



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets ⁵ :</p> <p>G03C 1/035, 1/015</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 92/21061</p> <p>(43) Date de publication internationale: 26 novembre 1992 (26.11.92)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR92/00417</p> <p>(22) Date de dépôt international: 11 mai 1992 (11.05.92)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 91/05985 14 mai 1991 (14.05.91) FR</p> <p>(71) Déposant (FR seulement): KODAK-PATHE [FR/FR]; 26, rue Villiot, F-75594 Paris Cédex 12 (FR).</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf FR US): EASTMAN KODAK COMPANY [US/US]; Patent Department, 343 State Street, Rochester, NY 14650-2201 (US).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : MIGNOT, André, Guy, Emile [FR/FR]; Kodak-Pathé, Zone Industrielle, F-71102 Chalon-sur-Saône (FR). JEZEQUEL, Pierre, Henri [FR/FR]; Kodak-Pathé, Zone Industrielle, F-71102 Chalon-sur-Saône Cédex (FR).</p>	<p>(74) Mandataire: PARENT, Yves; Kodak-Pathé, Département Brevets, CRT - Zone Industrielle, F-71102 Chalon-sur-Saône Cédex (FR).</p> <p>(81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet européen), CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), MC (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US.</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i></p>	
<p>(54) Title: METHOD FOR OBTAINING MONODISPersed TABULAR GRAINS</p>		
<p>(54) Titre: PROCÉDE D'OBTENTION DE GRAINS TABULAIRES MONODISPERSÉS</p>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>A method for preparing a photographic emulsion incorporating tabular silver halide grains is described. It is characterized in that twinned silver halide nuclei are precipitated either in an external static nucleator operating under laminar conditions with a Reynolds number of less than 2100, or in a recipient with a very low agitation speed compared with that normally used, and characterized also in that the concentration of the Ag⁺ ion solution is between 0.04 and 0.3 M. Tabular silver halide grains are obtained with a diameter distribution lower than 15 %.</p>		
<p>(57) Abrégé</p>		
<p>La présente invention concerne un procédé de préparation d'une émulsion photographique à grains d'halogénure d'argent tabulaires. Le procédé est caractérisé en ce qu'on précipite des germes mâclés d'halogénure d'argent, soit dans un nucléateur statique externe fonctionnant en régime laminaire avec un nombre de Reynolds inférieur à 2100, soit dans une bassine avec une vitesse d'agitation très faible par rapport à celle habituellement utilisée, et en ce que la concentration de la solution d'ion Ag⁺ est comprise entre 0,04 et 0,3 M. Obtention de grains d'halogénure d'argent tabulaires dont la répartition des diamètres est inférieure à 15 %.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FI	Finlande	ML	Mali
AU	Australie	FR	France	MN	Mongolie
BB	Barbade	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BE	Belgique	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BG	Bulgarie	GR	Grèce	NO	Norvège
BJ	Bénin	HU	Hongrie	PL	Pologne
BR	Brsil	IE	Irlande	RO	Roumanie
CA	Canada	IT	Italie	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	SD	Soudan
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KR	République de Corée	SN	Sénégal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Union soviétique
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark	MG	Madagascar		
ES	Espagne				

PROCEDE D'OBTENTION DE GRAINS TABULAIRES MONODISPERSES

La présente invention concerne un procédé de préparation d'une émulsion photographique contenant de la gélatine et des grains d'halogénure d'argent tabulaires ayant une répartition étroite de dimensions de grain.

Les grains d'halogénure d'argent tabulaires, leurs procédés de préparation et leurs utilisations ont été beaucoup étudiés ces dernières années, et ils sont utilisés dans des produits commerciaux. On entend par "grain tabulaire" un grain délimité par deux faces cristallines parallèles ou pratiquement parallèles qui ont chacune une surface notablement plus grande que toute autre face du cristal constituant le grain. L'indice de forme, c'est-à-dire le rapport du diamètre à l'épaisseur, est supérieur à au moins 2:1, et de préférence à au moins 5:1. Le diamètre est défini comme le diamètre d'un cercle ayant une surface égale à la surface projetée du grain telle qu'il apparaît sur une microphotographie ou sur un cliché de microscopie électronique d'un échantillon d'émulsion.

Les avantages de ces grains sont connus : ils donnent une meilleure netteté de l'image, un pouvoir couvrant plus élevé, une meilleure relation sensibilité/granularité, une meilleure séparation entre le bleu et le minus bleu, et permettent d'utiliser des titres en argent plus faibles et des couches d'émulsion plus fines.

De nombreux procédés de préparation d'émulsions aux halogénures d'argent tabulaires ont été décrits. Par exemple le brevet des Etats-Unis d'Amérique 4 434 226 décrit des grains d'halogénure tabulaires ayant une épaisseur inférieure à 0,5 μm , un diamètre d'au moins 0,6 μm , un indice de forme moyen supérieur à 8:1 et représentant au moins 50 % de la surface totale projetée des grains. Ces grains sont préparés par un procédé en double jet à un pBr compris entre 0,6 et 1,6.

On obtient par ce procédé des grains d'halogénure d'argent tabulaires ayant une large répartition de tailles de grains.

Il serait cependant très souhaitable de disposer d'un
5 procédé de préparation de grains tabulaires d'halogénure d'argent monodispersés, c'est-à-dire ayant une répartition étroite de tailles de grains. Les avantages dus aux répartitions granulométriques étroites sont bien connus, le nombre des grains photographiquement utiles est
10 augmenté, on peut plus facilement contrôler la sensibilisation puisque les grains sont de taille semblable, le contraste et la granularité du produit photographique obtenu sont améliorés.

Dans la présente description, la dispersité est, sauf
15 indication contraire, représentée par le coefficient de variation sur le diamètre (COV), qui est le rapport entre la déviation standard du diamètre des grains et le diamètre moyen de ces grains. Les valeurs citées se réfèrent à des mesures effectuées sur des photographies
20 des grains en microscopie électronique.

Le brevet français 2 534 036 décrit un procédé de préparation de grains plats monodispersés hexagonaux et triangulaires ayant une épaisseur inférieure à 0,3 μm , un indice de forme d'au moins 5:1 et représentant au moins
25 97 % de la surface totale projetée des grains. Le coefficient de variation exprimé en % de grains en fonction du diamètre des grains varie entre 15 et 28,4 % dans les exemples. Ce procédé consiste à précipiter des grains fins ayant un diamètre inférieur à 0,15 μm et à
30 leur faire subir une maturation physique à un pAg compris entre 8,4 et 11, en l'absence d'agent complexant.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique 4 775 617 décrit un procédé de préparation de grains plats monodispersés ayant une épaisseur comprise entre 0,5 et 6 μm , un indice de
35 forme compris entre 5:1 et 30:1 et un coefficient de

variation (COV) de 20 % au moins, les grains tabulaires formant au moins 50 % de la surface totale projetée des grains. Le procédé consiste à faire croître les grains en contrôlant le débit de la concentration des solutions d'ions argent et d'halogénure à 50 à 60 % de la vitesse de croissance critique des cristaux.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique 4 722 886 décrit un procédé de préparation de grains tabulaires ayant une épaisseur comprise entre 0,05 et 0,5 μm , un volume de grain moyen compris entre 0,05 et 1 μm^3 et un indice de forme supérieur à 2:1. L'émulsion contient de façon prédominante des grains tabulaires. Le procédé comprend plusieurs étapes, la précipitation se faisant en présence d'ammoniaque, lequel est neutralisé ensuite avant la maturation et la croissance. La dispersité est calculée en volume, ce qui n'a pas de signification réelle pour des grains plats, si l'on n'a pas de données sur les variations des grains en épaisseur.

