

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 722 009

(21) N° d'enregistrement national :

94 13053

(51) Int Cl⁶ : G 03 C 1/09

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 26.10.94.

(71) Demandeur(s) : KODAK PATHÉ SOCIETE
ANONYME — FR.

(30) Priorité : 04.07.94 FR 9408439.

(72) Inventeur(s) : ROUSSILHE JACQUES.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 05.01.96 Bulletin 96/01.

(73) Titulaire(s) :

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

(74) Mandataire : KODAK PATHÉ.

(54) EMULSION PHOTOGRAPHIQUE A SENSIBILITE AMELIOREE.

(57) L'invention concerne une émulsion monodisperse à
sensibilité améliorée.

L'émulsion de l'invention est sensibilisée au soufre et à
l'or et on lui ajoute une quantité de thiocyanate comprise
entre 0,1 et 1,0 mole par mole d'argent.

On peut obtenir un niveau de sensibilisation équivalent à
celui d'une émulsion polydisperse correspondante.

FR 2 722 009 - A1



EMULSION PHOTOGRAPHIQUE A SENSIBILITE AMELIOREE

La présente invention concerne une émulsion photographique aux halogénures d'argent à sensibilité améliorée.

5 Pour obtenir des produits photographiques à sensibilité élevée, il est connu qu'on peut utiliser des émulsions aux halogénures d'argent polydisperses, c'est-à-dire des émulsions dont le coefficient de variation, défini comme le rapport $100 \times (\sigma/v)$, où σ est l'écart type
10 en volume et v le volume moyen de la population des grains, est supérieur à 35 % et de préférence à 25 %. On connaît également des émulsions aux halogénures d'argent comprenant au moins deux halogénures dont l'un est présent à raison d'une concentration plus élevée dans au moins une région ou
15 une phase du grain. Il est connu en particulier d'obtenir des émulsions au bromoiodure d'argent dont la sensibilité est intéressante, lorsque l'iodure est localisé dans des phases précises des grains, comme cela est le cas par exemple pour les émulsions dites "core/shell". Il est aussi
20 souhaitable d'utiliser des émulsions monodisperses lorsqu'on veut modifier la forme de la courbe sensitométrique et surtout le contraste, y compris en mélangeant deux ou plusieurs émulsions monodisperses. Mais, les émulsions au bromoiodure d'argent à iodure localisé
25 sont plus difficiles à préparer que les émulsions dont l'iodure est réparti dans la totalité du grain. Par conséquent, il y a un avantage à obtenir des émulsions monodisperses de bromoiodure d'argent dont l'iodure est réparti uniformément dans les grains, dans la mesure où ces
30 émulsions peuvent présenter une sensibilité au moins équivalente à celle des émulsions polydisperses de bromoiodure d'argent.

Le problème est que pour sensibiliser chimiquement ces émulsions au soufre et à l'or au même niveau que des
35 émulsions polydisperses, il faut des quantités de thiocyanate importantes qui provoquent alors une diminution

inacceptable de la stabilité des émulsions à la conservation.

La présente invention a pour objet une émulsion monodisperse au bromoiodure d'argent, sensibilisée 5 chimiquement de façon optimale, mais sans que sa stabilité à la conservation soit affectée.

L'émulsion photographique selon l'invention est une émulsion monodisperse au bromoiodure d'argent dont l'iodure est réparti uniformément dans les grains (distribution 10 intra grain uniforme), sensibilisée chimiquement au soufre et à l'or, au même niveau qu'une émulsion polydisperse au bromoiodure d'argent, avec le même compromis rapidité/granularité.

L'émulsion selon l'invention est sensibilisée au 15 soufre et à l'or et elle est caractérisée en ce que sa sensibilisation comprend les étapes suivantes :

- (a) addition d'un sensibilisateur à l'or et d'un sensibilisateur sulfuré ;
- (b) addition d'un thiocyanate à raison de 0,1 à 20 1 g/mole d'argent ;
- (c) palier de température à une température entre 40 et 70°C.

