diazo de l'exemple N° 1	0,6 kg
20 2-4, 2'-4' Tétrahydroxy diphenyle	0,4 kg
Chlorure de zinc 60 %	0,5 l

On s'arrange pour déposer environ 4g/m^2 en produit sec. On coule ensuite la première surcouche :

Eau	75 l
25 Sulfamate d'ammonium	30 kg
Sulfamate d'éthylène diamine	10 kg
Movilith D M C2	25 l

On s'arrange pour couler environ 3g/m^2 de première surcouche.

30 On coule ensuite une couche dorsale :

Eau	50 l
Ethanol	50 l
Acide citrique	5 kg

On prépare ensuite la seconde surcouche :

35 On broie 90 kg de CO_3HNa et 10 kg de $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$ dans 150 l

de toluène et on ajoute :

Paraloïd B 66 (liant de Rohm et Haas) 3 kg

cire Oxazolidine T X2 10 kg

Acide laurique 3 kg

- 5 Cire de paraffine (point de fusion environ 80°) 6 kg

On homogénéise le tout, puis étend la dispersion par dessus la première surcouche.

On s'arrange pour couler environ 4 g/m² de seconde surcouche.

- 10 La constitution de la seconde surcouche assure au produit fini une surface brillante.

Le développement du calque ainsi obtenu s'effectue comme celui des papiers et donne une image brune.

- 15 Cet exemple utilise les principes suivants de la liste : 1-4-5-6-7-9.

REVENDICATIONS

1. Matériau diazotype photosensible développable à la chaleur dans les machines dites "thermiques", à la vapeur dans les machines dites "à sec" dans lesquelles
5 la solution d'ammoniac sera remplacée par de l'eau, le débit de vapeur étant fixé par le système de chauffage existant ou par un système extérieur, à l'eau dans les machines dites "semi-humides" dans lesquelles la solution de révélateur sera remplacée par de l'eau, comportant
10 tant un sel de diazonium stabilisé par un acide non diffusible, un système de développement constitué par un sel d'ammonium et/ou d'amine ainsi qu'un bicarbonate, carbonate, borate alcalin ou encore un semi-hydroxyde alcalino-terreux susceptible d'éliminer l'odeur résiduelle
15 duelle au cours du développement, un agent copulant pouvant être localisé en dehors de la couche photosensible lorsque la constitution des couches le permet, des moyens permettant une séparation effective des couches superposées, des moyens de séparation des réactifs utilisés dans chaque couche, des agents de stabilisation
20 capables de fixer l'humidité ambiante et les gaz alcalins pouvant se former et de les restituer au moment du développement, des agents d'imperméabilisation du verso du papier freinant l'absorption de l'humidité, des agents d'imperméabilisation du recto du produit, tels que des
25 cires fusibles à la température de développement et ne gênant donc pas les réactions se produisant à ce moment, des agents d'accélération du développement stables au stockage ne libérant l'accélérateur qu'au cours de la
30 réaction de développement, des mélanges de sels d'ammonium ou d'amines tels que le point de fusion soit abaissé afin de favoriser le développement, des produits tels que des sels alcalino-terreux donnant des réactions de précipitation avec l'acide de stabilisation, favorisant
35 ainsi le développement.

2. Produit selon la revendication 1, le sel d'ammonium et/ou d'amine étant broyé en milieu de solvant organique, en présence d'une charge inerte réalisant une meilleure séparation des grains, et d'un premier liant.

5 Le sel alcalin subit le même traitement en présence d'un second liant, non miscible avec le premier, mais ne flocculant pas lors du mélange des deux dispersions, afin d'assurer une meilleure séparation des réactifs. Cette couche est coulée sur le recto ou le verso du produit
10 photosensible et subséquemment séchée.

3. Produit selon la revendication 1 ou 2 contenant dans la couche photosensible un sel tel qu'un sel d'ammonium ou un liant hydrosoluble agissant comme agent répulsif de la couche à base de solvant organique qui
15 lui est superposée.

4. Produit selon la revendication 1, le sel d'ammonium faisant partie du système de développement, étant coulé sous forme de solution aqueuse par dessus la couche photosensible, ladite solution pouvant contenir un
20 sel tel qu'un thiocyanate empêchant le lavage de la couche photosensible par la solution aqueuse la recouvrant, le sel alcalin étant sous forme d'une dispersion dans un liquide organique contenant un liant et coulé par dessus la solution de sel d'ammonium. Cette dispersion peut con-
25 tenir le copulant sous forme finement divisée.

5. Produit selon les revendications 1 à 4 dans lequel le sel d'amine faisant partie du mélange de développement est un sel symétrique ou asymétrique de l'éthylène diamine, de la diéthylène triamine, de la triéthylène té-
30 tramine ou un mélange de l'un de ces produits avec un sel d'ammonium donnant un point de fusion abaissé.