Le brevet allemand 3 707 135 décrit un procédé de préparation de grains tabulaires monodispersés ayant une taille de grain de 0,2 à 3 μm , un indice de forme compris entre 2,5:1 et 20:1. La surface projetée de grains tabulaires hexagonaux est au moins 70 % de la surface totale projetée. Le coefficient de variation (COV) ne dépasse pas 20 % et de préférence est inférieur à 15 %. Dans ce procédé, on abaisse la température de nucléation pour obtenir des grains uniquement hexagonaux, sans triangles.

On voit d'après ces brevets de la technique antérieure qu'il est très difficile d'obtenir des grains plats ayant un coefficient de variation inférieur à 15 % et qui représentent en même temps plus de 90 % de la surface couverte. Ou bien l'on obtient une proportion importante de grains tabulaires (jusqu'à 99 % de surface couverte), mais le coefficient de variation est élevé, ou bien on

obtient un coefficient de variation faible, mais on a peu de grains tabulaires.

D'autre part, les procédés de préparation d'émulsion aux halogénures d'argent utilisables à l'échelle industrielle
5 doivent présenter des caractéristiques spécifiques, en particulier de rapidité et de reproductibilité, qui permettent d'en abaisser le coût.

C'est pourquoi le besoin de procédés plus performants de fabrication d'émulsion aux halogénures d'argent tabulaires
10 monodispersés se faisait toujours sentir.

Selon la présente invention, on peut réaliser ces objectifs avec un procédé consistant à :

- 15 (a) précipiter des germes mâclés d'halogénure d'argent à partir de solutions de nitrate d'argent et d'halogénure, dans un milieu de précipitation dont le régime d'écoulement est laminaire ou très faiblement agité, la concentration de la solution de nitrate d'argent étant comprise entre 0,04 et 0,3 M, et les germes étant reçus dans un milieu
20 récepteur ;
- (b) faire murer les germes en arrêtant l'addition des réactifs, sous forte agitation, pendant 1 à 90 mn, et de préférence pendant 20 à 30 mn, à un VAg supérieur à 0 mV et de préférence supérieur à
25 20 mV ;
- (c) faire croître les grains par une technique à double jet sous forte agitation, à un VAg supérieur à + 10 mV et de préférence supérieur à 20 mV.

Les caractéristiques principales du présent procédé sont
30 l'agitation très faible et la faible concentration de la solution de sel d'argent utilisées pour préparer les germes d'halogénure d'argent au cours de la première étape. On va définir ci-après ce qu'on entend par agitation très faible, en connexion avec les deux modes de
35 réalisation possibles du présent procédé.

Dans le premier mode de réalisation, on utilise un nucléateur externe continu, dans lequel les solutions d'ion Ag^+ et d'halogénure arrivant séparément en flux continu, se mélangent de façon laminaire, non turbulente, l'agitation très faible étant définie par un nombre de Reynolds inférieur à 2100. Les germes formés sont ensuite dirigés vers la bassine principale où aura lieu la 2ème étape, ou maturation, puis la 3ème étape, ou croissance. Des dispositifs permettant de mettre en oeuvre ce premier mode de réalisation du procédé selon l'invention, seront décrits ci-après.

Dans un second mode de réalisation, on utilise un récipient contenant un agitateur à turbine ou à hélice que l'on fait tourner très lentement, au lieu de le faire tourner très rapidement comme il est habituel dans les préparations classiques d'émulsions aux halogénures d'argent. La vitesse de rotation de l'agitateur n'est pas supérieure à 5 % des valeurs maximum utilisées lors des précipitation usuelles. La vitesse de rotation dépend de l'appareillage utilisé, en particulier de sa taille. Plus précisément, pour une bassine de 20 l dans laquelle l'agitation usuelle est de 4 000 tr/mn, l'agitation dans l'étape (a) selon la présente invention ne sera pas supérieure à 200 tr/mn. Dans des réacteurs de capacité beaucoup plus élevée, l'agitation est plus lente, de manière connue ; l'adaptation d'un procédé de laboratoire à un procédé de fabrication industrielle est à la portée du technicien.

Les germes sont ensuite laissés en attente dans les conditions de la maturation sous agitation forte, avant de procéder à la croissance. A titre d'exemple, la vitesse d'agitation des étapes de maturation (b) et de croissance (c) est comprise entre 4 000 et 5 000 tr/mn pour une bassine de 20 l.

La présente invention a aussi pour objet une émulsion

aux halogénures d'argent tabulaires préparée par le procédé décrit ci-dessus, cette émulsion étant caractérisée en ce qu'elle contient au moins 60 % de grains tabulaires par rapport au nombre total de grains et en ce que le coefficient de variation en diamètre est inférieur à 15 % et de préférence inférieur à 10 %.

On va maintenant décrire les nucléateurs statiques externes permettant de mettre en oeuvre le premier mode de réalisation de l'invention. Les figures 1 à 4 sont des
10 dessins schématiques de nucléateurs statiques utiles.

Le nucléateur de la figure 1 est un réacteur à symétrie cylindrique dans lequel les solutions d'halogénures et les solutions de nitrate d'argent sont introduites
parallèlement, de telle façon que la réaction de
15 précipitation ait lieu principalement à l'interface de ces fluides. La partie conique située à l'avant du nucléateur permet au fluide d'être accéléré. La position du cône central est ajustable pour permettre de modifier la vitesse d'éjection des fluides hors du nucléateur. Un tube
20 de longueur variable, non représenté ici, prolonge le nucléateur.

Le dispositif de la figure 2 est un réacteur en forme de T, dans lequel les fluides sont introduits parallèlement dans des directions opposées et sont éjectés
25 perpendiculairement à cette direction. Lors de l'éjection, les fluides peuvent rencontrer une portion de plus faible diamètre, permettant d'ajuster la vitesse d'éjection et éventuellement d'être soumis à un léger brassage.

Le dispositif de la figure 3 en forme de Y est
30 similaire, dans son principe, au dispositif de la figure 2 mais en diffère en ce que les fluides ne sont plus injectés parallèlement mais avec un angle de 45°.