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'addition des sensibilisateurs à l'or et au soufre est 25 effectuée à une température entre 30 et 60°C, avantageusement entre 40 et 50°C.

Les sensibilisateurs à l'or sont bien connus. Ce sont notamment les sels d'or au degré d'oxydation + 1 ou +3, décrits aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 2 399 083, 30 2 597 915 ou 2 597 856. Des composés appropriés sont par exemple le chloroaurite de potassium, le chloroaurate de potassium, l'aurithiocyanate d'ammonium, l'iodoaurate de potassium, l'aurithiocyanate de potassium, le trichlorure aurique, le chlorure de N-méthyl-2-aurobenzosulfo-35 benzothiazolium, le bis(1,4,5-triméthyl-1,2,4-triazolium-3-thiolate)-Au(I)-tétrafluoroborate.

Les sensibilisateurs au soufre sont également connus . Ce sont principalement les thiosulfates de métaux alcalins, la thiourée ou les dérivés de thiourée, les thioéthers, etc. Des composés utiles sont décrits dans Research Disclosure, décembre 1989, publication 308119, paragraphe III, "Chemical Sensitization". On utilise ces sensibilisateurs à l'or et au soufre à raison de quantités bien connues et répertoriées dans la littérature. Par exemple, le composé d'or est utilisé à raison de 10^{-6} mole à 10^{-1} mole par mole d'argent et le composé sulfuré à raison de 10^{-5} mole à 10^{-1} mole par mole d'argent.

Le thiocyanate utilisé dans l'étape (b) du procédé défini ci-dessus, est de préférence un thiocyanate de métal alcalin, sodium ou potassium. La quantité de thiocyanate optimale dépend de la composition de l'émulsion et des caractéristiques voulues, mais elle est en général comprise entre 0,1 et 1,5 g/mole d'argent et de préférence entre 0,2 et 1,0 g/mole d'argent. Le palier de température est observé pendant une durée classique, comprise usuellement entre 5 et 60 minutes et avantageusement entre 10 et 30 minutes.

Selon un mode de réalisation, après l'addition de thiocyanate et avant le palier de température, on ajoute un composé modificateur apte à diminuer le voile sans diminuer la sensibilité. L'invention comprend donc le mode de réalisation qui consiste à utiliser de tels agents modificateurs. Ces agents sont les azaindènes, les azapyrimidines, les sels de benzothiazolium et des composés avec un ou plusieurs hétérocycles. Des exemples de ces composés sont cités dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique 2 131 038, 3 411 914, 3 554 757, 3 565 631, 3 901 714, dans le brevet canadien 778,723 et dans Photographic Emulsion Chemistry de Duffin, Focal Press (1966) New York, pages 138-143, ou dans Research Disclosure, décembre 1989, pages 868-870.

Diverses autres substances classiques peuvent être ajoutées à l'émulsion, pendant ou après la précipitation. Ce sont des solvants des halogénures d'argent, des agents de maturation, tels que notamment des thioéthers tels que 5 décrits aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 3 062 646 ou 3 271 157, des colorants pour la sensibilisation spectrale, des dopants, ou d'autres agents modificateurs. Ces composés, selon les cas et selon leur nature ou leur fonction, peuvent être adsorbés à la surface des grains, ou 10 à certains endroits prédéterminés de cette surface, ou enfouis dans les grains.

Les additifs peuvent être introduits initialement dans le réacteur de précipitation, ou bien ajoutés séparément avec l'un des halogénures introduits ensuite dans le 15 réacteur, selon les techniques habituelles. Ainsi, des dopants, tels que des composés de métaux nobles du groupe VIII, peuvent être présents pendant la précipitation.

