



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 894.964

Classif. Internat.: 603C

Mis en lecture le: 09-05-1983

Le Ministre des Affaires Économiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;**Vu le procès-verbal dressé le 9 novembre 1982 à 15 h. 35*

au Service de la Propriété industrielle;

## ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite : EASTMAN KODAK COMPANY  
343 State Street, Rochester, New York 14650 (Etats-Unis  
d'Amérique),

repr. par l'Office Kirkpatrick-G.C. Plucker à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Produits photographiques comprenant des  
émulsions sensibilisées et constituées de grains  
tabulaires,

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet  
déposées aux Etats-Unis d'Amérique le 12 novembre 1981,  
n° 320.904 et le 30 septembre 1982, n° 429.407 au nom de  
J.T. Kofron, R.E. Booms, C.G. Jones, J.A. Haefner, H.S.  
Wilgus III et F.J. Evans dont elle est l'ayant cause.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et  
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit  
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention  
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui  
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 9 mai 1983

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE:

Le Directeur

L. SALPETEUR

39494

MÉMOIRE DESCRIPTIF

DÉPOSÉ A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE

BREVET D'INVENTION

FORMÉE PAR

EASTMAN KODAK COMPANY

p o u r

Produits photographiques comprenant des émulsions sensibilisées  
et constituées de grains tabulaires.

-----

Demandes de brevets aux Etats-Unis d'Amérique Nos. 320.904 du  
12 novembre 1981 et 429.407 du 30 septembre 1982 en faveur de  
J.T. KOFRON, R.E. BOOMS, C.G. JONES, J.A. HAEFNER, H.W. WILGUS III  
et F.J. EVANS.

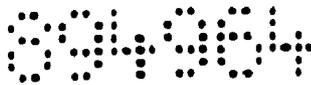
-----

La présente invention concerne des produits photographiques avec au moins une couche d'émulsion aux halogénures d'argent, comprenant des grains d'halogénures d'argent tabulaires et un milieu dispersant.

5 a. Rapidité, granularité et sensibilisation

La photographie au moyen d'halogénures d'argent utilise des émulsions sensibles aux radiations, qui comprennent un milieu de dispersion, en général de la gélatine, dans lequel sont incorporés des microcristaux (désignés sous le nom de grains) d'halogénures d'argent sensibles aux radiations. Au cours de l'exposition photographique, on forme, par absorption seulement d'un petit nombre de quanta de radiations, des centres d'image latente qui rendent un grain entier sélectivement développable. C'est cette propriété qui confère précisément à la photographie aux halogénures d'argent ses possibilités exceptionnelles en rapidité, par comparaison avec beaucoup d'autres moyens de formation d'image.

20 Une recherche continue poursuivie pendant plus d'un siècle a permis d'améliorer la sensibilité des émulsions aux halogénures d'argent. On a ainsi développé différents types de sensibilisation chimique, par exemple au moyen de métaux nobles tels que l'or, au moyen de chalcogènes tels



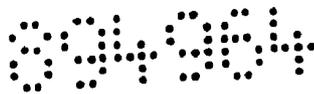
que le soufre et/ou le sélénium et la sensibilisation par réduction. Ces sensibilisations, utilisées seules ou en combinaison, permettent d'améliorer la sensibilité des émulsions aux halogénures d'argent. Lorsqu'on pousse la sensibilisation chimique au delà d'un niveau optimal, on obtient des gains de rapidité relativement faibles, qui sont en outre accompagnés par une baisse brutale de la discrimination d'image (densité maximum moins densité minimum). Cette baisse résulte d'une augmentation du voile (densité minimum).

10 La sensibilisation chimique optimale consiste donc à trouver le meilleur compromis entre la rapidité, la discrimination d'image et la densité minimum, pour une application photographique déterminée.

En général, quand on sensibilise chimiquement les émulsions aux halogénures d'argent, l'extension de sensibilité qu'on obtient au delà de la région spectrale de sensibilité naturelle, est tout à fait négligeable. Pour sensibiliser les émulsions aux halogénures d'argent sur tout le spectre visible et même au delà, on utilise des sensibilisateurs spectraux qui sont des colorants méthiniques. La sensibilité de l'émulsion est étendue à partir de la région de sensibilité naturelle en fonction de la concentration de colorant sensibilisateur spectral et ceci jusqu'à atteindre un optimum au delà duquel en général cette sensibilité décroît ensuite rapidement (conf. Mees, Theory of the Photographic Process, Macmillan, 1942, pp. 1067-1069).

Dans l'intervalle des dimensions que présentent les grains d'halogénures d'argent des produits photographiques courants, la rapidité maximale qu'on peut obtenir pour une sensibilisation optimale augmente de façon linéaire avec l'augmentation de la taille des grains. On peut considérer que le nombre de quanta qu'un grain doit absorber pour devenir développable est indépendant de sa taille. Toutefois, la densité qu'un nombre donné de grains forme lors du développement est liée directement à la

7



taille de ces grains. Si l'objectif poursuivi est de produire une densité maximale de 2 par exemple, il faut moins de grains ayant un diamètre moyen de  $0,4 \mu\text{m}$  que de grains ayant un diamètre moyen de  $0,2 \mu\text{m}$  pour obtenir cette densité. Au total, moins de rayonnement a été nécessaire pour rendre développable un plus petit nombre de grains.

Malheureusement, la densité produite est concentrée sur un nombre de sites plus restreint et les variations ponctuelles de densité sont plus importantes. Celui qui examine l'image en tire une perception qui est dénommée le grain de l'image. La mesure objective de ces mêmes variations constitue la granularité. Bien que les mesures quantitatives de granularité aient pu être faites de différentes façons, la mesure la plus courante est celle dite de la granularité RMS (root mean square) qu'on peut définir comme l'écart-type de densité à travers une micro ouverture (de  $24$  à  $48 \mu\text{m}$ ). Dès lors que la granularité maximale acceptable a été déterminée pour une émulsion donnée, la rapidité maximale qu'on peut obtenir avec cette émulsion est aussi déterminée.

D'après ce qui précède, on conçoit que le problème n'est pas en général d'atteindre une rapidité maximale au sens absolu, mais plutôt d'atteindre la rapidité maximale avec la sensibilisation optimale, tout en obtenant la granularité demandée pour le cas pratique considéré. Les améliorations réelles, en ce qui concerne la sensibilité des émulsions, sont celles qui permettent d'améliorer la rapidité sans sacrifier la granularité, ou de diminuer la granularité sans sacrifier la rapidité, ou qui permettent d'améliorer à la fois la rapidité et la granularité. Le vocabulaire usuel de la technologie a résumé cette définition de l'amélioration de la sensibilité dans l'expression : amélioration de la relation rapidité/granularité d'une émulsion

La figure 1 représente schématiquement un graphique de la variation de la rapidité en fonction de la granularité pour cinq émulsions aux halogénures d'argent 1, 2, 3,

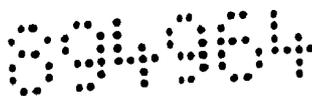
7



4 et 5 de même composition qui diffèrent chacune par la  
taille de grains, tout en étant par ailleurs sensibilisées,  
couchées et traitées de façon identique. Les émulsions  
présentent respectivement une rapidité maximale et une  
5 granularité différentes, mais il existe entre ces émulsions  
une relation linéaire prévisible, comme le montre la ligne  
A représentant la variation de la rapidité en fonction de  
la granularité. Toutes les émulsions dont les points  
représentatifs peuvent être alignés sur la ligne A présentent  
10 la même relation rapidité/granularité. Les émulsions dont  
la sensibilité est réellement améliorée, ont un point  
représentatif situé au-dessus de la ligne A. Par exemple,  
les émulsions 6 et 7 dont le point représentatif est situé  
sur la courbe rapidité/granularité B ont une relation  
15 rapidité/granularité meilleure que celle de n'importe laquelle  
des émulsions 1 à 5. L'émulsion 6 présente une rapidité  
supérieure à celle de l'émulsion 1, mais sa granularité  
n'est pas plus forte. La rapidité de l'émulsion 6 est iden-  
tique à celle de l'émulsion 2, mais avec une granularité  
20 très inférieure. L'émulsion 7 présente une rapidité supé-  
rieure à celle de l'émulsion 2, mais sa granularité est  
inférieure à celle de l'émulsion 3 qui, elle-même, présente  
une rapidité inférieure à celle de l'émulsion 7. L'émulsion  
8, dont le point représentatif est situé au-dessous de la  
25 ligne A présente la relation rapidité/granularité la plus  
mauvaise de la figure 1. L'émulsion 8 présente en effet  
la rapidité photographique la plus élevée de toutes les  
émulsions représentées, mais cette rapidité ne peut être  
réalisée qu'au prix d'une augmentation disproportionnée  
30 de la granularité.

Etant donné l'importance de la relation rapidité/  
granularité en photographie, des efforts importants ont été  
consentis en vue d'être en mesure de déterminer dans tous les  
cas cette relation de façon quantitative. Comparer avec préci-  
35 sion, les relations rapidité/granularité d'une <sup>série</sup> d'émulsions

7



qui diffèrent par une seule caractéristique, par exemple la taille des grains d'halogénures d'argent, constitue normalement un problème facile. On a souvent comparé les relations rapidité/<sup>granularité</sup> de produits photographiques dont

5 les courbes caractéristiques sont similaires. Toutefois, des comparaisons quantitatives de relations rapidité/<sup>granularité</sup> de produits photographiques n'ont pas été réalisées d'une façon générale puisque de telles comparaisons présentent un caractère subjectif qui s'accroît au fur-et-à-mesure

10 que les autres caractéristiques photographiques deviennent différentes. En outre, des comparaisons de relations rapidité/<sup>granularité</sup> entre des produits photographiques formant des images argentiques, par exemple, des produits pour la photographie en noir et blanc, et des produits qui forment

15 des images en couleurs, font intervenir de nombreuses considérations autres que les questions de \_\_\_\_\_ sensibilité. En effet, les substances responsables de la formation de densité et par conséquent responsables de la granularité, sont d'origine et de nature très différentes.