Le dispositif de la figure 4 est similaire au dispositif n° 2 en ce qui concerne l'introduction des réactifs, mais
35 l'éjection est assurée par une ou plusieurs rangées de

trous disposés en couronne, les trous étant tous de même diamètre et étant séparés d'au moins 15° d'angle.

Outre leur forme, les nucléateurs décrits ci-dessus contribuent à déterminer un temps de résidence moyen des germes caractérisé par la durée moyenne passée par un élément fluide de la solution de nitrate d'Ag entre sa mise en contact avec la solution de sel d'halogénure et sa sortie sous forme de germes d'halogénure d'argent. Ce temps de résidence moyen est aussi dépendant des débits d'introduction des fluides dans le nucléateur.

La durée totale de l'étape (a) de formation des germes mâclés varie entre 10 et 300 secondes.

Dans tous les cas, la solution contenant les germes est dirigée dans une solution de gélatine appelée ci-après "milieu récepteur".

L'autre mode de réalisation de l'invention peut être effectué dans une bassine avec un agitateur classique pouvant agiter vigoureusement l'émulsion. A l'étape (a) du procédé de la présente invention, on le fait tourner très lentement, à des vitesses inférieures à 200 tr/mn, pour une bassine de 20 l, par exemple à des vitesses de 20 à 50 tr/mn. Le milieu récepteur dans ce cas est la solution de gélatine introduite au départ dans la bassine.

Sans être lié par une théorie particulière, on pense que les conditions de nucléation revendiquées, c'est-à-dire la très faible agitation et la faible concentration de sel d'argent, permettent d'obtenir des germes mâclés homodisperses, au milieu d'autres germes. On a observé qu'on obtenait ces germes mâclés homodisperses quel que soit le v_{Ag} de nucléation, qui n'est par principe qu'un V_{Ag} moyen calculé en fonction de la concentration des solutions de sels d'argent et d'halogénure, et du débit de ces solutions. Ces germes sont d'autant plus homodisperses que les conditions physico-chimiques du milieu récepteur de ces germes, réduisent la possibilité d'une maturation

rapide des grains. Ces conditions sont généralement remplies si le VAg du milieu récepteur est suffisamment élevé, c'est-à-dire supérieur à -10 mV, par exemple de 30 mV, auquel cas la durée de la nucléation n'a pas
5 d'influence significative sur la dispersité des germes mâclés. Dans le cas où les conditions physico-chimiques du milieu récepteur favorisent la maturation, l'allongement de la durée de la nucléation contribuera à accroître la dispersité des germes mâclés.

10 La deuxième étape, ou maturation, permet de supprimer tous les germes non mâclés au profit des germes mâclés. Les conditions de maturation doivent être soigneusement contrôlées pour ne pas détruire l'homodispersité initiale des germes, et en particulier le VAg et la durée de
15 maturation. Un VAg plus faible donne une maturation plus efficace, on doit cependant en réduire la durée. Si la durée de maturation est trop longue, les grains tabulaires commencent à se détruire eux-mêmes et l'homodispersité est perdue. On peut déterminer des conditions optimales de
20 maturation donnant le meilleur rapport % grains tabulaires/COV, ces conditions pouvant varier en fonction des conditions de la nucléation. En pratique le V_{Ag} de maturation est supérieur à 0 mV, et de préférence supérieur à 20 mV. La durée de maturation peut varier par
25 exemple entre 20 et 30 minutes pour un VAg de maturation supérieur à 20 mV.

Dans le cas du nucléateur externe laminaire, on doit tenir compte de la longueur du tube entre l'endroit où les flux de solutions entrent en contact et où se forment les
30 germes, et l'endroit où arrivent les germes dans le réacteur. En effet, le tube doit être considéré comme un réacteur dans lequel la maturation intervient d'autant plus activement que les germes sont petits. La longueur du tube couplée aux débits d'introduction des réactifs
35 détermine un temps de résidence moyen dans le nucléateur

qui peut varier entre 0,5 ms et 20 s, en fonction des nucléateurs utilisés.

Dans le deuxième mode de réalisation (nucléation en bassine), on laisse de préférence l'émulsion contenant les germes mâclés obtenue à l'étape (a) en attente sous faible agitation pendant 1 à 60 secondes entre la fin de la nucléation (c'est-à-dire la fin de l'addition des solutions de sel d'argent et d'halogénure) et le début de la maturation, c'est-à-dire le démarrage de l'agitation forte. Cette agitation forte est de l'ordre de 4 000 à 5 000 tr/mn pour une bassine de 20 l et restera constante pendant les étapes de maturation et de croissance.

Il est également possible de faire précéder l'étape de maturation d'une phase lors de laquelle le VAg est descendu rapidement à des valeurs inférieures à -15 mV par adjonction d'une solution concentrée de bromure d'argent, suivie au moins une minute après d'un rajout de gélatine couplé à une élévation de température, permettant d'élever le VAg à la valeur utilisée pour la maturation. Cette étape permet de remâcler éventuellement quelques germes qui ne l'auraient pas été lors de la nucléation.

Après la maturation, on procède à la croissance en double jet, avec des solutions de sels d'argent et d'halogénure ayant des concentrations de 0,5M à 4M, sous forte agitation, à une température comprise entre 35 et 70°C, et avec un profil de débits qui doit être contrôlé pour éviter la renucléation, mais rester proche de la vitesse de croissance critique.

Le VAg de croissance doit être supérieur à + 10 mV, et de préférence à 20 mV, pour conserver l'homodispersité initiale des germes mâclés.

Les grains d'halogénure d'argent tabulaires selon l'invention peuvent être des grains de bromure d'argent ou de bromiodure d'argent. Ils ont en général la forme

d'hexagones réguliers ou irréguliers. Les figures 5 et 6 sont des photomicrographies d'émulsions préparées selon l'invention. On peut constater que ces émulsions sont très homodisperses et ne contiennent que peu de petits grains à
5 trois dimensions.

Des agents de modification peuvent être présents pendant la précipitation des germes, soit initialement dans le réacteur, soit ajoutés en même temps qu'un ou plusieurs des sels, selon les procédés classiques. Ces agents de
10 modification peuvent être des composés métalliques tels que du cuivre, du thallium, du bismuth, du cadmium, du zinc, des chalcogènes moyens (c'est-à-dire du soufre, du sélénium et du tellure), de l'or et des métaux nobles du groupe VIII, selon les indications données aux brevets de
15 Etats-Unis d'Amérique 1 195 432, 1 951 933, 2 448 060, 2 628 167, 2 950 972, 3 488 709, 3 737 313, 3 772 031, 4 269 927 et dans la revue Research Disclosure, volume 134, juin 1975 publication 13452. La revue Research Disclosure et son prédécesseur Product Licensing Index sont publiés par
20 Industrial Opportunities Limited ; Homewell, Havant ; Hampshire, PO9 1EF ; Royaume Uni.