Les sels d'argent et les halogénures peuvent être introduits dans le réacteur au moyen de conduits 20 d'alimentation arrivant juste sous la surface du contenu du réacteur, en contrôlant le débit, le pH et le pAg. Des techniques appropriées sont décrites aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 3 821 002 et 3 031 304, et par Claes et al dans Photographisches Korrespondenz, Vol. 102, n° 10, 25 page 162, 1967. On peut prévoir des dispositifs d'agitation pour accélérer l'homogénéisation des réactifs dans le réacteur, comme cela est décrit dans Research Disclosure, Vol. 166, paragraphe 16662, février 1978, ou aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 2 996 287, 3 342 605, 3 415 650, 30 3 785 777, 4 147 551 et 4 171 224.

Pour former les émulsions, on introduit initialement dans le réacteur un milieu de dispersion qui est ordinairement constitué d'un mélange d'eau et d'un véhicule qui est un liant et/ou un peptisant. Ce véhicule est le 35 plus souvent un colloïde hydrophile notamment protéinique, tel que de la gélatine, par exemple la gélatine d'os

(traitée par un alcali) la gélatine de peau de porc (traitée par un acide), de la gélatine modifiée, par exemple la gélatine acétylée, la gélatine phthalylée, etc., éventuellement associé à des substances hydrophobes. Le 5 véhicule peut aussi comprendre des substances synthétiques, par exemple, des polymères d'acrylamide, des dérivés cellulosiques, de l'alcool polyvinyle, etc. Ces substances n'ont pas nécessairement à être présentes au moment de la précipitation ; elles peuvent être ajoutées au 10 moment du couchage.

L'émulsion est de préférence lavée pour en éliminer les sels solubles. Ceci peut être réalisé par décantation, filtration, figeage, coagulation, centrifugation, flocculation, tel que décrit par exemple dans les brevets 15 des Etats-Unis d'Amérique 2 316 845, 3 396 027, 2 618 556, 2 614 928, 2 565 418, 3 241 969, 2 489 341, 2 996 287, 3 498 454. Les émulsions peuvent être séchées et conservées avant utilisation, comme décrit dans Research Disclosure, Vol. 101, paragraphe 10152, septembre 1972.

20 Outre les agents et additifs déjà mentionnés, l'émulsion peut contenir encore d'autres substances telles que des agents absorbant la lumière, des agents tensio-actifs, des tannants, etc. Ces agents peuvent aussi être incorporés à des couches auxiliaires. Des précisions 25 concernant ces agents sont données dans Research Disclosure, décembre 1989, pages 874-875-876.

Les tailles de grain des émulsions monodispersées sont mesurées comme décrit par A. Holland et A. Feinerman dans J. Applied Photo. Engin., 8, 165 (1982). Cette méthode 30 permet de déterminer un diamètre de la sphère équivalente ou **ESD** égal à :

$$\frac{3\sqrt{3V}}{3\pi}$$

où V est le volume moyen.

On peut ensuite déterminer l'écart type (sigma) et le coefficient de variation (COV).

$$5 \quad \text{sigma} = \Sigma_i \frac{(V_i - \bar{V})^2}{N}$$

où V_i est le volume d'un grain donné et N le nombre des grains comptés

10

$$\text{COV} = 100 \times \frac{\text{sigma}}{\bar{V}}$$

15 L'émulsion selon l'invention peut être sensibilisée spectralement par addition d'un ou plusieurs colorants sensibilisateurs. Le colorant sensibilisateur peut être ajouté à différents stades de la préparation de l'émulsion. Les modes opératoires les plus courants consistent à 20 l'ajouter juste avant la sensibilisation ou maturation chimique, pendant cette maturation ou après.

Les colorants sensibilisateurs usuels sont bien connus ; ce sont par exemple des cyanines ou des mériocyanines décrits avec leurs références bibliographiques dans Research Disclosure, décembre 1989, publication n° 25 308119, paragraphe IV "Spectral Sensitization and Desensitization".