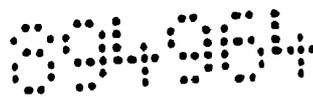
20 En ce qui concerne les mesures de granularité dans les systèmes de formation d'image argentique et d'image en couleurs, on peut consulter: "Understanding Graininess and Granularity", Kodak Publication N° F-20, Revised 11-79, qu'on peut se procurer chez Eastman Kodak Company, Rochester

25 New-York 14650 ; Zwick, "Quantitative Studies of Factors Affecting Granularity", Photographic Science and Engineering, Vol. 9, N° 3, Mai-Juin 1965 ; Ericson et Marchant, "RMS Granularity of Monodisperse Photographic Emulsions", Photographic Science and Engineering, Vol. 16, N° 4,

30 Juillet-Août 1972, pp. 253-257 ; et Trabka "A Random-Sphere Model Dye Clouds", Photographic Science and Engineering Vol. 21, N° 4, Juillet-Août 1977, pp. 183-192.

Les émulsions d'halogénures d'argent comprenant d'autres halogénures que les bromiodures d'argent ont une utilité

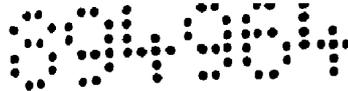
35 limitée pour les produits photographiques devant présenter



la sensibilité pour prise de vue. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 320 069 décrit une émulsion de bromoiodure d'argent dont la teneur en iode est comprise entre 1 et 10% en mole et qui possède une relation rapidité/granularité tout à fait exceptionnelle pour la formation d'images argentiques (c'est-à-dire d'images en noir et blanc). Sauf indication contraire, tous les pourcentages en halogénure sont donnés par rapport à l'argent présent dans l'émulsion, le grain ou la partie de grain considérée. Par exemple, un grain de bromoiodure d'argent contenant 40% en mole d'iodure comprend 60% en mole de bromure. L'émulsion est sensibilisée au soufre, au sélénium ou au tellure. L'émulsion est appliquée en couche sur un support à raison de 33 à 110 mg d'argent par décimètre carré, puis elle est exposée dans un sensitomètre à échelle d'intensité et traitée à 20°C dans le révélateur Kodak DK-50 (révélateur au N-méthyl-p-aminophénol et au sulfate d'hydroquinone) pendant 5 minutes. Dans ces conditions, l'émulsion fournit un logarithme de rapidité de 280 à 400. D'autre part, l'indice calculé en soustrayant la valeur de la granularité du logarithme de la rapidité, est compris entre 180 et 220. De préférence, on utilise l'or en combinaison avec le sensibilisateur appartenant au groupe du soufre et on opère la précipitation des halogénures d'argent en présence de thiocyanate. Toutefois, si on le désire, ce thiocyanate peut être ajouté à l'halogénure d'argent à n'importe quel moment avant le lavage. L'utilisation de thiocyanate durant la précipitation et la sensibilisation des halogénures d'argent est décrite dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique 2 221 805, 2 222 264 et 2 642 361. Les émulsions du brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 320 069 fournissent aussi des relations rapidité/granularité exceptionnelles pour la photographie en couleurs, bien que les valeurs de granularité pour les images de colorant ne soient pas disponibles.

Dans un petit nombre de cas, on a étudié que les

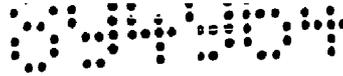
7



étaient les rapidités photographiques les plus élevées que l'on pouvait atteindre à des niveaux de granularité plus élevés que ceux utilisés d'habitude. Dans "The Relationship Between/and <sup>Speed</sup> Grain Size", The Journal of Photographic Science, vol. 17, 1969, pp. 116-125, Farnell rend compte de travaux concernant la rapidité dans le bleu d'émulsions de bromiodure et de bromure d'argent en projetée l'absence de sensibilisation spectrale. Lorsque la surface/ des grains excède environ  $0,5 \mu\text{m}^2$ , (ce qui correspond à un diamètre de  $0,8 \mu\text{m}$ ), Farnell observe que la rapidité n'augmente plus lorsque la taille de grains augmente, comme on pouvait normalement s'y attendre si l'on retient l'hypothèse que le nombre de quanta absorbés nécessaire pour obtenir un grain développable est indépendant de la taille de ce grain; en fait, une diminution de rapidité en fonction de l'accroissement de la taille de grain est indiquée. Farnell attribue la diminution de sensibilité des gros grains au fait que leur diamètre est grand par rapport à la distance de diffusion moyenne des électrons formés par voie photochimique, et nécessaires pour produire les sites d'image latente, qui est limitée. Plus de quanta lumineux doivent être absorbés par un gros grain que par un petit afin de former un site d'image latente développable.

Un autre auteur, Tani, dans "Factors Influencing Photographic Sensitivity", Journal Soc. Photogr. Sci. Technol. Japan, vol. 43, N° 6, 1980 pp. 335-346, formule les mêmes conclusions que Farnell et poursuit la discussion concernant la diminution de sensibilité des grains d'halogénures d'argent de grande taille en la rattachant à d'autres causes liées à la présence des colorants servant à la sensibilisation spectrale. Selon Tani, la sensibilité d'une émulsion sensibilisée spectralement dépend en outre (1) du rendement quantique relatif de la sensibilisation spectrale, (2) de la désensibilisation due aux colorants et (3) de l'absorption de la lumière causée par les colorants. Tani

7

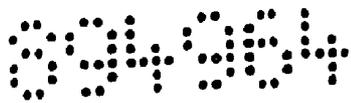


observe que le paramètre (1) est très proche de l'unité et n'est par conséquent pas susceptible dans la pratique d'être encore amélioré. Tani indique encore que l'absorption de la lumière par des grains recouverts par des molécules de colorant est proportionnelle au volume du grain lorsque le grain est exposé à la lumière bleue et proportionnelle à la surface du grain lorsque le grain est exposé à la lumière du minus bleu. Ainsi, l'importance de l'accroissement de la sensibilité dans le minus bleu est en général plus faible que l'accroissement de la sensibilité dans le bleu lorsque la taille des grains de l'émulsion augmente. Si l'on essaie d'augmenter l'absorption de lumière simplement en augmentant la quantité de colorant recouvrant le grain, ceci n'entraîne pas nécessairement un accroissement de sensibilité à cause de la désensibilisation causée par le colorant au fur-et-à-mesure que la quantité de ce dernier augmente. La désensibilisation est attribuée davantage à une moins bonne formation de l'image latente qu'à une diminution de la formation des électrons engendrés par voie photo-chimique. Tani suggère qu'une possibilité, pour améliorer la relation rapidité/<sup>granularité</sup> de grains d'halogénures d'argent de grande taille, serait de préparer des émulsions à coeur et à coque afin d'éviter la désensibilisation. (Le dopage interne des grains d'halogénures d'argent en vue de permettre l'utilisation de quantités de colorants qui autrement entraîneraient un effet désensibilisateur, est décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 979 213).

b. Netteté

La granularité, à cause de sa relation avec la rapidité, constitue souvent un point sur lequel se concentre la discussion concernant la qualité d'image ; toutefois , la question de la netteté de l'image peut être considérée de façon indépendante. Certains facteurs qui influencent la netteté de l'image, par exemple la diffusion latérale causée par les produits formateurs d'images durant le traitement,

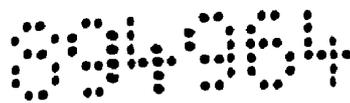
7



sont reliés aux produits formateurs d'images et aux traitements davantage qu'aux grains d'halogénures d'argent eux-mêmes. Toutefois, étant donné qu'ils diffusent la lumière, les grains d'halogénures d'argent exercent aussi une influence directe sur la netteté au moment de l'exposition photographique. On sait par exemple, qu'avec les grains d'halogénures d'argent dont le diamètre est compris entre 0,2 et 0,6  $\mu\text{m}$ , la diffusion de la lumière visible est maximale.

La diminution de netteté d'une image causée par la diffusion de la lumière augmente en général lorsque l'épaisseur de la couche d'émulsion aux halogénures d'argent augmente. L'explication de ce phénomène illustrée par le schéma de la fig. 2, est la suivante. Si un photon lumineux 1 est dévié en un point 2 par un grain d'halogénure d'argent sous un angle  $\theta$  mesuré par rapport à la direction de son trajet original et si ce photon est ensuite absorbé par un deuxième grain d'halogénure d'argent, en un point 3, après avoir traversé une épaisseur  $t_1$  de couche d'émulsion, l'enregistrement photographique du photon subit un déplacement latéral  $x$ . Si, après avoir traversé une épaisseur  $t_1$ , le photon n'est pas absorbé, mais traverse une deuxième épaisseur  $t_2$  égale à  $t_1$ , puis est absorbé en un point 4, l'enregistrement photographique du photon subit cette fois un déplacement latéral  $2x$ . On comprend donc que plus grand est le déplacement dû à l'épaisseur des grains d'halogénures d'argent dans un produit photographique, plus grand est le risque d'une baisse de la netteté d'image par diffusion de la lumière. Bien entendu, la figure 2 est un schéma de principe représentant le phénomène dans un cas très simple ; dans la pratique, un photon subissant la réflexion de plusieurs grains successivement avant d'être réellement absorbé, il est nécessaire de recourir à des méthodes statistiques pour prédire quel peut être son point final d'absorption.

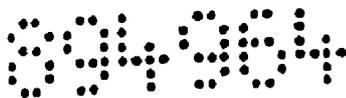
7



Dans le cas des produits pour la photographie en couleurs, contenant au moins trois couches d'émulsion aux halogénures d'argent superposées, le risque de perte de netteté d'image est accru puisque les grains d'halogénures d'argent sont répartis sur au moins trois épaisseurs de couche. Dans certains cas, le déplacement résultant de cette épaisseur est encore accru par la présence d'éléments supplémentaires, c'est-à-dire, soit de substances qui contribuent à augmenter l'épaisseur des couches d'émulsion elles-mêmes, par exemple lorsque des substances formatrices d'image de colorant sont incorporées aux couches d'émulsion, soit de couches supplémentaires intercalées entre les couches d'émulsion aux halogénures d'argent, qui contribuent aussi à augmenter la déviation due à l'épaisseur ; de telles couches supplémentaires sont, par exemple, les couches distinctes et adjacentes aux couches d'émulsion contenant les substances pour consommer le développeur oxydé ou les substances formatrices d'image de colorant. En outre, dans les produits pour la photographie en couleurs, on trouve au moins trois éléments superposés contenant chacun au moins une couche d'émulsion aux halogénures d'argent. Cette caractéristique constitue une cause importante de perte de netteté d'image par diffusion de la lumière. Les phénomènes de diffusion causés par les différentes couches d'émulsions superposées s'ajoutant les uns aux autres, les couches d'émulsion les plus éloignées de la source d'exposition peuvent présenter des diminutions de netteté particulièrement importantes.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 402 046 décrit un moyen pour obtenir des images claires et nettes dans la couche d'émulsion sensible au vert d'un produit pour la photographie en couleurs. Dans un tel produit, la couche d'émulsion sensible au vert est disposée sous la couche d'émulsion sensible au bleu et cette disposition respective des deux couches est responsable d'une perte de

7



netteté dans la couche sensible au vert. Selon le brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 402 046, on propose de réduire la diffusion de la lumière en utilisant, dans la couche d'émulsion supérieure sensible au bleu, des grains d'halogénures d'argent dont le diamètre moyen est au moins de 0,7  $\mu\text{m}$  et de préférence compris entre 0,7 et 1,5  $\mu\text{m}$  ; ces valeurs sont en accord avec la valeur de 0,6  $\mu\text{m}$  indiquée ci-dessus pour le diamètre de grains entraînant une diffusion maximale.

