

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

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

2 777 094

(21) N° d'enregistrement national :

98 04400

(51) Int Cl⁶ : G 03 C 1/42

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 03.04.98.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 08.10.99 Bulletin 99/40.

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

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : EASTMAN KODAK COMPANY — US.

(72) Inventeur(s) : THOMAS FRANCOISE MARIE,
STRAUEL PHILIPPE et GOUMONT CLAUDE GER-
MAIN.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : KODAK INDUSTRIE.

(54) KIT POUR REVELATEUR PHOTOGRAPHIQUE CHROMOGENE.

(57) La présente invention concerne un kit pour révélateur photographique destiné au traitement de produits photographiques en couleurs.

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un révélateur chromogène à partir de ce kit.

Le kit de la présente invention permet d'obtenir une solution prête à l'emploi efficace.



KIT POUR REVELATEUR PHOTOGRAPHIQUE CHROMOGENE

La présente invention concerne un kit pour révélateur photographique destiné au traitement de produits photographiques en couleurs, ainsi qu'un procédé de 5 préparation d'un révélateur à partir de ce kit.

Dans le cadre du traitement de films photographiques en couleurs, on utilise des révélateurs chromogènes comprenant en milieu alcalin comme constituant principal un agent de développement chromogène. Ces révélateurs chromogènes 10 comprennent de plus des constituants additionnels tels que des agents de perméabilisation, des antivoiles, des conservateurs, etc.

Il est connu de conditionner séparément les différents constituants d'un révélateur chromogène sous la forme de 15 kit. Les kits pour le traitement photographique sont en général constitués de deux ou trois parties contenant chacune un ou plusieurs constituants du bain final. Ces différentes parties sont mélangées par l'utilisateur final afin d'obtenir le révélateur chromogène prêt à l'emploi. 20 Ce conditionnement sous la forme de kit est nécessaire car les différents constituants du révélateur chromogène ne sont pas stables dans le temps lorsqu'ils sont conditionnés dans une même solution.

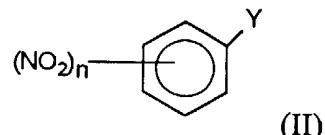
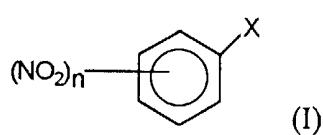
Pour le traitement des films cinématographiques, il 25 existe un kit qui contient deux solutions concentrées appelées concentrés dont un concentré alcalin, un concentré contenant l'agent de développement, et une partie solide constituée d'acide 3,5-dinitrobenzoïque sous forme de poudre humide. Ce conditionnement ne permet pas une 30 automatisation de la fabrication du kit, le conditionnement de poudre étant plus difficile à industrialiser.

De plus, à partir de ces concentrés liquides et de cette partie solide, il est nécessaire pour obtenir un révélateur homogène de mélanger dans un certain ordre les 35 différentes parties du kit afin d'obtenir une dissolution totale de la poudre. Les kits de traitement photographique

sont destinés à faciliter la préparation du révélateur prêt à l'emploi par un utilisateur final non spécialisé.

Un des objets de la présente invention est de disposer d'un kit pour révélateur chromogène ayant un
 5 conditionnement simplifié et qui permet une meilleure industrialisation de ce kit. Un second objet de l'invention est de fournir à l'utilisateur final un kit permettant une préparation simple, reproductible et rapide du révélateur chromogène prêt à l'emploi. Un autre objet de l'invention
 10 est de fournir un kit permettant d'obtenir un révélateur chromogène efficace.