EXAMPLE 1

30 On prépare une émulsion de bromoiodure d'argent contenant 3 % en mole d'iodure d'argent par la technique des double-jets.

Dans un réacteur de 20 litres, on a introduit 4 litres d'eau déminéralisée, 57,8 g/l de gélatine déionisée. On chauffe à 60°C. On ajoute un agent de maturation (280 mg/mole Ag de thioéther) et un anti-mousse. On ajuste 35 le pH à 5,1 et le pAg à 9,3 avec une solution de NaBr ; on ajoute par double jet 0,035 mole de AgNO₃ et 0,035 mole de NaBr en 1,17 minute ; on utilise pour cette étape de nucléation des solutions 0,5 M de AgNO₃ et de NaBr. On

maintient un excès de bromure de façon à ajuster le pAg à 9,3, à la température de 60°C.

- A la suite de l'étape de nucléation, on effectue une étape de croissance initiale, en introduisant, par la
- 5 méthode de double jet accéléré, les réactifs suivants :
- AgNO₃ (2 M/l)
- NaBr (1,94 M/l)
- KI (0,06 M/l)
- durée 27,2 minutes
- 10 pAg 9,3
- température 60°C

On effectue une seconde étape de croissance avec les paramètres suivants et les réactifs suivants, introduits par double jet à débits constants :

- 15 AgNO₃ (2M/l)
- NaBr 1,94 M/l)
- KI (0,06 M/l)
- 36,7 minutes
- pAg 9,3
- 20 température 60°C
- On lave l'émulsion obtenue par flocculation. On obtient une émulsion octaédrique monodisperse AgBr(97)I(3) comprenant 50 g de gélatine par mole Ag.
- Des échantillons de cette émulsion **A** sont sensibilisés
- 25 comme suit (quantités en mg/mole Ag) :

<u>A</u>	
Colorants sensibilisateurs	175 de (I) + 50 de (II)
Thiocyanate de sodium	800
Thiosulfate de sodium	2,5
Composé d'or	2,5

On réalise ensuite un palier de 20 minutes à 70°C.

- On reprend le même mode opératoire, excepté que l'on
- 30 opère la précipitation en présence de 95 mg de thioéther

par mole Ag ; des échantillons de cette émulsion B sont sensibilisés comme suit (quantités en mg/mole ag).

<u>B</u>	
Colorants sensibilisateurs	294 de (I) + 85 de (II)
Thiocyanate de sodium	400
Thiosulfate de sodium	4,6
Composé d'or	4,6

5 On réalise ensuite un palier de 20 minutes à 70°C.

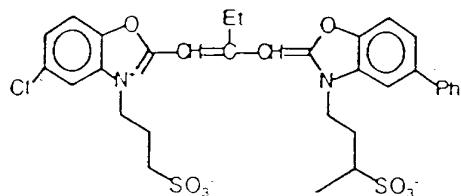
On couche les échantillons d'émulsion à raison de $8,07 \times 100$ mg d'argent, $32,3 \times 100$ mg de gélatine et $10,5 \times 100$ mg de coupleur par m^2 . On expose 1/100 de seconde à une température de 5500°K obtenue à partir d'une source tungstène à travers un filtre Wratten n° 9 puis un filtre de conversion de couleur DL5A.

L'ESD est de $1,085 \mu\text{m}$ pour l'échantillon A, et de $0,66 \mu\text{m}$ pour l'échantillon B. Le COV (en volume) est de 6,1 % pour A et de 9,6 % pour B.

15 On développe les deux échantillons, 3 minutes 15 secondes en machine AUTOPAN selon le procédé Kodak C-41 pour le développement négatif en couleurs.