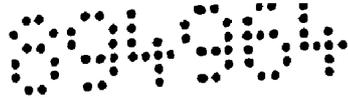
10 c. Séparation des rapidités dans le bleu et le minus  
bleu

La sensibilité naturelle des émulsions de bromure d'argent et de bromiodure d'argent dans la partie bleue du spectre est suffisante pour permettre à ces émulsions d'enregistrer la lumière bleue sans l'aide de sensibilisation spectrale dans le bleu. Lorsque ces émulsions sont utilisées pour enregistrer des expositions à la lumière verte et/ou rouge (minus bleu), elles sont sensibilisées spectralement en conséquence. En ce qui concerne la photographie en noir et blanc et la photographie monochromatique (chromogène), 20 la sensibilisation orthochromatique ou panchromatique qui en résulte est avantageuse.

En ce qui concerne la photographie en couleurs, on tire profit avantageusement de la sensibilité naturelle du bromure d'argent et du bromiodure d'argent pour les émulsions 25 servant à enregistrer la lumière bleue. Toutefois, lorsqu'on utilise ces halogénures d'argent dans les couches d'émulsion prévues pour enregistrer la lumière des parties verte et rouge du spectre, la sensibilité naturelle dans le bleu devient un inconvénient. En effet, dans ces couches d'émulsion, les 30 réponses simultanées à la lumière bleue et à la lumière verte, ou à la lumière bleue et à la lumière rouge, vont altérer la teinte de l'image en couleurs qu'on cherche à reproduire.

Dans la conception des produits pour la photographie en couleurs utilisant des émulsions au bromure d'argent ou 35 au bromiodure d'argent, la question de l'altération des

7



couleurs peut être analysée de deux façons différentes. La première façon consiste à considérer la différence entre la rapidité dans le bleu des couches d'émulsion enregistrant le vert ou le rouge et les rapidités respectives dans le vert ou le rouge de ces mêmes couches d'émulsion. La seconde façon d'aborder le problème consiste à considérer la différence entre la rapidité dans le bleu de chaque couche d'émulsion enregistrant le bleu et la rapidité dans le bleu des couches d'émulsion correspondantes enregistrant le vert ou le rouge. En général, pour obtenir un produit destiné à la photographie en couleurs, capable d'enregistrer exactement des images en couleurs par exposition à la lumière du jour (c'est-à-dire à 5500°K), il faut ménager une différence d'environ  $1,0 \log E$  entre la rapidité dans le bleu de chaque couche d'émulsion enregistrant le bleu et les rapidités dans le bleu des couches d'émulsion correspondantes enregistrant le vert ou le rouge. Il est connu qu'on ne peut pas réaliser de tels écarts de rapidité avec des émulsions de bromure d'argent ou de bromiodure d'argent, à moins de les utiliser en combinaison avec un ou plusieurs moyens connus pour diminuer l'altération des couleurs. Et même dans ce cas, on n'est pas toujours en mesure d'obtenir un produit dans lequel les rapidités sont séparées par un écart d'un  $\log E$  complet \_\_\_\_\_. Toutefois, même quand un tel écart de rapidité a pu être obtenu, un accroissement supplémentaire de la séparation entre les rapidités dans le bleu et le minus bleu permettra corrélativement d'obtenir une diminution de l'enregistrement du bleu par les couches devant enregistrer le minus bleu.

Le moyen qui est de loin le plus courant pour diminuer les effets de l'exposition au bleu des couches d'émulsion de bromure d'argent et de bromiodure d'argent sensibilisées spectralement pour le rouge et le vert, c'est-à-dire en fait de diminuer leur rapidité dans le bleu, consiste à disposer ces couches d'émulsion derrière une couche fil-

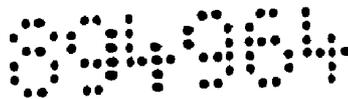
7



trante jaune, c'est-à-dire une couche absorbant le bleu. Des colorants filtres jaunes ou de l'argent colloïdal jaune sont en général utilisés indifféremment à cet effet. Dans un produit type à plusieurs couches pour la photographie en couleurs, toutes les couches d'émulsion sont constituées de bromure ou de bromiodure d'argent. Les couches d'émulsion destinées à enregistrer le vert et le rouge, sont disposées derrière un filtre jaune, tandis que la couche d'émulsion ou les couches d'émulsion destinées à enregistrer la lumière bleue sont disposées devant la couche filtre.

Une telle disposition présente un certain nombre d'inconvénients qui sont bien connus. — si l'exposition à la lumière bleue des couches d'émulsion enregistrant le vert et le rouge est réduite à un niveau tolérable, l'utilisation du filtre jaune impose un ordre dans la disposition des couches qui n'est pas idéal. Les couches d'émulsion enregistrant le vert et le rouge reçoivent une lumière qui a déjà traversé à la fois la couche d'émulsion sensible au bleu et le filtre jaune. Cette lumière a subi une certaine diffusion et, par conséquent, la netteté de l'image s'en trouve altérée. Etant donné que la couche d'émulsion enregistrant le bleu fournit de loin l'enregistrement qui contribue le moins à l'impression visuelle, le fait que cette couche soit disposée de façon à être la plus proche de la source d'exposition ne constitue pas pour la netteté de l'image un facteur aussi favorable que celui qu'on pourrait obtenir en disposant à la même place les couches d'émulsion sensibles au rouge ou au vert. En outre, le filtre jaune est lui-même imparfait et absorbe en fait une petite partie de la lumière verte du spectre, ce qui entraîne une perte de la rapidité dans le vert. La substance servant à constituer le filtre jaune, en particulier si cette substance est de l'argent colloïdal jaune, accroît le coût des produits et oblige à remplacer plus fréquem-





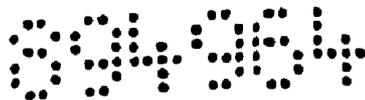
ment les solutions de traitement, notamment les solutions de blanchiment et de blanchiment-fixage.

Séparer dans un produit photographique la ou les couches d'émulsion sensibles au bleu et les couches d'émulsion sensibles au rouge ou au vert en intercalant un filtre jaune, présente l'inconvénient supplémentaire d'entraîner une diminution de la rapidité de la couche d'émulsion sensible au bleu. Ceci est dû au fait que la couche filtre jaune absorbe la lumière bleue qui traverse la ou les couches d'émulsion sensibles au bleu, alors qu'en l'absence de la couche filtre jaune, cette lumière bleue serait réfléchie et renforcerait l'exposition. Un moyen pour augmenter la rapidité consiste à déplacer la couche filtre jaune de telle façon qu'elle ne soit pas disposée immédiatement sous la couche d'émulsion sensible au bleu. Un tel moyen est décrit dans le brevet anglais 1 560 963 ; toutefois, ce brevet reconnaît que l'amélioration de la rapidité dans le bleu est effectivement obtenue, mais au prix d'un déséquilibre dans la reproduction des couleurs dans les couches d'émulsion sensibilisées au vert et au rouge qui sont disposées sur la couche filtre jaune.

Différents moyens ont été suggérés pour supprimer l'utilisation des filtres jaunes ; chaque solution proposée comporte ses propres inconvénients. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique 2 344 084 propose de disposer une couche de chlorure d'argent ou de chlorobromure d'argent sensibilisée spectralement pour le vert ou le rouge dans la position la plus proche de la source d'exposition , étant donné que la sensibilité naturelle de ces halogénures d'argent dans le bleu est négligeable. La sensibilité naturelle du bromure d'argent dans le bleu étant élevée, il n'est pas utilisé dans la couche d'émulsion la plus proche de la source d'exposition, mais forme une couche d'émulsion sous-jacente destinée à enregistrer la lumière bleue.

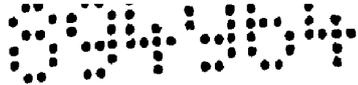
Selon les brevets des Etats-Unis d'Amérique 2 388 859 et 2 456 954, on propose d'éliminer la contamination due à

7



la lumière bleue dans les couches d'émulsion enregistrant le vert et le rouge en conférant à ces couches une sensibilité respectivement 50 fois et 10 fois plus faible que celle de la couche d'émulsion enregistrant le bleu. Sur ces couches d'émulsion, on dispose la couche filtre jaune, de façon à ajuster les sensibilités des couches d'émulsion enregistrant le bleu, le vert et le rouge pour les lumières bleue, verte et rouge respectivement et à accroître la séparation des rapidités dans le bleu et le minus bleu des couches d'émulsion enregistrant le minus bleu.