Cet objet est atteint avec la présente invention qui concerne un kit pour révélateur photographique comprenant trois concentrés (A), (B), (C) dans lequel le concentré (A)
 15 est une solution aqueuse basique ayant un pH supérieur à 8, le concentré (B) est une solution aqueuse acide contenant un agent de développement chromogène paraphénylènediamine, le concentré (C) est une solution aqueuse homogène qui comprend un composé de formule (I) et un composé de formule
 20 (II) :



dans lesquelles les composés (I) et (II) ne diffèrent
 25 que par les groupes X et Y ; X représente -COOH ou -SO₃H à la condition que lorsque X est -COOH, Y est —COOM, lorsque X est -SO₃H, Y est -SO₃M, M étant choisi parmi les ions sodium, potassium, lithium ou ammonium ; n est 1 ou 2 ; le potentiel d'oxydo-réduction des composés I et II est
 30 supérieur à -700 mV, la concentration totale (Ct) en composés (I) et (II) dans le concentré (C) est supérieure à la solubilité (SI) du composé (I) dans le concentré (C) et est inférieure à la solubilité (SII) du composé (II) dans

le concentré (C), et le pH du concentré (C) est supérieur à $pK_a + \text{Log}((C_t - S(I))/S(I))$.

Le potentiel d'oxydo réduction des composés (I) et (II) est mesuré par rapport à une électrode de référence

5 Ag/AgCl/KCl, 3M.

L'invention concerne aussi l'utilisation de ce kit pour la préparation d'un révélateur chromogène ainsi qu'un procédé de préparation d'un révélateur chromogène prêt à l'emploi qui comprend le mélange des concentrés (A), (B) et 10 (C) du kit de la présente invention dans un ordre quelconque.

Dans le cadre de l'invention, le composé de formule (I) peut être choisi parmi l'acide 3,5-dinitrobenzoïque (potentiel d'oxydo-réduction -480 mV), l'acide 2,4 15 dinitrobenzène sulfonique (potentiel d'oxydo-réduction -460 mV), l'acide 3-nitrobenzoïque (potentiel d'oxydo-réduction -650 mV), l'acide 4-nitrobenzoïque (potentiel d'oxydo- réduction -580 mV), l'acide 3-nitrobenzène sulfonique (potentiel d'oxydo-réduction -600 mV). Le composé de 20 formule (II) est un sel de sodium, de potassium ou de lithium d'un de ces acides. Selon un mode de réalisation particulier, le composé (I) est l'acide 3,5-dinitrobenzoïque et le composé (II) est un sel de cet acide.

25 Dans tous les cas, le volume et la concentration du concentré (C) seront adaptés pour obtenir un révélateur prêt à l'emploi contenant au moins 10^{-4} mol./l de composés (I) et (II).

Selon un mode de réalisation particulier, le concentré 30 (C) comprend de l'acide 3,5-dinitrobenzoïque libre et de l'acide 3,5-dinitrobenzoïque sous forme de sel de sodium et la concentration totale en acide libre et en acide sous forme de sel est comprise entre 5×10^{-2} mol/l et 9×10^{-2} mol/l.

35 Selon un mode de réalisation particulier, la concentration totale du concentré (C) en acide 3,5-dinitro-

benzoïque libre et en acide 3,5-dinitrobenzoïque sous forme de sel de sodium est d'environ 0,08 mole/l. Dans ce cas, le concentré (C) est maintenu à pH acide, de préférence entre 4 et 5.

5 Selon un autre mode de réalisation, le concentré (C) comprend de l'acide 3,5-dinitrobenzoïque libre et de l'acide 3,5-dinitrobenzoïque sous forme de sel de lithium dans laquelle la quantité totale d'acide libre et d'acide sous forme de sel est comprise entre 0,1 mol/l et
10 0,3 mol/l.

Le kit de la présente invention est particulièrement facile à conditionner puisqu'il est composé de trois concentrés liquides. Il permet une préparation rapide et aisée du révélateur chromogène prêt à l'emploi par
15 l'utilisateur final. Il permet de plus d'obtenir de bonnes propriétés sensitométriques des produits photographiques traités, en particulier un niveau de voile faible sans déterioration de la rapidité.