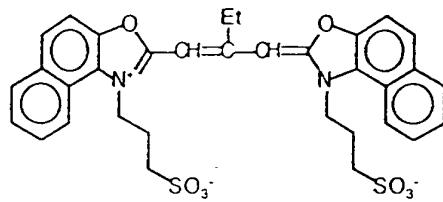
Les résultats obtenus sont rassemblés au tableau 1. On utilise un mélange des colorants sensibilisateurs 20 suivants :

25



(I)

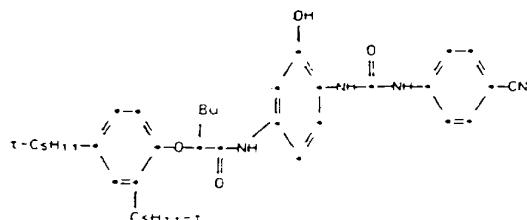
5



(II)

10 Le coupleur a la formule :

15

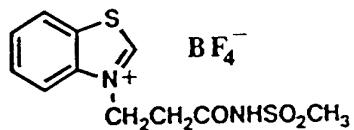
EXEMPLE 2

On reprend le mode opératoire de l'exemple 1, excepté que la sensibilisation est effectuée comme suit (quantités en mg/mole d'argent) et que le palier est 20 minutes à 60°C.

	<u>A</u>	<u>B</u>
Colorants sensibilisateurs	175 de (I) + 50 de (II)	294 de (I) + 85 de (II)
Thiocyanate de sodium	800	1000
Thiosulfate de sodium	2,78	4,80
Composé d'or	2,10	3,62
Antivoile - modificateur	45	22,5

Le modificateur antivoile a la formule :

25



10

Le composé d'or est le bis(1,4,5-triméthyl-1,2,4-triazolium-3-thiolate) Au(I) tétrafluoroborate.

L'émulsion est couchée, exposée et développée comme à l'exemple 1.

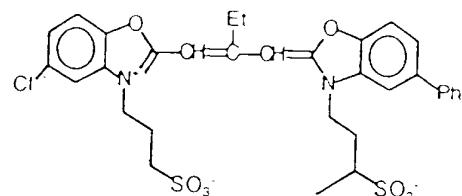
5 Les résultats obtenus sont rassemblés au tableau 1.

EXEMPLE 3

On prépare une émulsion de bromoiodure d'argent à 12 % en mole d'iodure, polydisperse, sensibilisée au soufre et à l'or avec digestion au thiocyanate et sensibilisée 10 spectralement par le mélange de colorants I et III. Cette émulsion a un diamètre de grain de 0,84 μm et est couchée à raison de 8,07 \times 100 mg d'argent, 32,3 \times 100 mg de gélatine et 10,5 \times 100 mg de coupleur par m^2 .

Les colorants sensibilisateurs ont la formule :

15



20

(I)

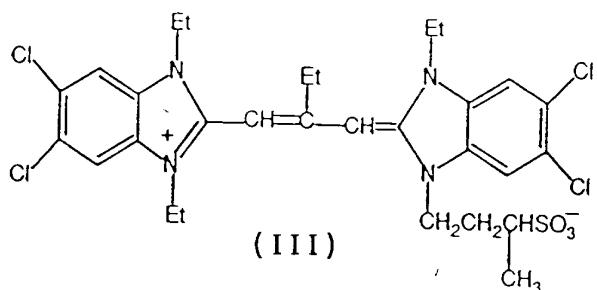


TABLEAU 1

		<u>Sensibilité relative</u>		<u>Sensibilité</u>		<u>Contraste</u>		<u>GNG</u>		<u>Dmin</u>		<u>Dmin</u> *	
Exemple	Emulsion	A	B	INERT	INERT	Contraste	Contraste	GNG	GNG	Dmin	Dmin	Dmin	Dmin*
Exemple 1 (comparatif)	A	284		300		1,26		23,2		0,07		0,56	
	B	238		254		3,10		10,4		0,04		0,90	
Exemple 2 (invention)	A	303		317		1,56		21,0		0,07		0,37	
	B	260		276		2,15		11,3		0,04		0,43	
Exemple 3 (comparatif)		293		304		1,03		21,5		0,11		0,38	