Ce moyen permet d'appliquer les couches d'émulsion dans n'importe quel ordre, mais son inconvénient est de nécessiter la présence d'un filtre jaune ; il comporte en outre d'autres inconvénients. Afin d'obtenir sans utilisation d'un filtre jaune des différences de sensibilité entre les couches enregistrant le bleu et le minus bleu, selon les enseignements des brevets des Etats-Unis d'Amérique 2 388 859 et 2 456 954, on utilise des grains de bromure d'argent ou de bromiodure d'argent de taille plus grande dans la couche d'émulsion enregistrant le bleu. Mais si l'on tente d'obtenir les différences de sensibilité recherchées, uniquement en jouant sur les différences de taille de grains, on est conduit à utiliser des couches d'émulsion sensibles au bleu présentant un grain excessif et/ou des couches d'émulsion enregistrant le minus bleu dont la taille de grains est trop petite et qui sont par conséquent d'une rapidité relativement faible. Pour remédier à cette difficulté, il est connu que l'on peut augmenter la proportion d'iodure dans les grains de la couche enregistrant le bleu ; de cette façon, on peut augmenter la sensibilité dans le bleu sans augmenter la taille de grains. Mais là encore, si le but recherché est d'obtenir des couches d'émulsion enregistrant le minus bleu, qui possèdent /<sup>une</sup> rapidité photographique excédant un niveau très moyen, l'obtention d'une couche d'émulsion enregistrant le bleu, dont la rapidité serait au moins dix fois supérieure, n'est pas pos-

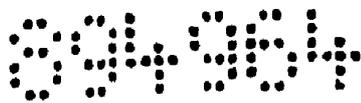


sible en maintenant un niveau de grain acceptable, même en augmentant le pourcentage en iode dans la couche d'émulsion enregistrant le bleu.

Les filtres jaunes, bien qu'ils soient utilisés pour  
5 diminuer la proportion de lumière bleue qui atteint les  
couches d'émulsion sous-jacentes, ne permettent en aucune  
façon d'éliminer la transmission de la lumière bleue. Ainsi,  
même dans le cas où l'on utilise des filtres jaunes, on peut  
espérer des améliorations supplémentaires par une meilleure  
10 séparation des sensibilités dans le bleu et le minus bleu  
des couches d'émulsion de bromure et de bromoiodure d'argent  
destinées à enregistrer le minus bleu du spectre.

Comme celà est indiqué dans le brevet des Etats-Unis  
d'Amérique 2 344 084, on peut utiliser du chlorure et du  
15 chlorobromure d'argent dans les couches enregistrant le minus  
bleu d'un produit pour la photographie en couleurs sans faire  
intervenir la protection d'un filtre jaune ; toutefois, il  
faut comprendre que ces émulsions aussi absorbent les radia-  
tions bleues, même si cette absorption est inférieure à celle  
20 d'autres émulsions. Dans certaines applications, cette absorp-  
tion de la partie bleue du spectre (souvent désignée par le  
terme "queue d'absorption") par les émulsions contenant du  
chlorure d'argent peut constituer un inconvénient, même si  
elle n'excède pas un faible niveau. Par exemple, si pour une  
25 prise de vue, on désire utiliser avec la rapidité adéquate,  
un produit photographique comprenant une couche d'émulsion  
au chlorure d'argent, en exposant à une radiation n'apparte-  
nant pas à la partie bleue du spectre, c'est-à-dire une  
radiation verte, rouge ou infrarouge et si ensuite on traite  
30 le produit photographique en présence de lumière bleue, les  
couches d'émulsion peuvent présenter une sensibilité natu-  
relle dans le bleu suffisante pour que ce traitement à la  
lumière provoque dans le fond d'image / <sup>une</sup> augmentation de den-  
sité ou de voile. La sensibilité dans le bleu d'une émulsion  
35 contenant du chlorure représente une petite partie de la





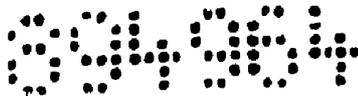
sensibilité à la radiation utilisée durant l'exposition ;  
mais la durée de l'exposition à la lumière pendant le traitement est considérablement plus longue et par suite, une diminution de la sensibilité dans le bleu des émulsions au chlorure et au chlorobromure d'argent par rapport à leur  
5 sensibilité dans une autre région du spectre peut être aussi avantageuse.

d. Grains d'halogénures d'argent tabulaires

Différentes formes de grains, régulières et irrégulières, ont été observées dans les émulsions photographiques aux halogénures d'argent. Les grains réguliers sont souvent de forme cubique ou octaédrique. Les arêtes des grains peuvent être arrondies par suite d'effets de maturation et, en présence d'agents de maturation forts tels que l'ammoniac,  
10 les grains peuvent même être sphériques ou présenter la forme de tablettes épaisses presque sphériques, comme cela est décrit par exemple dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 894 871 et par Zelikman et Levi dans "Making and Coating Photographic Emulsions", Focal Press, 1964, pp. 221-223. On  
15 a fréquemment observé dans des proportions variables des grains en forme de bâtonnets ou de forme tabulaire associés avec des grains d'autre forme, notamment lorsque le pAg (c'est-à-dire le logarithme négatif de la concentration en ion argent) des émulsions a été modifié pendant la précipitation, comme cela est le cas par exemple dans les procédés de  
20 précipitation à simple jet.

Les grains de bromure d'argent tabulaires ont donné lieu à des études nombreuses, mais les grains ainsi étudiés étaient souvent des grains de grande taille sans utilité  
30 photographique. Ce que, dans la présente description on entend par grain tabulaire est 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  
35 forme, c'est-à-dire le rapport du diamètre à l'épaisseur



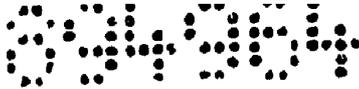


d'un grain tabulaire, est donc nettement supérieur à 1:1. Des émulsions de bromure d'argent à grains tabulaires d'indice de forme élevé ont été décrites par De Cugnac et Chateau dans "Evolution of the Morphology of Silver Bromide Crystals During Physical Ripening", Science et Industries Photographiques Vol. 33, N° 2 (1962), pp. 121-125.

De 1937 jusque vers les années 1950, la firme Eastman Kodak Company a vendu un film pour radiographie dénommé "Duplitized" et dont la référence était "No Screen X-ray Code 5133". Ce produit comprenait sur chacune des faces d'un support de film une émulsion de bromure d'argent sensibilisée au soufre. Les émulsions étant destinées à une exposition directe aux rayons X, elles n'étaient pas sensibilisées spectralement. Les grains étaient tabulaires et avaient un indice de forme moyen de 5 à 7:1 et ces grains tabulaires représentaient plus de 50% de la surface projetée, alors que les grains non-tabulaires représentaient plus de 25% de la surface projetée. En re préparant ces émulsions plusieurs fois, on constate que dans l'émulsion où l'indice de forme est le plus élevé, les grains tabulaires ont un diamètre moyen de 2,5  $\mu\text{m}$ , une épaisseur moyenne de 0,36  $\mu\text{m}$  et un indice de forme moyen de 7:1. D'autres reproductions de ces émulsions ont fourni des grains plus épais et de plus petit diamètre qui ont un indice de forme moyen plus faible.

Aucune des émulsions à grains tabulaires de bromoiodure d'argent décrites dans la technique antérieure ne présente en fait un indice de forme moyen élevé. La question des grains tabulaires de bromoiodure d'argent est discutée par Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, Focal Press, 1966, pp. 66-72 et par Trivelli and Smith, dans "The Effect of Silver Iodide Upon The Structure of Bromo-Iodide Precipitation Series", dans The Photographic Journal, Vol. LXXX, July 1940, pp. 285-288. Selon Trivelli et Smith, on observe une diminution marquée de la taille de grains et de l'indice de forme au fur-et-à-mesure qu'on introduit de l'iodure.

7



Gutoff, dans "Nucleation and Growth Rates During the Precipitation of Silver Halide Photographic Emulsions", Photographic Sciences and Engineering Vol. 14, N° 4, Juillet-Août 1970, pp. 248-257, décrit la préparation d'émulsions  
5 de bromure et de bromiodure d'argent par un procédé à simple jet au moyen d'un appareil de précipitation en continu.

Des procédés pour préparer des émulsions constituées en majeure partie d'halogénures d'argent sous forme de grains  
10 tabulaires ont récemment été décrits dans des publications. Le brevet des Etats-Unis 4 063 951 décrit la formation de cristaux d'halogénures d'argent de forme tabulaire limités par des faces cubiques  $\sqrt{100}$  et dont l'indice de forme (calculé par rapport à la longueur d'arête) est compris entre  
15 1,5 et 7:1. Les grains tabulaires présentent une forme carrée ou rectangulaire caractéristique des faces cristallines  $\sqrt{100}$ . Le brevet des Etats-Unis d'Amérique 4 067 739 décrit la préparation d'émulsions aux halogénures d'argent constituées en majeure partie de cristaux maclés de type octaédrique ;  
20 ces cristaux sont formés en préparant d'abord des germes d'ensemencement cristallins qu'on fait ensuite croître par maturation d'Ostwald en présence d'un solvant des halogénures d'argent et on achève la croissance des grains sans renucléation ou maturation d'Ostwald en contrôlant le pBr (logarithme  
25 négatif de la concentration en ion bromure). Les brevets des Etats-Unis d'Amérique 4 150 994, 4 184 877 et 4 184 878, ainsi que le brevet anglais 1 570 581 et les publications de demande de brevet allemand 2 905 655 et 2 921 077 concernent la formation de grains d'halogénures d'argent maclés tabu-  
30 laires de forme octaédrique à partir de germes d'ensemencement cristallins dont la teneur en iode est au moins de 90% en mole. Dans plusieurs de ces références, on mentionne l'augmentation du pouvoir couvrant et l'on indique que les émulsions obtenues sont utiles pour les films de prise de  
35 vues en noir et blanc et en couleurs. Selon le brevet des

7

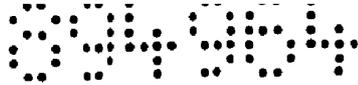
Etats-Unis d'Amérique 4 063 951, la limite supérieure de l'indice de forme de ces grains tabulaires est de 7:1 ; mais, d'après les indices de forme très bas obtenus dans les exemples (2:1), cette limite supérieure de 7:1 apparaît surestimée. Il est clair, comme le montre la reproduction des exemples et l'examen des photomicrographies publiées <sup>autres</sup> que les indices de forme des grains obtenus selon les/références ci-dessus sont eux aussi inférieurs à 7:1. La demande de brevet japonais 142 329, publiée le 6 novembre 1980, reprend apparemment les mêmes éléments que ceux du brevet des Etats-Unis d'Amérique 4 150 994, bien que n'étant pas limitée à l'utilisation de germes d'ensemencement cristallins d'iodure d'argent.