6. Produit selon les revendications 1 à 5, la "précouche" ou la couche dorsale du support papier héliographique contenant des agents tels que des liants filmogènes peu perméables à l'eau et/ou des acides freinant
35

l'absorption d'humidité par le dos du support lors de l'exposition des feuilles à l'humidité ambiante avant leur emploi et absorbant les gaz alcalins qui pourraient se former à ce moment, la couche supérieure, à base de solvant organique contenant une cire imperméable à l'eau, mais fusible à la température de développement et ne gênant donc pas ce dernier.

7. Produit selon les revendications 1 à 6, comportant dans la couche à base de liquide organique, un accélérateur de développement sous forme d'un composé d'inclusion d'un plastifiant avec l'urée ou la thiourée, ledit plastifiant n'étant libéré que lors de l'opération de développement par suite de la dissolution du réseau cristallin de l'urée ou de la thiourée.

8. Produit selon les revendications 1 à 7, comportant dans la couche à base de liquide organique un produit tel qu'un sel monosubstitué d'un polyacide, un composé d'inclusion d'un diacide aliphatique de plus de 5 atomes de carbone avec l'urée, ou encore un produit capable de former un composé d'inclusion, ces substances étant capables d'absorber les bases pouvant se former au cours du stockage ou au cours de l'exposition à l'air libre avant emploi, et de les restituer au cours du développement.

9. Produit selon les revendications 1 à 8, comportant dans la couche photosensible un acide de stabilisation non diffusible tel qu'un acide sulfamique substitué à l'azote par un reste aliphatique d'au moins 6 atomes de carbone, tel qu'un dérivé monosalifié d'un polyacide avec une amine de 4 à 11 atomes de carbone, ou qu'un dérivé symétrique ou asymétrique d'un ou plusieurs polyacides monosalifiés par une diamine ou une polyamine, ces produits ne pouvant quitter leur couche par suite de leur grosseur moléculaire.

10. Produit selon les revendications 1 à 9 conte-

nant dans la couche à base de liquide organique, sous forme finement broyée, un sel alcalino-terreux d'acide faible susceptible de perdre une partie de son acide faible au cours du développement, contribuant ainsi à
5 éliminer l'odeur éventuelle de base volatile et à accélérer le développement par suite de la formation d'un précipité insoluble avec l'anion de l'acide de stabilisation, ou un semi-hydroxyde alcalino-terreux d'acide faible présentant les mêmes caractéristiques mais contri-
10 buant en plus à la réaction de développement par son groupe OH résiduel.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
Y	FR - A - 2 466 791 (CHAPEL REPRO-GRAPHIE) * Page 1, ligne 12 - page 4, ligne 9; exemples 2,8 *	1-6,9	G 03 C 1/60 1/52
Y	FR - A - 1 481 966 (BAUCHET) * Exemples 3,7; résumé 1,5,10, 15 *	1-4,8	
Y	FR - A - 1 483 792 (BAUCHET) * Exemple 6 *	1,2	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
Y	FR - A - 1 450 166 (M. FERRARESE et al.) * Document en entier *	1,6	G 03 C 1/00 5/00
Y	GB - A - 815 005 (ILFORD) * Exemple 1; revendications 1-5 *	1,6	
Y	US - A - 3 529 964 (J.F. KIENAST et al.) * Exemple 4, revendications 1-3 *	1,8-10	CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
Y	FR - A - 1 481 830 (GEVAERT-AGFA) * Page 1, colonne de droite, dernier alinéa - page 2, colonne de gauche, avant-dernier alinéa; page 2, co- ./.	1,5-7	X: particulièrement pertinent à lui seul Y: particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D: cité dans la demande L: cité pour d'autres raisons
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			&: membre de la même famille, document correspondant
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 11-02-1982	Examineur PHILOSOPH

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			2 CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. ³)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
	lonne de droite, lignes 7-16; exemples 4,5,7,12 *		
	--		
X	US - A - 3 469 984 (E.C. BIALCZAK) * Document en entier *	1,5,6	
	--		
A	DE - A - 2 041 665 (EASTMAN KODAK) * Page 3, dernier alinéa - page 8, 2ème alinéa *		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. ³)
	--		
A	FR - A - 2 367 302 (OZALID) * Page 2, ligne 11 - page 4, ligne 5 *		
	--		
A	US - A - 3 025 239 (D.B. SHELDAHL) * Revendication 1 *		
	--		
A	CHMELINS HANDBUCH DER ANORGANISCHEN CHEMIE "CALCIUM", Partie B, fascicule 3, no. 28. 1961 Verlag Chemie, page 961 Weinheim, DE Paragraphe 2 *		
	--		
A	CHMELINS HANDBUCH DER ANORGANISCHEN CHEMIE "MAGNESIUM", partie B, no. 27, 1939, page 340 Verlag Chemie Berlin, DE Paragraphe 7 *	./.	
	--		



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0065053
N° de la demande

EP 81 40 0795

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. ³)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
E	FR - A - 2 470 984 (SCHAEFFER et al.) * Document en entier * -----	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. ³)