* après étuvage

12

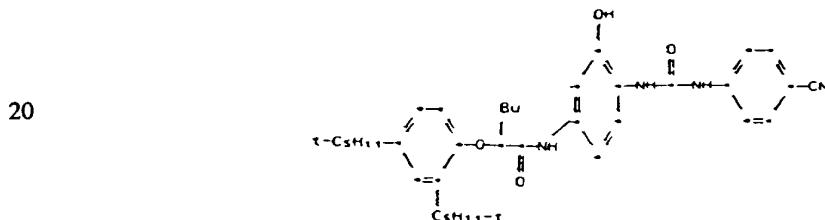
Sensibilité RELATIVE : sensibilité au pied de la courbe sensitométrique H & D

Sensibilité INERT : sensibilité inertielle correspondant à
5 l'intersection de la pente de la courbe H & D et de la parallèle à l'axe des Log H pour D = Dmin

Contraste : valeur maximale de la première dérivée
10 de la courbe H & D : $dD/d \log H$ dans la partie correspondant aux densités intermédiaires

GNG : valeur minimale de la granularité
15 normalisée par le contraste

Le coupleur a la formule :



Le produit est exposé et développé comme à l'exemple 1. Les
25 résultats obtenus, figurant au tableau 1, montrent que l'émulsion monodisperse selon l'invention fournit des résultats sensitométriques comparables à ceux de l'émulsion témoin de l'exemple 3.

REVENDICATIONS

- 1 - Emulsion photographique aux halogénures d'argent monodisperse, avec une distribution intragrain de l'iodure uniforme, caractérisée en ce que sa sensibilisation comprend les étapes suivantes :
 - 5 (a) addition d'un sensibilisateur au soufre et d'un sensibilisateur à l'or ;
 - (b) addition d'un thiocyanate, à raison de 0,1 à 1,5 g par mole d'argent ;
 - 10 (c) chauffage à une température comprise entre 40 et 70°C.
- 2 - Emulsion photographique selon la revendication 1, caractérisée en ce que la quantité de thiocyanate est comprise entre 0,2 et 1,0 g par mole d'argent.
- 15 3 - Emulsion photographique selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le thiocyanate est un thiocyanate de métal alcalin ou d'ammonium.
- 4 - Emulsion photographique selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la sensibilisation au soufre est effectuée au moyen d'un thiosulfate.
- 20 5 - Emulsion photographique selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la sensibilisation à l'or est effectuée au moyen d'un aurithiocyanate de métal alcalin ou d'ammonium, d'un chloroaurate de métal alcalin ou d'un chloroaurite de métal alcalin.
- 25 6 - Emulsion photographique selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle est sensibilisée spectralement.
- 7 - Emulsion photographique selon l'une des revendications 30 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle est constituée principalement de bromoiodure d'argent.
- 8 - Emulsion photographique selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que son coefficient de variation est inférieur à 35 %.

- 9 - Emulsion photographique selon la revendication 8, caractérisée en ce que le coefficient de variation est inférieur à 25 %.
- 10 - Emulsion photographique selon l'une des revendications 5 1 à 9, caractérisée en ce qu'elle comprend un agent modificateur antivoile.

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche2722009
N° d'enregistrement
nationalFA 506270
FR 9413053

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	US-A-4 914 017 (MIFUNE) * colonne 8, ligne 36 - ligne 56 * * colonne 8, ligne 66 - colonne 10, ligne 9 * * colonne 24, ligne 11 - ligne 37 * --- JP-A-5 249 584 (FUJI) * abrégé * * colonne 2, ligne 47 - ligne 50 * * colonne 6, ligne 13 - ligne 25 * * colonne 8, ligne 14 - ligne 50 * * colonne 9, ligne 20 * -----	1-10
1		
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL-6)
		G03C
	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
	24 Mai 1995	Magrizos, S
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		