La présente invention a pour objet un produit photographique avec au moins une couche d'émulsion aux halogénures d'argent comprenant des grains d'halogénures d'argent tabulaires et un milieu de dispersion. Ces produits photographiques permettent d'obtenir une netteté améliorée avec en même temps une meilleure séparation des rapidités entre les régions du spectre où les grains d'halogénures d'argent ont une sensibilité naturelle et les régions du spectre dans lesquelles ces grains ont été sensibilisés spectralement. On obtient de plus un remarquable accroissement de rapidité lorsqu'on sensibilise ces grains dans la région du spectre où ils possèdent leur sensibilité naturelle. Selon un mode de réalisation préféré, ces produits ont en outre une meilleure relation rapidité/granularité.

Les produits photographiques selon l'invention sont caractérisés en ce que les grains tabulaires d'halogénures d'argent qu'ils contiennent sont sensibilisés chimiquement et spectralement et ont une épaisseur de moins de 0,5  $\mu\text{m}$ , un diamètre d'au moins 0,6  $\mu\text{m}$ , un indice de forme moyen supérieur à 8:1 et représentent au moins 50% de la surface totale projetée des grains d'halogénures d'argent.

L'indice de forme est le rapport du diamètre de grain

7

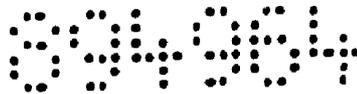


sur l'épaisseur de grain et le diamètre de grain est le diamètre du cercle dont la surface est égale à la surface projetée du grain.

La présente invention permet d'obtenir des avantages  
5 significatifs par rapport à la technique antérieure. La  
netteté des images photographiques peut être améliorée  
au moyen des produits photographiques de la présente inven-  
tion, en particulier si l'on utilise des grains de diamètre  
moyen important. Lorsqu'on les sensibilise spectralement en  
10 dehors de la partie du spectre où elles possèdent leur sensi-  
bilité naturelle, les émulsions utilisées selon la présente  
invention présentent une séparation nette entre la sensibili-  
té dans la région bleue du spectre où elles possèdent leur  
sensibilité naturelle et la sensibilité dans la région de  
15 sensibilisation spectrale. Les émulsions de bromure d'argent  
et de bromiodure d'argent sensibilisées pour le minus bleu  
utilisées selon la présente invention sont beaucoup moins  
sensibles à la lumière bleue qu'à la lumière du minus bleu  
et ne nécessitent aucune protection par filtre pour obtenir  
20 des enregistrements du minus bleu lorsqu'on les expose avec  
de la lumière neutre, par exemple avec la lumière du jour à  
5500°K. Les émulsions utilisées selon la présente invention  
et en particulier les émulsions de bromure et de bromiodure  
d'argent présentent une relation rapidité/granularité améliorée,  
25 par comparaison avec celle des émulsions à grains tabulaires  
connues et par comparaison avec les meilleures relations  
rapidité/granularité obtenues jusqu'à présent d'une façon  
générale avec les émulsions d'halogénure d'argent de même  
composition. Avec les émulsions de bromure d'argent et de  
30 bromiodure d'argent de la présente invention, on peut encore  
obtenir des augmentations très importantes de rapidité dans  
le bleu par comparaison avec la sensibilité naturelle dans le  
bleu, à condition d'utiliser des sensibilisateurs spectraux  
pour le bleu.

35 Les émulsions selon la présente invention sont aussi





utiles pour réaliser des produits radiographiques portant une couche sur chaque face d'un support transparent aux radiations, et dans lesquels on contrôle l'exposition de chaque couche à travers le support. Si l'on compare des produits  
5 radiographiques comprenant des émulsions selon l'invention avec des produits radiographiques semblables mais réalisés avec des émulsions classiques, on constate que cette exposition parasite à travers le support peut être réduite grâce à l'utilisation des émulsions selon l'invention et avec des  
10 titres en argent plus faibles.

Des produits photographiques selon l'invention sous forme d'éléments pour la photographie par transfert d'image permettent d'obtenir une meilleure rapidité photographique en fonction d'un titre en argent donné (le titre en argent  
15 est la quantité d'halogénure d'argent par unité de surface de couche), un accès plus rapide à l'image transférée visible et un meilleur contraste de l'image transférée pour un temps de développement plus court.

Les figures 1, 5 et 6 sont des graphiques représentant  
20 des variations de la rapidité en fonction de la granularité.

Les figures 2 et 4 sont des schémas relatifs aux phénomènes de diffusion de la lumière et,

La figure 3 est une photomicrographie d'une émulsion constituée de grains tabulaires présentant un indice de forme  
25 élevé.

a. Emulsions tabulaires et préparation de ces émulsions

Selon la présente invention, le terme "indice de forme élevé" présente la signification suivante : il s'applique à des grains d'halogénures d'argent dont l'épaisseur est inférieure à 0,5  $\mu\text{m}$  (inférieure à 0,3  $\mu\text{m}$  dans certains modes  
30 préférés de réalisation) et dont le diamètre est au moins de 0,6  $\mu\text{m}$  ; ces grains ont un indice de forme moyen supérieur à 8:1 et ils représentent au moins 50% de la surface projetée totale des grains d'halogénures d'argent.

35 . Les grains tabulaires d'halogénure d'argent préférés

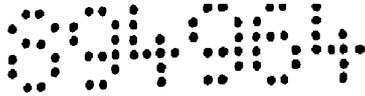


selon la présente invention sont ceux dont l'épaisseur est inférieure à  $0,3 \mu\text{m}$  (et de préférence de  $0,2 \mu\text{m}$ ) dont le diamètre est au moins de  $0,6 \mu\text{m}$  et dont l'indice de forme moyen est supérieur à 12:1 et de préférence à 20:1. De préférence, les grains d'halogénures d'argent qui présentent les caractéristiques de diamètre et d'épaisseur indiquées ci-dessus représentent au moins 70% et de préférence au moins 90% de la surface projetée totale des grains d'halogénure d'argent.

10 Plus les grains tabulaires représentant un pourcentage donné de la surface projetée sont minces, plus élevé est l'indice de forme moyen de l'émulsion. En général, l'épaisseur moyenne des grains tabulaires est au moins de  $0,03 \mu\text{m}$  et, de préférence au moins de  $0,05 \mu\text{m}$ , bien qu'en principe des grains  
15 tabulaires encore plus minces puissent être utilisés, par exemple des grains de  $0,01 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Pour l'utilisation dans les films photographiques par transfert d'image, il peut être souhaitable d'utiliser des grains tabulaires plus épais (jusqu'à  $0,5 \mu\text{m}$ ). Dans ce qui suit, on indique que l'on peut  
20 utiliser des épaisseurs moyennes de grains jusqu'à  $0,5 \mu\text{m}$  à propos de l'enregistrement de la lumière bleue. Toutefois, pour obtenir des indices de forme élevés sans accroître exagérément le diamètre des grains, on considère que normalement l'épaisseur moyenne des grains tabulaires selon  
25 l'invention ne doit pas excéder  $0,3 \mu\text{m}$ .

Les caractéristiques des grains des émulsions aux halogénures d'argent indiqués ci-dessus peuvent être facilement mises en évidence par des procédés bien connus dans la technique. Ainsi qu'on l'a indiqué, l'expression "indice  
30 de forme" désigne le rapport du diamètre du grain à l'épaisseur de ce grain. Le terme "diamètre" lui-même est défini comme le diamètre d'un cercle ayant une surface égale à la surface projetée du grain telle qu'il apparaît sur une pho-

7



tomicrographie ou sur un cliché de microscopie électronique de l'échantillon d'émulsion. A partir des ombres portées d'un cliché de microscopie électronique d'une émulsion, il est possible de déterminer l'épaisseur et le diamètre de  
5 chaque grain et d'identifier ceux des grains tabulaires dont l'épaisseur est inférieure à  $0,5 \mu\text{m}$  ou de préférence à  $0,3 \mu\text{m}$  et dont le diamètre est au moins de  $0,6 \mu\text{m}$ . A partir de ces données, l'indice de forme de chacun de ces grains tabulaires peut être calculé et les indices de forme de tous les grains  
10 tabulaires de l'échantillon dont l'épaisseur est inférieure à  $0,5 \mu\text{m}$  ou de préférence à  $0,3 \mu\text{m}$  et le diamètre est supérieur à  $0,6 \mu\text{m}$  peuvent être utilisés pour faire une moyenne qui constitue l'indice de forme moyen. Selon cette définition, l'indice de forme moyen est la moyenne des indices de  
15 forme de chaque grain. En pratique, il est généralement plus simple d'obtenir une épaisseur moyenne et un diamètre moyen des grains tabulaires ayant une épaisseur de moins de  $0,5 \mu\text{m}$  et de préférence de  $0,3 \mu\text{m}$  et un diamètre d'au moins  
20  $0,6 \mu\text{m}$  et de calculer l'indice de forme moyen qui est alors le rapport de ces deux moyennes. Quelle que soit la méthode d'évaluation choisie, et compte-tenu des tolérances des mesures granulométriques, les valeurs obtenues pour l'indice de forme moyen ne diffèrent pas notablement.

On peut faire la somme des surfaces projetées des  
25 grains tabulaires d'halogénures d'argent qui satisfont aux conditions d'épaisseur et de diamètre puis séparément, on peut faire la somme des surfaces des autres grains d'halogénures d'argent de la photomicrographie ; à partir de ces deux sommes respectives, on peut obtenir le pourcentage de  
30 la surface projetée totale occupée par les grains tabulaires d'halogénures d'argent dont l'épaisseur et le diamètre satisfont aux conditions exprimées ci-dessus.

Pour les évaluations ci-dessus, un grain tabulaire de  
35 référence a été choisi ; ce grain a une épaisseur de moins de  $0,5 \mu\text{m}$ . Ce choix a pour objet de distinguer les grains tabulaires de faible épaisseur des grains tabulaires plus

}



épais dont les caractéristiques photographiques sont inférieures. Un diamètre de grain de  $0,6 \mu\text{m}$  a été choisi comme référence étant donné que pour des diamètres plus faibles, il n'est pas toujours possible de distinguer les grains qui sont tabulaires de ceux qui ne le sont pas.