Le concentré (A) utile dans le cadre de la présente
20 invention est une solution basique obtenue à partir de composés alcalins tels que le carbonate de sodium ou de potassium, le borax, l'hydroxyde de sodium ou de potassium, le métaborate de sodium en solution aqueuse. Ce concentré (A) peut contenir des agents séquestrants, des agents anti-
25 calcaires tels que les acides aminopolycarboxyliques par exemple l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), l'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA), l'acide isopropanoldiaminetétraacétique (DPTA), des acides aminopolyphosphoniques, par exemple les acides amino-
30 N,N, diméthylènephosphoniques, l'hexamétaphosphate, le Dequest® (2000, 2006, 2010, etc.), le Versenex 80®.

Le volume et le pH du concentré (A) seront adaptés pour obtenir un révélateur prêt à l'emploi ayant un pH d'au moins 8, de préférence compris entre 10 et 12.

35 L'agent de développement utilisé dans le concentré (B) est en général une p-phénylènediamine, par exemple le 2-

amino-5-diethylaminotoluène (connu comme CD2), la 4-amino-N-éthyl-N-(β -méthanesulfoamidoéthyl)-m-toluidine (CD3), la 4-amino-3-méthyl-N-éthyl-N-(β -hydroxyéthyl)-aniline (CD4).

Le CD2 est en général utilisé dans les révélateurs

5 chromogènes pour films positifs ciné, le CD3 est en général utilisé dans les révélateurs chromogènes pour films négatifs ciné et intermédiaire ciné.

La concentration en agent de développement et le volume du concentré (B) seront adaptés pour obtenir un révélateur 10 prêt à l'emploi ayant une concentration en agent de développement d'au moins 7×10^{-3} mol/l, de préférence comprise entre 9×10^{-3} et 2×10^{-2} mol/l.

Le concentré (B) contenant l'agent de développement chromogène peut contenir d'autres composés comme par 15 exemple des agents antioxydants ou des tensioactifs. Les antioxydants qui peuvent être utilisés dans le concentré (B) sont par exemple des sulfites, métabisulfites et bisulfites de métaux alcalins, des composés soufrés capables de générer des ions sulfites en solutions 20 aqueuses, l'acide ascorbique et ses dérivés, etc.

Selon un mode de réalisation particulier, le concentré (B) comprend du CD3 comme agent de développement et du sulfite. Le pH de ce concentré est maintenu acide, de préférence entre 2,5 et 3,5.

25 Ces concentrés sont mélangés au moment de l'emploi soit pour préparer le révélateur, soit pour préparer une solution de renouvellement ou d'entretien destinée à maintenir l'efficacité du révélateur en cours d'utilisation. Dans le cadre de l'invention, les trois 30 concentrés peuvent être mélangés dans un ordre quelconque.

Afin de rendre encore plus facile la préparation du révélateur prêt à l'emploi, les volumes et les concentrations des concentrés (A), (B) et (C) peuvent être tels que le mélange des trois concentrés permet d'obtenir 35 un litre de révélateur chromogène sans qu'il soit nécessaire de diluer le mélange.

Les concentrés (A), (B) et (C) peuvent contenir d'autres composés, par exemple, on peut ajouter des composés antiseptiques, des stabilisateurs à la chaleur, des activateurs de développement tels que des composés 5 thioéther ou oxothioéther, la benzylamine.

Après le mélange des trois concentrés, il peut être nécessaire pour obtenir un révélateur chromogène prêt à l'emploi d'ajuster le pH à une valeur comprise avantageusement entre 10,0 et 11,0.

10 Selon un mode de réalisation particulier, le kit de la présente invention est destiné à la préparation du révélateur chromogène des films cinématographiques négatifs, tel que le film Eastman Color Negative® commercialisé par Kodak. De façon classique, ce traitement 15 comprend une étape de développement chromogène en présence de CD3, une étape de blanchiment, et une étape de fixage. L'étape de blanchiment et l'étape de fixage peuvent être remplacées par une étape unique de blanchiment-fixage. Entre chacune de ces étapes, on peut intercaler un ou 20 plusieurs bains de lavage.