Au cours de la troisième étape (croissance), on peut ajouter au réacteur le sel d'argent et le bromure par des tubes d'amenée en surface ou sous la surface, par
25 alimentation par gravité ou à l'aide d'appareils qui permettent la régulation de la vitesse d'addition ainsi que du pH et/ou du pAg du contenu du réacteur, comme il est décrit aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 3 821 002 et 3 031 304 et par Claes et al dans la revue
30 Photographische Korrespondenz volume 102, n° 10, 1967, page 162. Pour obtenir une répartition rapide des réactifs dans le réacteur, on peut utiliser des dispositifs de mélange construits spécialement tels que ceux décrits aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 2 996 287, 3 342 605,
35 3 415 650, 3 785 777, 4 147 551 et 4 171 224, au brevet

britannique 2 022 431A, aux demandes de brevet allemand 2 555 364 et 2 556 885 et dans la revue Research Disclosure, volume 166, février 1978, publication 16662.

Pour former les émulsions selon l'invention, on peut
5 utiliser une concentration en peptisant comprise entre 0,2 et environ 10 % en masse par rapport à la masse totale des constituants de l'émulsion dans le réacteur. Il est préférable de maintenir la concentration en peptisant dans le réacteur à une valeur inférieure à environ 6 % de la
10 masse totale, avant et pendant la formation des grains d'ensemencement et de préférence aussi pendant la maturation ultérieure et d'ajuster plus tard, à des valeurs plus élevées, la concentration en véhicule de l'émulsion (le véhicule englobant le liant et le
15 peptisant) par des additions supplémentaires de véhicule, pour obtenir les caractéristiques de couchage optimales. L'émulsion initialement formée peut contenir 5 à 50 g environ (et de préférence 10 à 30 g) de peptisant par mole de bromure d'argent. On peut ajouter ultérieurement un
20 supplément de véhicule pour porter la concentration jusqu'à 1000 g par mole de bromure d'argent. Avantageusement, la concentration en véhicule dans l'émulsion terminée est supérieure à 50 g par mole de bromure d'argent. Une fois couché et séché dans un produit
25 photographique, le véhicule représente environ 30 à 70 % de la masse de la couche d'émulsion.

On peut choisir les véhicules, qui comprennent à la fois des liants et les peptisants, parmi les substances habituellement employées comme véhicules dans les
30 émulsions d'halogénure d'argent. Les peptisants préférés sont les colloïdes hydrophiles qui peuvent être utilisés seuls ou en association avec des substances hydrophobes. Les véhicules hydrophiles appropriés comprennent des substances telles que les protéines, les dérivés de
35 protéine, les dérivés de cellulose, par exemple les esters

cellulosiques, la gélatine comme la gélatine traitée par un agent alcalin (de la gélatine de peau ou d'os) ou de la gélatine traitée par un agent acide (gélatine de peau de porc), des dérivés de la gélatine comme de la gélatine acétylée et de la gélatine phtalylée. Ces substances ainsi que d'autres véhicules sont décrits dans Research Disclosure, volume 176, décembre 1978, publication 17643, section IX.

Les véhicules peuvent être tannés comme décrit au paragraphe X. On peut mélanger les émulsions à grains tabulaires avec des émulsions classiques, comme décrit au paragraphe I.

On peut sensibiliser chimiquement les grains tabulaires comme il est décrit au paragraphe III et/ou les sensibiliser spectralement ou les désensibiliser comme décrit au paragraphe IV. Les produits photographiques peuvent contenir des agents d'avivage optique, des antivoiles, des stabilisants, des agents absorbants ou diffusants, des adjuvants de couchage, des plastifiants, des lubrifiants et des agents de mattage, comme décrit aux paragraphes V, VI, VIII, XI, XII et XVI. On peut utiliser des méthodes d'addition de constituants, de couchage et de séchage telles que celles décrites aux paragraphes XIV et XV. On peut utiliser des supports photographiques usuels tels que ceux décrits au paragraphe XVII. Les produits photographiques obtenus peuvent être des produits pour la photographie en noir et blanc ou pour la photographie en couleurs, qui forment des images argentiques et/ou des images de colorant par destruction, formation ou élimination physique sélectives de colorant, comme il est décrit au paragraphe VII. Des produits photographiques couleurs préférés sont ceux qui forment des images de colorant par utilisation de développeurs chromogènes et de coupleurs formateurs de colorant. Pour utiliser ces produits, on peut les exposer d'une manière usuelle, comme

il est décrit au paragraphe XVIII, puis on peut les traiter comme décrit au paragraphe XIX.

Les exemples suivants illustrent l'invention

EXEMPLES 1 à 6 ET EXEMPLES COMPARATIFS A à D

5 Ces exemples montrent l'influence des différents paramètres revendiqués dans le premier mode de réalisation de l'invention. On utilise le nucléateur statique externe de la figure 1 ou celui de la figure 2 (voir tableau).

10 Le nucléateur est relié à une bassine de 20 l contenant le milieu récepteur constitué de 6 litres d'une solution de gélatine à 30 g/l contenant 1 g/l de bromure de sodium, ayant un pH de 5,5, un VAg de + 30 mV et une température de 70°C, agitée à 4500 t/mn.

15 On introduit dans le nucléateur une solution de gélatine à 0,5 % contenant 0,2 mole/l de bromure de potassium, à un débit de 108 ml/mn, et une solution contenant 0,1 mole/l de nitrate d'argent à un débit de 100 ml/mn, les deux solutions ayant un pH de 5,5 et une température de 35°C, pendant 90 s. Le VAg moyen calculé à la sortie du
20 nucléateur est de - 38 mV.

La solution obtenue dans la bassine est laissée en attente pour procéder à la maturation pendant 20 à 30 mn, à une température de 70°C et un pH de 5,5 et une agitation de 4500 tours/mn, à un VAg de 23 mV.

25 On fait ensuite croître les germes en introduisant des solutions de bromure de potassium 1,5 M et de nitrate d'argent 1,5 M dans la bassine, à 70°C et une agitation de 4500 t/mn, à débits croissants. Le débit initial de bromure est de 8,3 ml/mn, et on l'augmente suivant une loi
30 du type : débit = $A + Bt^\alpha$ ($A = 8,3$, $B = 0,439$, $\alpha = 1,37$) jusqu'à 108,9 ml/mn. Le débit initial de sel d'argent est de 8,3 ml/mn et on l'augmente suivant une loi du type : débit = $A + Bt^\alpha$ ($A = 8,3$, $B = 0,387$, $\alpha = 1,4$) jusqu'à 106,8 ml/mn.

35 La durée de croissance est de 52 mn.

Les résultats sont rassemblés au tableau I ci-dessous. "COV" est le coefficient de variation en diamètre, ECD est le diamètre circulaire moyen en μm , et % T est le pourcentage de grains tabulaires par rapport au nombre de grains total. Ce pourcentage est plus représentatif de la quantité de grains tabulaires obtenus que la surface couverte habituellement utilisée. En effet la quantité de grains non-tabulaires étant faible ainsi que la dimension moyenne de ces grains, il résulte que la surface couverte par les grains tabulaires est toujours très importante (>90 %) et n'est pas représentative de la qualité de la précipitation déterminée en fonction des objectifs de la présente invention.