Le terme "surface projetée" est utilisé dans le même sens que les termes "aire projective" ou "aire de projection", couramment utilisés dans la technique (voir par exemple James & Higgins, Fundamentals of Photographic Theory, Morgan & Morgan New-York, p. 15)

La figure 3 représente une photomicrographie typique d'une émulsion selon la présente invention qu'on a choisie pour illustrer les différents grains qui peuvent être présents. Le grain 101 constitue un exemple de grain tabulaire dont l'épaisseur et le diamètre remplissent les conditions exprimées ci-dessus. Il est clair que la grande majorité des grains présents sur le cliché de la figure 1 sont des grains tabulaires dont l'épaisseur et le diamètre remplissent ces conditions. L'indice de forme moyen de ces grains est de 18:1. Mais, dans cette photomicrographie, on constate aussi la présence d'un petit nombre de grains dont l'épaisseur et le diamètre ne remplissent pas les conditions ci-dessus. Le grain 103, par exemple, constitue un exemple de grain qui n'est pas tabulaire. Son épaisseur est supérieure à  $0,5 \mu\text{m}$ . Le grain 105 constitue un exemple de grain fin qui ne remplit pas les conditions relatives au diamètre. Le grain 107 est un grain tabulaire épais qui remplit la condition concernant le diamètre, mais ne remplit pas la condition concernant l'épaisseur. En fonction des conditions de la préparation d'émulsion, qu'on examinera plus en détail ci-dessous, des populations secondaires de grains non tabulaires, de grains fins ou de grains tabulaires épais peuvent être présents à côté des grains — possédant les caractéristiques souhaitées. Il est en outre possible que d'autres grains non tabulaires présentant par exemple la forme de bâtonnets, soient

7



aussi présents. On cherche en général à obtenir un maximum de grains tabulaires remplissant les conditions relatives à l'épaisseur et au diamètre ; toutefois, la présence de ces populations secondaires de grains ne fait pas sortir une émulsion du cadre de la présente invention à partir du moment où cette émulsion présente un indice de forme élevé tel qu'on l'a défini ci-dessus.

Un mode préféré de réalisation de la présente invention, qui permet d'obtenir un grand nombre des avantages observés, consiste à utiliser des émulsions au bromiodure d'argent d'indice de forme élevé. De telles émulsions ne sont pas mentionnées dans la technique antérieure. Elles peuvent être préparées de la façon suivante. Dans un réacteur classique pour la précipitation des halogénures d'argent, équipé d'un dispositif d'agitation approprié, on introduit un milieu de dispersion. En général, le milieu de dispersion introduit ainsi initialement dans le réacteur représente au moins environ 10% et de préférence de 20 à 80% de la masse totale du milieu de dispersion qui sera présent dans l'émulsion de bromiodure d'argent à la fin de la précipitation. Le milieu de dispersion peut être évacué du réacteur par ultrafiltration pendant la précipitation des grains de bromiodure d'argent, suivant les indications du brevet belge 886 645 et du brevet français 2 471 620 ; toutefois, le volume de milieu de dispersion présent au départ dans le réacteur peut être égal ou même légèrement supérieur au volume de l'émulsion de bromiodure d'argent qui se trouvera dans le réacteur à la fin de la précipitation des grains. De préférence, le milieu de dispersion introduit au départ est constitué d'eau ou d'une dispersion de peptisant dans de l'eau contenant éventuellement d'autres substances, par exemple un ou plusieurs dopants métalliques, décrits plus en détail ci-dessous. Lorsqu'un agent peptisant est présent au départ, sa concentration représente au moins 10% et de préférence au moins 20% du total d'agent peptisant présent à la fin de la précipitation

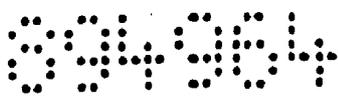
7



du bromiodure d'argent. Une quantité supplémentaire du milieu de dispersion est ajoutée au réacteur avec le sel d'argent et les halogénures et éventuellement par le moyen d'un jet distinct. De façon courante, on ajuste la proportion de milieu de dispersion, en particulier afin d'augmenter la proportion d'agent peptisant, une fois que l'addition des sels est terminée.

Une petite partie, en général moins de 10% en masse du bromure servant à former des grains de bromiodure d'argent, est présente au départ dans le réacteur pour ajuster la concentration en ions bromure au commencement de la précipitation de bromiodure d'argent. En outre, au début de la précipitation le milieu de dispersion contenu dans le réacteur ne doit en principe pas contenir d'ions iodure ; en effet, la présence d'ions iodure avant l'introduction du sel d'argent et du bromure favorise la formation de grains épais et qui ne sont pas tabulaires. Lorsque dans la présente description, on indique que le réacteur ne contient en principe pas d'ions iodure, ceci signifie, au regard des ingrédients présents dans le réacteur, que si les ions iodure sont présents dans le réacteur, leur concentration par rapport aux ions bromure est insuffisante pour causer la précipitation d'une phase distincte d'iodure d'argent. C'est pourquoi, en pratique, on préfère maintenir la concentration en iodure dans le réacteur en dessous de 0,5% en mole par rapport à la quantité totale d'halogénures présents dans le réacteur avant l'introduction du sel d'argent. Si le pBr du milieu de dispersion est initialement trop élevé, les grains tabulaires de bromiodure d'argent que l'on produit seront comparativement épais et auront par conséquent un indice de forme faible. On veille donc à maintenir le pBr initial du réacteur à une valeur égale ou inférieure à 1,6 et de préférence inférieure à 1,5. D'autre part, si le pBr est trop faible, cela favorise la formation de grains de bromiodure d'argent qui ne sont pas

7

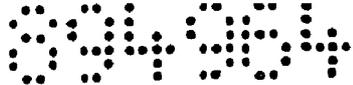


tabulaires; c'est pourquoi il faut maintenir le pBr égal ou supérieur à 0,6 et de préférence supérieur à 1,1. On rappelle que le pBr est le logarithme négatif de la concentration en ions bromure et que le pH, le pCl, le pI, le pAg  
5 sont respectivement définis de la même façon pour les concentrations en ions hydrogène, chlorure, iodure et argent.

Pendant la précipitation les sels d'argent, le bromure et l'iodure sont ajoutés au réacteur selon des techniques bien connues. En général, on introduit dans le réacteur une  
10 solution d'un sel d'argent soluble, par exemple, une solution de nitrate d'argent, en même temps que des solutions de bromure et d'iodure. Le bromure et l'iodure sont aussi introduits sous forme de solution aqueuse d'un ou plusieurs sels d'ammonium ou de métaux alcalins, par exemple de sodium ou  
15 de potassium, ou de sels de métaux alcalino-terreux, par exemple des sels de magnésium ou de calcium. Le sel d'argent, au moins au début, est introduit dans le réacteur par un jet distinct de celui de l'iodure. L'iodure et le bromure peuvent être ajoutés au réacteur séparément ou sous forme d'un mé-  
20 lange.

Lorsqu'on introduit un sel d'argent dans le réacteur, on déclenche la phase de nucléation du processus de formation des grains. On forme une population de germes capables de constituer des sites de précipitation pour le bromure d'ar-  
25 gent et l'iodure — d'argent au fur-&-à-mesure que l'addition du sel d'argent, de bromure et d'iodure se poursuit. La précipitation de bromure — et d'iodure d'argent sur les germes existants constitue la phase de croissance de la formation des grains. L'indice de forme des grains tabulaires  
30 formés selon la présente invention est moins influencé par la concentration en iodure et en bromure durant la phase de croissance que durant la phase de nucléation. C'est pourquoi pendant la phase de croissance, il est possible d'augmenter la latitude de fixation du pBr de façon à avoir durant l'in-  
35 troduction des sels un pBr compris environ entre 0,6 et 2,2





et de préférence entre 0,8 et 1,6. Ce dernier intervalle est particulièrement préféré lorsque le rythme de formation des germes se poursuit de façon appréciable pendant l'introduction des sels, comme cela est le cas dans la préparation  
5 des émulsions à polydispersité élevée. Si le pBr s'élève au dessus de 2,2 pendant la croissance des grains tabulaires, ceci entraîne la formation de grains plus épais, mais il existe dans beaucoup de cas une tolérance qui permet d'obtenir encore des indices de forme supérieurs à 8:1.

10 Une variante pour l'introduction des sels d'argent, du bromure et de l'iodeur consiste à introduire ces sels au départ ou dans la phase de croissance, sous forme de grains fins d'halogénures d'argent en suspension dans un milieu de dispersion. Le diamètre des grains est tel que  
15 leur maturation d'Ostwald sur des germes plus gros est possible dès qu'ils sont introduits dans le réacteur, si de tels germes sont présents. Le diamètre de grain maximum utile dépend des conditions spécifiques régnant dans le réacteur, par exemple la température et la présence d'agent de solubi-  
20 lisation ou de maturation. On peut ainsi introduire des grains de bromure d'argent, — d'iodeur d'argent et/ou de bromoiodure d'argent ; étant donné que le bromure et/ou l'iodeur précipite de façon préférentielle au chlorure, il est aussi possible d'utiliser des grains de chlorobromure  
25 d'argent et de chlorobromoiodure d'argent ; ces grains d'halogénures d'argent sont de préférence très petits, c'est-à-dire que leur diamètre moyen est inférieur à 0,1  $\mu\text{m}$ .

Sous réserve des conditions relatives au pBr énoncées ci-dessus, la concentration et le débit des jets de sels  
30 d'argent de bromure et d'iodeur peuvent être réalisés sous des formes appropriées classiques. Les sels d'argent et les halogénures sont de préférence introduits à raison de concentrations comprises entre 0,1 et 5 moles par litre, bien que des intervalles plus larges puissent être envisagés allant de  
35 0,01 mole par litre à la saturation. Les techniques de pré-

cipitation préférées sont celles qui permettent d'obtenir les temps de précipitation les plus courts en accroissant les quantités de sels d'argent et d'halogénure introduites durant la précipitation. Cette augmentation peut être obtenue

5 — en augmentant soit le débit, soit la concentration des jets de sels. On préfère augmenter le débit des jets, mais en le maintenant en dessous d'un seuil à partir duquel la formation de nouveaux germes serait favorisée, c'est-à-dire à partir duquel il se produirait une renucléation selon

10 les indications données aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 3 672 900, 3 650 757, 4 242 445, ainsi qu'à la publication de la demande de brevet allemand 2 107 118, à la demande de brevet européen 80102242 et par Wey dans Photographic Science

15 and Engineering, Vol. 21 N° 1, Janvier/Février 1977, p. 14 et suiv. En évitant la formation de germes supplémentaires dans l'étape de croissance, on peut obtenir des populations relativement monodispersées de grains tabulaires d'halogénure d'argent. Des émulsions dont les coefficients de variation sont inférieurs à environ 30% peuvent être préparées. On

20 rappelle que le coefficient de variation est l'écart-type du diamètre de grain multiplié par cent et divisé par le diamètre moyen de grain. Si on favorise délibérément la renucléation pendant la phase de croissance, on peut bien entendu former des émulsions polydispersées dont le coefficient

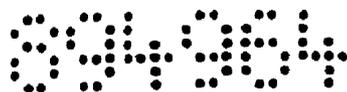
25 de variation est sensiblement plus élevé.