La présente invention est illustrée par les exemples suivants :

EXEMPLE 1 : Préparation du concentré C

25 Dans un récipient munis d'un agitateur magnétique contenant 850 ml d'eau distillée, on ajoute 100 ml d'une solution de soude (0,0875 mole). A cette solution agitée, on ajoute 17 g (0,08 mol.) d'acide 3,5-dinitrobenzoïque (12,125-8) commercialisé par Aldrich sous forme de poudre 30 sèche. On maintient cette solution sous agitation pendant 30 minutes pour obtenir la dissolution complète de l'acide 3,5-dinitrobenzoïque dans la solution. On ajoute à cette solution de l'eau déminéralisée pour obtenir 1 litre de solution. On ajuste ensuite le pH à 4,5 par addition 35 d'acide acétique.

On obtient ainsi le concentré (C) contenant de l'acide 3,5-dinitrobenzoïque sous forme d'acide libre et sous forme de sel de sodium.

5 EXEMPLE 2

On prépare un concentré (C) selon le mode opératoire de l'exemple 1 à partir de 17 g/l (0,08 mol/l) d'acide 3,5-dinitrobenzoïque. Le pH de la solution est ajusté à 5. Le concentré est maintenu à 60°C pendant 45 jours. On 10 effectue des prélèvements de ce concentré à 4, 8, 21 et 45 jours et on mesure la quantité d'acide 3,5-dinitrobenzoïque restante (quantité de sel + quantité sous forme d'acide). On a reporté dans le tableau suivant la variation en acide 3,5-dinitrobenzoïque entre le concentré fraîchement préparé 15 et le concentré au temps t (exprimé en %). La quantité d'acide 3,5-dinitrobenzoïque est mesurée par HPLC (variabilité de la mesure $\pm 2\%$)

On obtient les résultats suivants :

Nbre de jours	Variation en acide 3,5-dinitrobenzoïque	pH
0	-	5,06
4	0,01 %	5,01
8	0,05 %	5,01
21	0,3 %	5,01
45	1,17 %	5,02

20

EXEMPLE 3

Dans cet exemple, on prépare 1 litre de révélateur prêt à l'emploi à partir du concentré (C) préparé précédemment, d'un concentré A et d'un concentré B ayant la composition 25 suivante.

Concentré A (1 litre)

eau déminéralisée	950 ml
agent séquestrant Dequest 2006®	19,3 g
bromure de sodium	4,02 g
5 carbonate de sodium, H ₂ O	147,2 g
bicarbonate de soude	3,02 g
pH à 25°C	10,8

Concentré B (1 litre)

eau déminéralisée	912 ml
10 sulfite de soude anhydre	52,9 g
CD3	116,3 g
pH à 25°C	3

Pour obtenir 1 litre de révélateur prêt à l'emploi, on
 15 mélange 198,5 ml du concentré (A), 47,25 ml du concentré
 (B) et 34 ml du concentré (C) de l'exemple 1.

On expose un film négatif en couleurs Eastman Color
 Intermediate 2244® à travers un coin sensitométrique de 21
 plages de densité, chacune de ces plages ayant un incrément
 20 de 0,15LogE avec une lumière d'exposition ayant une
 température de couleurs de 2850°K et un filtre HA50 et
 F1500 pendant 1/10 sec. On développe avec un traitement
 photographique ECN-2® qui comprend le révélateur préparé à
 l'exemple 3, un bain de blanchiment, un bain de fixage, et
 25 un bain de lavage final, le film et le traitement étant
 commercialisés par Kodak.

Par lecture dans les trois couleurs bleue, verte et
 rouge sur un densitomètre, on obtient les résultats
 sensitométriques suivants.

	Couche sensible au rayonnement rouge	Couche sensible au rayonnement vert	Couche sensible au rayonnement bleu
Dmin	0,053 (0,061)	0,53 (0,629)	0,62 (0,62)
Dmax	2,3 (2,3)	2,9 (2,9)	2,9 (2,9)
Contraste	0,93 (0,94)	0,98 (0,95)	0,99 (0,99)
Rapidité	181 (182)	196 (191)	169 (170)

() : valeur obtenue lorsque le révélateur ne contient pas d'acide 3,5-dinitrobenzoïque.