On peut voir que les exemples comparatifs A et B donnent un bon COV (égal ou inférieur à 15%), mais très peu de grains tabulaires, tandis que les exemples comparatifs C et D donnent un nombre élevé de grains tabulaires, mais un mauvais COV.

Les exemples 1 à 6 selon l'invention donnent à la fois un pourcentage de grains tabulaires supérieur à 60% et un COV inférieur à 15%.

La figure 5 est une microphotographie électronique à un grossissement de 11 500 de l'émulsion de l'exemple 5.

25

30

35

TABLEAU I

Exemples	Nucléation		Conc. Ag ⁺	Maturation		Croissance	Résultats		
	Nucléateur			VAg	Durée		VAg	% T	ECD
Comp. A	Laminaire (Fig.1)		0,02 M	+ 23mV	20 mn	+ 23 mV	24	1,4	14
Ex. 1	"		0,1 M	"	20 mn	+ 23 mV	76	1,8	10
Comp. B	"		0,5 M	"	20 mn	+ 23 mV	< 15	1,6	15
Comp. C	En T (Fig. 2)		0,1 M	"	1 mn	- 40 mV	83	3,2	69
Comp. D	"		0,1 M	"	1 mn	0	83	1,7	35
Ex. 2	"		0,1 M	"	1 mn	+ 30 mV	62	1,1	14
Ex. 3	"		0,1 M	"	1 mn	+ 66 mV	75	0,5	14
Ex. 4	Laminaire (Fig. 1)		0,1 M	"	1 mn	+ 23 mV	62	1,1	14
Ex. 5	"		0,1 M	"	20 mn	+ 23 mV	62	1,8	8
Ex. 6	"		0,1 M	"	30 mn	+ 23 mV	67	1,8	7

EXEMPLES 7 à 10 - EXEMPLES COMPARATIFS E ET F

Ces exemples montrent l'influence de la vitesse d'agitation dans le deuxième mode de réalisation en bassine.

5 On introduit dans une bassine de 20 l, 3,5 litres d'une solution de gélatine à 2,5 g/l contenant 0,02 g/l de bromure de sodium, ayant un pH de 5,5 et une température de 35°C. On fait varier la vitesse d'agitation et le VAg comme indiqué au tableau II.

10 On introduit dans cette solution, une solution de bromure de potassium de 0,1 M à un débit de 113,9 ml/mn, et une solution de nitrate d'argent 0,1 M à un débit de 113 ml/mn pendant 90s.

On laisse en attente sous faible agitation pendant 60s,
15 puis on ajoute de la gélatine (211 g) et du bromure de sodium de façon à obtenir un VAg de + 30 mV. On porte la température à 70°C et la vitesse d'agitation à 4500 tours/mn et on laisse mûrir l'émulsion pendant 20 minutes.

20 On procède ensuite à la croissance comme aux exemples 1 à 6 précédents.

Les résultats sont rassemblés au tableau II ci-dessous. La figure 6 est une photomicrographie électronique à un grossissement de 12 850 de l'émulsion de l'exemple 8.

25 EXEMPLE 11 - Résultats sensitométriques

On sensibilise de façon optimale spectralement et chimiquement l'émulsion de l'exemple 1 et une émulsion témoin d'AgBr ayant une répartition de taille de grains plus large.

30 On applique ces émulsion sur un support de triacétate de cellulose à raison de 0,807 g Ag/m². On expose les échantillons de produits obtenus derrière une échelle sensitométrique à une source de lumière de 5500°K. On développe les échantillons pendant 3 min 15 s à 38°C dans
35 un révélateur C-41.

Les courbes sensitométriques montrent que le contraste de l'émulsion suivant l'invention est amélioré par rapport à une émulsion ayant une répartition de tailles de grains plus large (Fig. 7).

5

10

15

20

25

30

35

TABLEAU II

Exemples	Agitation		Vag Nucléation		% T	Résultats	
	Tr/mm					ECD	COV
Ex. 7	20		100 mV		59	1,5 µm	12
Ex. 8	50		100 mV		54	1,6 µm	12
Ex. 9	100		100 mV		53	1,6 µm	12
Ex. 10	50		- 38 mV		68	1,5 µm	13
Comp. E	240		100 mV		< 10	2,1 µm	12
Comp. F	2500		- 38 mV		92	1,3 µm	28

REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé de préparation d'une émulsion photographique contenant de la gélatine et des grains d'halogénure d'argent tabulaires ayant une répartition étroite de tailles de grains, caractérisé en ce que :
- 5
- (a) on précipite des germes mâclés d'halogénure d'argent à partir de solutions de nitrate d'argent et d'halogénure, introduites dans un milieu de précipitation dont le régime d'écoulement est laminaire ou très faiblement agité, la concentration de la solution de nitrate d'argent étant comprise entre 0,04 et 0,3 M, et les germes étant reçus dans un milieu récepteur ;
- 10
- (b) on fait maturer les germes en arrêtant d'addition des réactifs, sous forte agitation, pendant 1 à 90 mn, et à un VAg supérieur à 0 mV ;
- 15
- (c) on fait croître les germes par une technique en double jet sous forte agitation, à un VAg supérieur à + 10 mV.
- 20
- 2 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel le VAg du milieu récepteur à l'étape (a) est supérieur à -10 mV.
- 3 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans lequel la durée de maturation à l'étape (b) est comprise entre 20 et 30 minutes.
- 25
- 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le VAg du milieu de maturation à l'étape (b) est supérieur à 20 mV.
- 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le VAg du milieu de croissance, à l'étape (c), est supérieur à 20 mV.
- 30
- 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel l'étape (a) est réalisée dans un nucléateur statique externe dans lequel est généré un régime laminaire dont le nombre de Reynolds est
- 35

inférieur à 2100.

- 7 - Procédé selon la revendication 6, dans lequel le temps de résidence des germes mâclés dans le nucléateur statique externe est compris entre 0,5 ms et 20 s.
- 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel l'étape (a) est réalisée dans une bassine dans laquelle la vitesse d'agitation n'est pas supérieure à 5 % de la vitesse maximum habituellement utilisée pour la précipitation des halogénures d'argent.
- 9 - Procédé selon la revendication 8, dans lequel la vitesse d'agitation à l'étape (a) n'est pas supérieure à 200 tours/minute dans une bassine de 20 litres.
- 10 - Procédé selon la revendication 9, dans lequel la vitesse d'agitation à l'étape (a) est comprise entre 20 et 50 tours/minute dans une bassine de 20 litres.
- 11 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, dans lequel la vitesse d'agitation aux étapes (b) et (c) est comprise entre 4000 et 5000 tours/minute, dans une bassine de 20 l.
- 12 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, dans lequel l'émulsion obtenue à l'étape (a) est laissée en attente sous faible agitation dans le milieu récepteur avant le démarrage de l'étape (b) pendant une durée comprise entre 1 et 60 s.
- 13 - Emulsion aux halogénures d'argent tabulaires préparée selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le nombre de grains d'halogénure d'argent tabulaires par rapport au nombre total de grains d'halogénure d'argent est supérieur à 60 % et en ce que leur coefficient de variation en diamètre est inférieur à 15 %.