On peut contrôler la concentration en iodure dans les émulsions de bromiodure d'argent selon la présente invention en agissant sur l'introduction de l'iodure. On peut

30 utiliser toute concentration classique en iodure. Même des concentrations très faibles, par exemple aussi faibles que 0,5 mole pour cent, peuvent être, cela est connu, avantageuses. De préférence, les émulsions selon l'invention contiennent environ au moins 0,1% en mole d'iodure. L'iodure d'argent peut être incorporé dans les émulsions à grains

35 tabulaires de bromiodure d'argent jusqu'à atteindre la

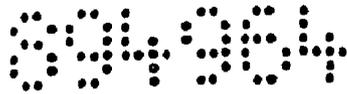




limite de solubilité de l'iodure d'argent dans le bromure d'argent à la température de formation des grains. Ainsi, pour des températures de précipitation de 90°C, la concentration en iodure d'argent peut atteindre 40% en mole dans les grains tabulaires de bromiodure d'argent. En pratique, la température de précipitation peut être abaissée presque jusqu'à la température ambiante, c'est-à-dire jusqu'à 30°C, mais en général, on préfère réaliser la précipitation à des températures comprises entre 40 et 80°C. Pour la plupart des applications photographiques, la concentration maximale en iodure est limitée à environ 20% et de préférence n'excède pas environ 15%.

Les quantités respectives d'iodure et de bromure introduites dans le réacteur pendant la précipitation peuvent être maintenues dans un rapport fixe, de façon à obtenir des grains tabulaires de bromiodure d'argent dont la concentration en iodure présente un profil uniforme, mais on peut faire varier ce profil pour obtenir divers effets photographiques. On peut obtenir des avantages particuliers en accroissant la proportion d'iodure dans une région annulaire ou périphérique des grains de bromiodure d'argent à indice de forme élevée ; ceci signifie que dans ces régions du grain tabulaire, la concentration en iodure est supérieure à ce qu'elle est dans le centre du grain. La concentration en iodure dans le centre du grain peut être comprise entre 0 et 5% en mole et, au moins dans une région annulaire périphérique, la concentration en iodure peut aller jusqu'à la limite de solubilité de l'iodure d'argent dans le bromure d'argent ; de préférence, la concentration en iodure peut atteindre jusqu'à 20% en mole, et d'une façon optimale jusqu'à environ 15% en mole dans cette région annulaire.

Une variante consiste à arrêter l'addition d'iodure de l'addition de bromure et d'iodure avant d'arrêter l'addition de sel d'argent, de telle sorte que l'excès d'halogénures réagit avec le sel d'argent. Par suite, on forme une coque



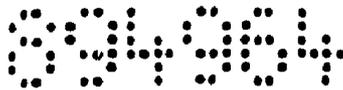
de bromure d'argent sur les grains tabulaires de bromiodure d'argent. Il est donc clair que les grains tabulaires de bromiodure d'argent selon l'invention peuvent présenter des profils de concentration en iodeur uniformes ou variables et que cette variation peut être contrôlée si on le désire pour favoriser une concentration en iodeur plus élevée soit à l'intérieur, soit — près de la surface des grains tabulaires de bromiodure d'argent ou sur cette surface.

La préparation des émulsions de bromiodure d'argent à grains tabulaires d'indice de forme élevé a été décrite en se référant à un procédé fournissant des émulsions qui sont neutres ou non-ammoniacales ; mais la présente invention n'est pas limitée à ce procédé particulier. Un autre procédé constitue une amélioration de celui décrit dans le brevet des Etats-Unis 4 150 994, ainsi que dans les publications des demandes allemandes 2 985 655 et 2 921 077. Selon une forme préférée, on abaisse la concentration en iodeur d'argent dans le réacteur en dessous de 0,05 mole par litre et le diamètre maximum des grains d'iodure d'argent initialement présent dans le réacteur en dessous de 0,05  $\mu\text{m}$ .

Des émulsions de bromure d'argent à grains tabulaires d'indice de forme élevé sans iodeur peuvent être préparées par le procédé décrit en détail ci-dessus modifié de façon à ne pas utiliser d'iodure.

Des émulsions de bromure d'argent à grains tabulaires d'indice de forme élevé peuvent aussi être préparées suivant un procédé basé sur les indications données par De Cugnac et Chateau dans la publication citée ci-dessus.

Des émulsions de bromure d'argent à indice de forme élevé, constituées de grains carrés et rectangulaires peuvent être préparées selon un procédé consistant à utiliser des grains d'ensemencement de forme cubique dont l'arête est inférieure à 0,15  $\mu\text{m}$ . En maintenant le pAg de l'émulsion de grains d'ensemencement entre 5,0 et 8,0, on réalise la maturation de l'émulsion en l'absence d'agent complexant de l'ion

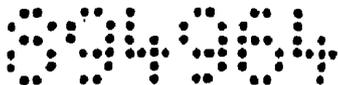


argent autre que les halogénures, de façon à former des grains tabulaires de bromure d'argent dont l'indice de forme moyen est au moins de 8:1. Les exemples ci-dessous fournissent d'autres modes de préparation d'émulsions de bromure d'argent à grains tabulaires d'indice de forme élevé sans iodure.

Certains des avantages que permet d'obtenir la présente invention, notamment la netteté et les avantages relatifs aux applications radiographiques et aux procédés par transfert d'image, sont indépendants de la composition en halogénures des émulsions à grains tabulaires d'indice de forme élevé. La diversité des émulsions qui peuvent être utilisées selon l'invention peut être illustrée par le fait qu'on peut préparer des grains tabulaires de chlorure d'argent, dont l'intérieur ne contient pratiquement ni iodure d'argent ni bromure d'argent. A cet effet, on met en oeuvre un procédé de précipitation à double jet selon lequel on introduit en même temps du chlorure et un sel d'argent dans un réacteur contenant un milieu de dispersion en présence d'ammoniac. Pendant l'introduction du chlorure, le pAg dans le milieu de dispersion est maintenu entre 6,5 et 10 et le pH entre 8 et 10. A haute température, la présence d'ammoniac tend à provoquer la formation de grains épais. C'est pourquoi la température de précipitation n'excède pas 60°C pour obtenir des émulsions de chlorure d'argent à grains tabulaires d'indice de forme élevé.

Il est en outre possible de préparer des grains tabulaires contenant au moins 50% en mole de chlorure et, dont deux faces cristallines opposées sont dans des plans cristallins  $\overline{111}$ , au moins une arête périphérique selon un mode de réalisation préféré étant parallèle à un vecteur cristallographique  $\langle 211 \rangle$  dans le plan de l'une des faces principales. De telles émulsions à grains tabulaires peuvent être préparées en faisant réagir des solutions aqueuses de sel d'argent et d'halogénures contenant du chlorure en

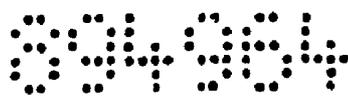
7



présence d'une quantité d'un aminoazaindène à raison d'une quantité propre à modifier la forme cristalline et d'un agent peptisant contenant un pont thioéther.

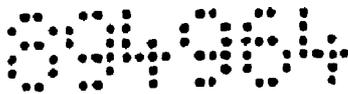
5 On peut aussi préparer les émulsions à grains tabulaires dans lesquelles les grains contiennent du chlorure et du bromure au moins dans une région annulaire du grain et de préférence dans tout le grain. Les régions des grains tabulaires contenant de l'argent, du chlorure et du bromure sont  
10 formées en maintenant le rapport molaire du chlorure au bromure entre 1,6:1 et 260:1 et en maintenant la concentration totale en ions halogénures dans le réacteur entre 0,10 et 0,90 N pendant l'introduction du sel d'argent, du chlorure et du bromure et éventuellement de l'iodure, dans le  
15 réacteur. Le rapport molaire du bromure d'argent au chlorure d'argent dans les grains tabulaires est compris entre 1:99 et 2,3.

Les émulsions à grains tabulaires selon la présente invention peuvent présenter des indices de forme très élevés.  
20 On peut augmenter ces indices de forme en augmentant le diamètre de grains. On peut ainsi obtenir des avantages en ce qui concerne la netteté, mais le diamètre maximum des grains est en général limité par des considérations de granularité pour une application photographique donnée. Les  
25 indices de forme peuvent être augmentés en diminuant l'épaisseur moyenne des grains. Lorsque le titre en argent est maintenu constant, la diminution de l'épaisseur des grains tabulaires conduit généralement à une amélioration de la granularité en proportion directe de l'augmentation de l'indice  
30 de forme. Par suite, l'indice de forme moyen maximum des émulsions à grains tabulaires selon l'invention dépend du diamètre moyen maximum acceptable pour l'application photographique considérée et  $I \cdot \frac{d}{t}$  épaisseur de grains minimum qu'on peut obtenir. Les indices de forme maximum qu'on a pu obser-  
35 ver sont variables en fonction des techniques de précipita-



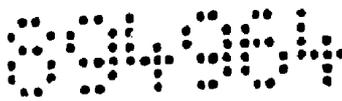
tion utilisées. Les indices de forme les plus élevés qu'on a observés sont de 500:1 pour les grains tabulaires présentant encore des diamètres de grains utiles d'un point de vue photographique ; ces grains ont été obtenus par maturation  
5 d'Ostwald de grains de bromiodure d'argent ; on a obtenu des indices de 100:1, 200:1 ou davantage avec des techniques de précipitation par double jet. La présence d'iodure conduit généralement à une diminution des indices de forme moyens maximum qu'on peut obtenir, mais on peut encore  
10 préparer des émulsions à grains tabulaires de bromiodure d'argent dont les indices de forme atteignent 100:1, et même 200:1 ou davantage. On peut préparer des grains tabulaires de chlorure d'argent contenant éventuellement du bromure et/ou de l'iodure, dont les indices de forme atteignent  
15 50:1 ou même 100:1.