5 Dmin = densité minimale correspondant à une partie du film non exposé (support + voile).

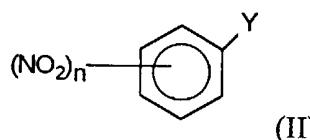
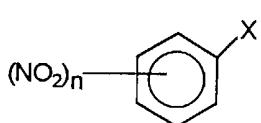
Dmax = densité maximale du film.

Rapidité = $100(3-\log E)$, E étant la lamination au point de densité Dmin + 1.

10 Contraste = pente de la droite entre le point de densité Dmin + 0,20 et celui de la lamination supérieure de 1,35 LogE.

REVENDICATIONS

- 1 - Kit pour révélateur photographique comprenant trois concentrés (A), (B), (C) dans lequel :
- 5 le concentré A est une solution aqueuse basique ayant un pH supérieur à 8,
- le concentré (B) est une solution aqueuse acide contenant un agent de développement chromogène paraphénylenediamine, et
- 10 le concentré (C) est une solution aqueuse homogène qui comprend un composé de formule (I) et un composé de formule (II) :



15 dans lesquelles les composés (I) et (II) ne diffèrent que par les groupes X et Y ; X représente -COOH ou SO₃H et lorsque X est -COOH, Y est -COOM, lorsque X est -SO₃H, Y est -SO₃M, M étant choisi parmi les ions sodium, potassium, lithium ou ammonium ; n est 1 ou 2 ; le potentiel d'oxydo-réduction des composés I et II est supérieur à -700 mV ; la concentration totale (Ct) en composés (I) et (II) dans le concentré (C) est supérieure à la solubilité (SI) du composé (I) dans le concentré (C) et est inférieure à la solubilité (SII) du composé (II) dans le concentré (C), et le pH est supérieur à pKa + Log((Ct-S(I))/S(I)).

- 20
- 25
- 30
- 2 - Kit selon la revendication 1 dans lequel le composé de formule (I) est l'acide 3,5-dinitrobenzoïque, l'acide 2,4 dinitrobenzène sulfonique, l'acide 3-nitrobenzoïque, l'acide 4-nitrobenzoïque, l'acide 3-nitrobenzène sulfonique et le composé de formule (II) est un sel de sodium, de potassium ou de lithium de l'acide correspondant.
- 3 - Kit selon la revendication 1 dans lequel le concentré (C) comprend de l'acide 3,5-dinitrobenzoïque libre et

de l'acide 3,5-dinitrobenzoïque sous forme de sel de sodium, la concentration en composés I et II est comprise entre 5×10^{-2} et 9×10^{-2} mol/l.

- 4 - Kit selon la revendication 1 dans lequel le concentré (C) comprend de l'acide 3,5-dinitrobenzoïque libre et de l'acide 3,5-dinitrobenzoïque sous forme de sel de lithium, la concentration en composés (I) et (II) est comprise entre 0,1 mol/l et 0,3 mol/l.
- 5 - Utilisation du kit tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 pour la préparation d'un révélateur chromogène.
- 10 - Procédé de préparation d'un révélateur photographique qui comprend le mélange des concentrés (A), (B) et (C) du kit tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans un ordre quelconque.
- 15

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
nationalFA 555170
FR 9804400

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	GB 1 468 015 A (MAY & BAKER) 23 mars 1977 * page 1, ligne 66 - ligne 80 * * page 2, ligne 17 - ligne 64 * * page 3, ligne 116 - page 4, ligne 10 * ----	1-6
A	FR 2 214 910 A (KODAK) 19 août 1974 * revendications 1-3,10 * ----	1-6
A	US 3 721 563 A (FISCH ET AL.) 20 mars 1973 * colonne 1, ligne 3 - ligne 6 * * colonne 3, ligne 66 - colonne 4, ligne 20 * -----	1-6
1	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
	31 août 1998	Magrizos, S
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
<p>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</p> <p>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</p>		