21

14 - Emulsion aux halogénures d'argent selon la revendication 13, dans laquelle le coefficient de variation en diamètre des grains tabulaires d'halogénure d'argent est inférieur à 10 %.

5

10

15

20

25

30

35

1/5

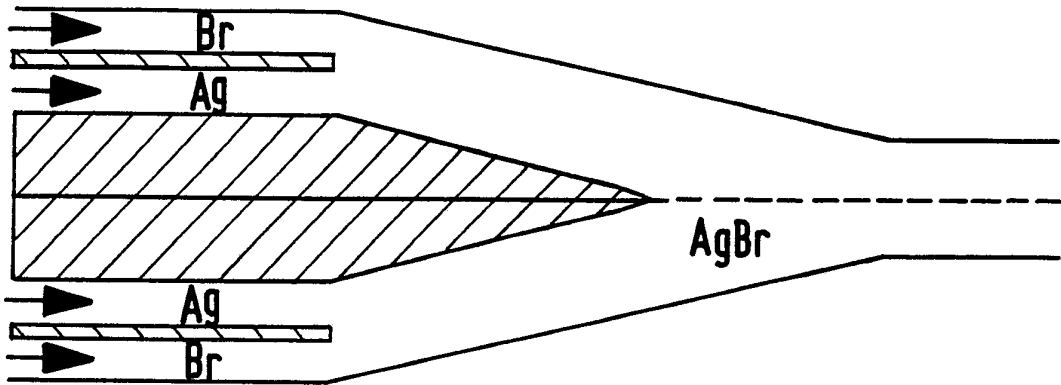


FIG.1

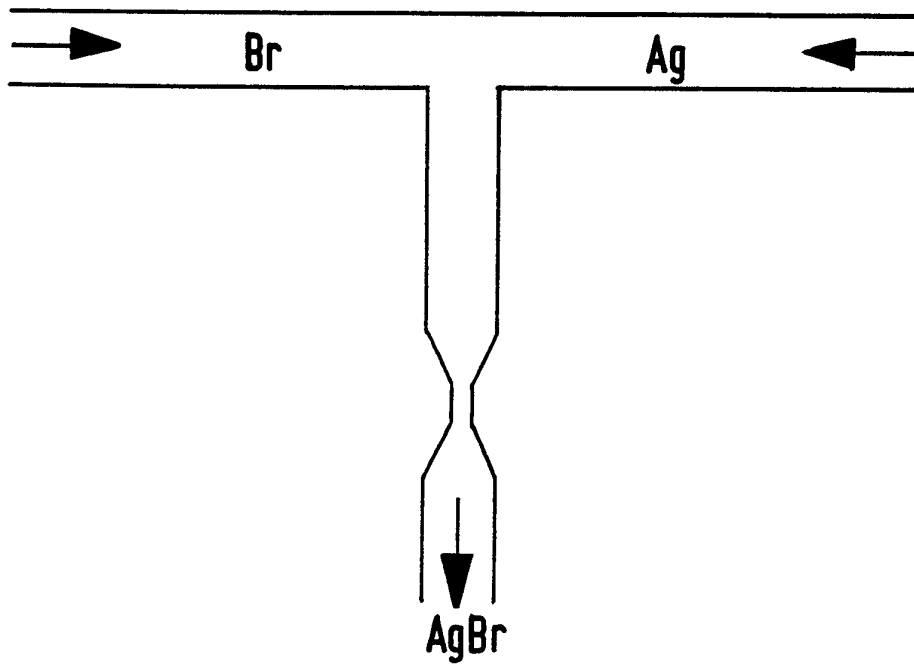


FIG.2

2/5

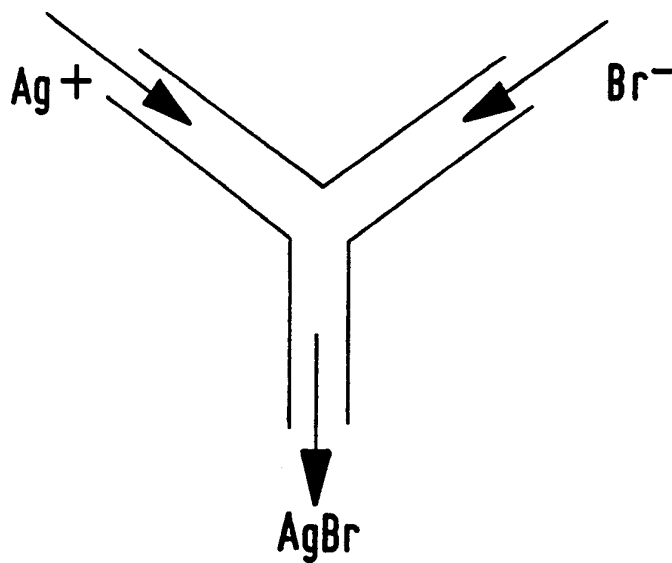


FIG. 3

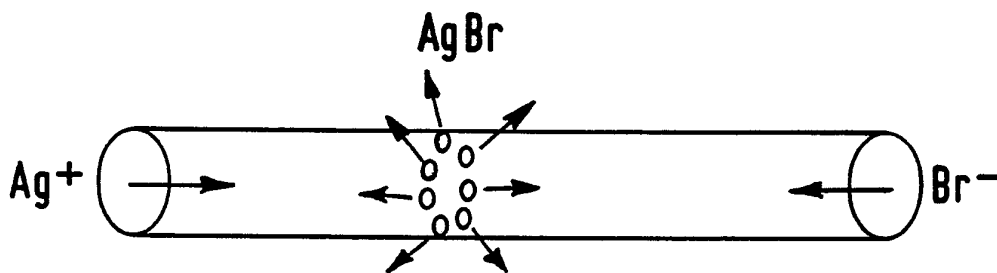


FIG. 4

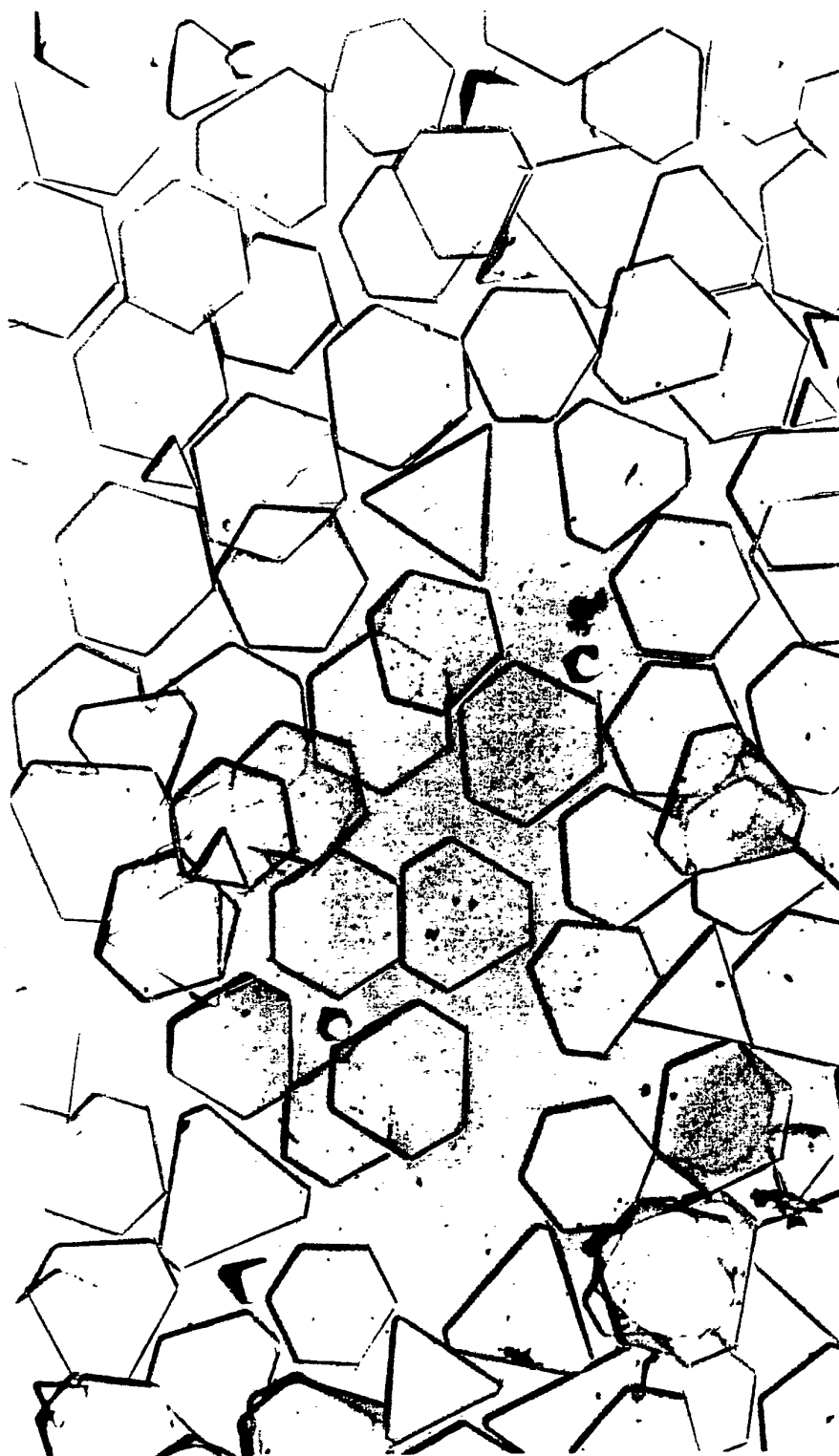


FIG.5

FEUILLE DE REMPLACEMENT

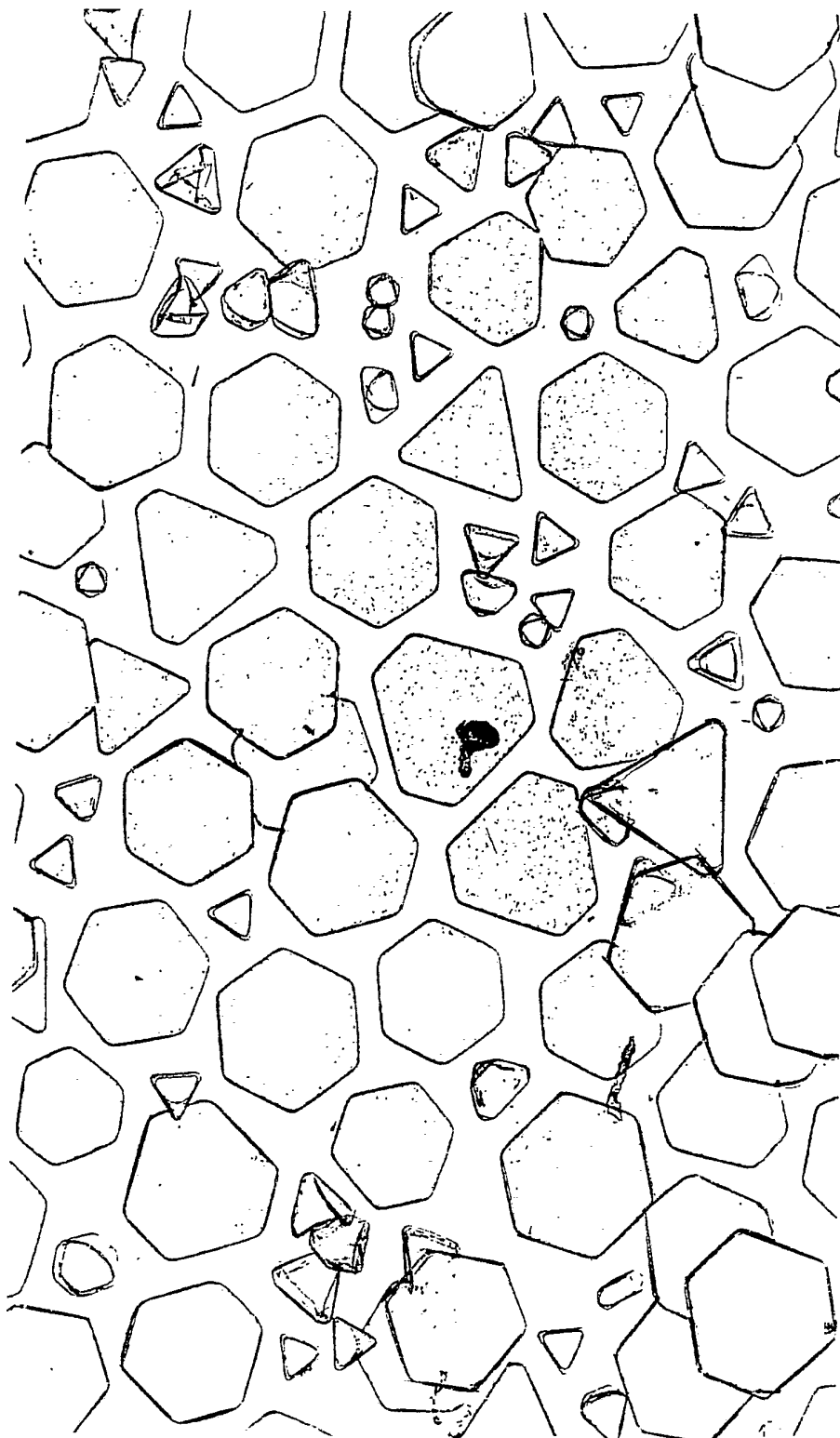


FIG.6

FEUILLE DE REMPLACEMENT

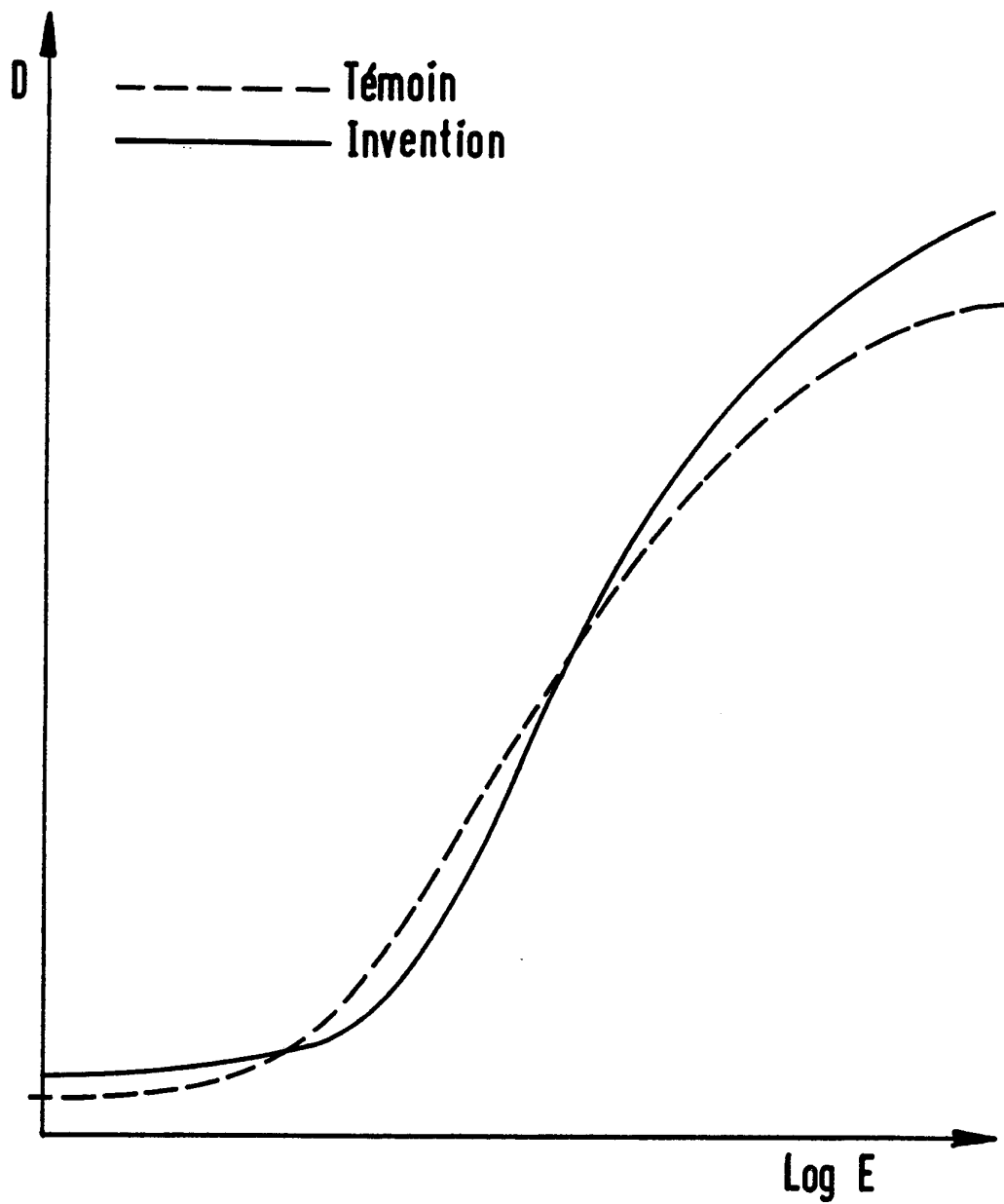


FIG.7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR 92/00417

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int. Cl.⁵ G03C1/035; G03C1/015
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 Int. Cl.⁵ G03C; C01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR, A, 2 172 751 (KODAK-PATHE) 5 October 1973 see claims 1,2	1-14
Y	DE, A, 3 707 135 (FUJI PHOTO FILM COMPANY) 10 September 1987 (cited in the application) see claims; examples 1, 14	1-14
	EP, A, 0 374 954 (FUJI PHOTO FILM COMPANY) 27 June 1990 see page 13, line 37 - page 14, line 4	1-14
A	FR, A, 2 534 036 (KODAK-PATHE) 6 April 1984 (cited in the application) see page 16; example 1	1

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 28 August 1992 (28.08.92)	Date of mailing of the international search report 14 September 1992 (14.09.92)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. FR 9200417
SA 59765**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 28/08/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2172751	05-10-73	BE-A- 795745	21-08-73
		GB-A- 1413748	12-11-75
DE-A-3707135	10-09-87	JP-A- 63151618	24-06-88
		JP-A- 63011928	19-01-88
		US-A- 4797354	10-01-89
EP-A-0374954	27-06-90	JP-A- 2167819	28-06-90
		US-A- 5035991	30-07-91
FR-A-2534036	06-04-84	None	

EPO FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 92/00417

Demande Internationale No

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous)		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB 5 G03C1/035; G03C1/015		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB 5	G03C ; C01G	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹² des passages pertinents ¹³	No. des revendications visées ¹⁴
Y	FR,A,2 172 751 (KODAK-PATHE) 5 Octobre 1973 voir revendications 1,2 ---	1-14
Y	DE,A,3 707 135 (FUJI PHOTO FILM COMPANY) 10 Septembre 1987 cité dans la demande voir revendications; exemples 1,14 ---	1-14
A	EP,A,0 374 954 (FUJI PHOTO FILM COMPANY) 27 Juin 1990 voir page 13, ligne 37 - page 14, ligne 4 ---	1-14
A	FR,A,2 534 036 (KODAK-PATHE) 6 Avril 1984 cité dans la demande voir page 16; exemple 1 ---	1
<p>° Catégories spéciales de documents cités:¹¹</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
28 AOUT 1992	14. 09. 92	
Administration chargée de la recherche internationale	Signature du fonctionnaire autorisé	
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	STOCK H.	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9200417
SA 59765

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 28/08/92.
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets. 28/08/92

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-2172751	05-10-73	BE-A- 795745	21-08-73
		GB-A- 1413748	12-11-75
DE-A-3707135	10-09-87	JP-A- 63151618	24-06-88
		JP-A- 63011928	19-01-88
		US-A- 4797354	10-01-89
EP-A-0374954	27-06-90	JP-A- 2167819	28-06-90
		US-A- 5035991	30-07-91
FR-A-2534036	06-04-84	Aucun	

EPO FORM P0472

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82