Des agents de modification peuvent être présents pendant la précipitation des grains tabulaires, soit initialement dans le réacteur, soit ajoutés en même temps qu'un ou plusieurs des sels, selon les procédés classiques. Ces agents  
20 de modification peuvent être des composés de cuivre, de thallium, de plomb, de bismuth, de cadmium, de zinc, de chalcogène moyen (c'est-à-dire le soufre, le sélénium et le tellure), de l'or et des métaux nobles du groupe VIII, selon les indications données aux brevets des Etats-Unis  
25 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 le titre qui l'a précédé, Product Licensing Index, sont publiés par  
30 Industrial Opportunities Limited ; Homewell, Havant ; Hampshire, PO9 ; 1EF ; Royaume-Uni. Les émulsions à grains tabulaires peuvent être sensibilisées par réduction à l'intérieur des grains pendant la précipitation, comme décrit par Moisar et collaborateurs ; Journal of Photographic  
35 Science, Volume 25, 1977 pages 19 à 27.



On peut ajouter les sels d'argent et les halogénures dans le réacteur au moyen de tubes d'amenée en surface ou sous la surface, par alimentation par gravité ou à l'aide d'appareils qui permettent la régulation de la vitesse d'addition ainsi que du pH, du pBr et/ou du pAg du contenu du réacteur, selon les indications données aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 3 821 002 et 3 031 304 et par Claes dans 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 spécialement adaptés tels que ceux décrits aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 2 996 287, 3 342 605, 3 415 650, 3 785 777, 4 147 551 et 4 171 224, à la demande de brevet britannique 2 022 431A, aux demandes de brevet allemand 2 555 364 et 2 556 885 et dans Research Disclosure, volume 166, février 1978, publication 16662.

Pour précipiter des émulsions à grains tabulaires, un milieu dispersant est initialement présent dans le réacteur. D'une façon avantageuse, le milieu dispersant est formé d'une suspension aqueuse de peptisant. La concentration en peptisant peut être 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 courant de maintenir la concentration en peptisant dans le réacteur en dessous d'environ 6% de la masse totale, avant et pendant la formation de l'halogénure d'argent, et d'ajuster plus tard à des valeurs plus élevées la concentration en véhicule de l'émulsion (le terme véhicule englobant le liant et le peptisant), par des additions supplémentaires de véhicule, pour obtenir les caractéristiques de couchage optimales. L'émulsion initialement formée peut contenir environ de 5 à 50 g de peptisant par mole d'halogénure d'argent, de préférence environ de 10 à 30 g par mole d'halogénure d'argent. On peut ajouter plus tard un véhicule supplémentaire pour porter la concentration jusqu'à 1000 g/mole d'halogénure d'argent. Avantageusement



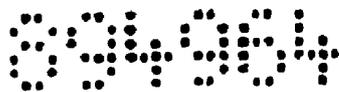
dans l'émulsion terminée, on trouve plus de 50 g de véhicule par mole d'halogénure d'argent. Une fois couché et séché dans un produit photographique, le véhicule forme environ 30 à 70% en masse de la couche d'émulsion.

5 On peut choisir les véhicules parmi les substances habituellement employées dans les émulsions d'halogénures d'argent à cet effet. Les peptisants préférés sont les colloïdes hydrophiles qui peuvent être utilisés seuls ou en association avec les substances hydrophobes. Les véhicules hydrophiles appropriés comprennent des substances telles que les protéines, les dérivés de protéine, les dérivés de cellulose par exemple les esters cellulosiques, la gélatine, par exemple la gélatine traitée par un agent alcalin (de la gélatine de peau ou d'os) ou de la gélatine 10 traitée par un agent acide (gélatine de peau de porc), des dérivés de la gélatine, par exemple de la gélatine acétylée et de la gélatine phtalylée. Ces substances ainsi que d'autres véhicules sont décrits dans Research Disclosure vol. 176 décembre 1978, publication 17643, section IX.

20 Les véhicules en particulier les colloïdes hydrophiles, ainsi que les substances hydrophobes utiles combinées avec eux, peuvent être utilisés non seulement dans les couches d'émulsion des éléments de produit photographique de l'invention, mais aussi dans d'autres couches, telles que des 25 surcouches, des intercouches et des couches placées en dessous des couches d'émulsion.

La préparation des émulsions aux halogénures d'argent selon l'invention peut comprendre une étape de maturation des grains et la manière préférée consiste à réaliser la 30 maturation des grains dans le réacteur pendant au moins la formation des grains d'halogénure d'argent. On utilise des solvants des halogénures d'argent connus pour favoriser la maturation, tels que par exemple un excès d'ion bromure dans le réacteur. Il est connu par exemple que la solution de 35 bromure introduite dans le réacteur peut elle-même favoriser



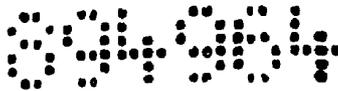


la maturation. On peut aussi utiliser d'autres agents de maturation, qui peuvent être entièrement incorporés au milieu dispersant dans le réacteur avant l'addition de sel d'argent et d'halogénure, ou qui peuvent être introduits dans le réacteur en même temps qu'un ou plusieurs des sels d'argent, des halogénures ou du peptisant. Selon un autre mode de réalisation, on peut introduire l'agent de maturation indépendamment pendant l'addition de l'halogénure et du sel d'argent. Bien que l'ammoniac soit un agent de maturation connu, il ne constitue pas un moyen de maturation préféré pour les émulsions selon l'invention dont la relation rapidité/granularité est la plus élevée. De préférence, les émulsions selon l'invention ne sont pas ammoniacales, ou sont neutres.

Des agents de maturation avantageux sont ceux qui contiennent du soufre. On peut utiliser des thiocyanates sous forme de sels de métal alcalin, habituellement du sodium et du potassium, et des thiocyanates d'ammonium. On peut utiliser des quantités classiques de thiocyanate, mais les concentrations avantageuses sont comprises en général entre environ 0,1 et 20 g de thiocyanate par mole d'halogénure d'argent. L'utilisation de thiocyanate comme agent de maturation est décrite aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 2 222 264, 2 448 534 et 3 320 069. On peut aussi utiliser de façon classique, des thioéthers, tels que ceux décrits aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 3 271 157, 3 574 628 et 3 737 313.

Les émulsions à grains tabulaires d'indice de forme élevé sont de préférence lavées pour éliminer les sels solubles, par des techniques connues telles que la décantation, la filtration et/ou par prise en gelée et filtration, comme cela est décrit dans Research Disclosure, Vol. 176, décembre 1978 ; publication 17643, section II. Il est particulièrement avantageux selon la présente invention de terminer la maturation des grains tabulaires par un lavage après la fin de la précipitation, pour éviter l'augmentation de leur épaisseur,

7



la réduction de leur indice de forme et/ou l'augmentation excessive de leur diamètre. Les émulsions avec ou sans sensibilisateur, peuvent être séchées et conservées avant d'être utilisées.

5           Une fois que les émulsions à grains tabulaires d'indice de forme élevé ont été formées, on peut les entourer d'une coque pour obtenir une émulsion à coeur et à coque, par des procédés bien connus dans la technique photographique. On peut utiliser n'importe quel sel d'argent photographiquement utile pour la formation d'une coque sur les émulsions à  
10 grains tabulaires d'indice de forme élevé préparées par le présent procédé. Des techniques de formation de coques de sel d'argent sont décrites aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 3 367 778, 3 206 313, 3 317 322 et 4 150 994. Les  
15 techniques classiques de formation de la coque ne favorisant pas la formation de grains tabulaires d'indice de forme élevé, l'indice de forme moyen de l'émulsion diminue au fur et à mesure de la croissance de la coque. Si les conditions dans le réacteur sont favorables à la formation de  
20 grains tabulaires pendant la précipitation de la coque, la croissance de la coque se produit de façon préférentielle sur les bords extérieurs des grains de telle sorte que l'indice de forme ne diminue pas. Les émulsions à grains tabulaires d'indice de forme élevé et comportant un coeur et une  
25 coque, sont particulièrement utiles pour former des images latentes internes, et peuvent être utilisées pour obtenir des produits à effet négatif ou positif-direct.

Les procédés de préparation de grains tabulaires décrits ci-dessus permettent d'obtenir des émulsions dans  
30 lesquelles les grains tabulaires répondant aux critères d'épaisseur et de diamètre nécessaires pour obtenir un indice de forme élevé, représentent au moins 50% de la surface totale projetée de la population totale de grains d'halogénure d'argent ; mais on peut obtenir des avantages supplémentaires  
35 en augmentant la proportion des grains tabulaires. Il est



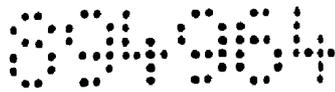


avantageux qu'au moins 70% (et de façon optimale, au moins 90%) de la surface totale projetée soit représenté par des grains d'halogénure d'argent tabulaires répondant aux critères d'épaisseur et de diamètre. Bien que la présence  
5 de faibles quantités de grains non tabulaires soit entièrement compatible avec la plupart des applications photographiques, on peut augmenter la proportion de grains tabulaires pour obtenir les avantages complets des grains tabulaires. On peut séparer mécaniquement les grains d'halogénure d'argent  
10 tabulaires de plus grande taille des grains plus petits qui ne sont pas tabulaires dans une population mélangée de grains, en utilisant des moyens de séparation classiques, par exemple une centrifugeuse ou un hydrocyclone. Une séparation par hydrocyclone est illustrée au brevet des Etats-Unis d'Amérique  
15 3 326 641.

b. Sensibilisation

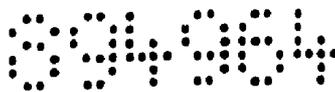
Les émulsions d'halogénures d'argent à grains tabulaires d'indice de forme élevé, selon la présente invention, sont sensibilisées chimiquement. Elles peuvent être sensibilisées  
20 chimiquement avec de la gélatine active, comme cela est indiqué par T.H. James, The Theory of the Photographic Process 4ème Ed., Macmillan, 1977, pp. 67-76 ; on peut aussi effectuer la sensibilisation chimique avec des sensibilisateurs au soufre, au sélénium, au tellure, à l'or, au platine, au  
25 palladium, à l'iridium, à l'osmium, au rhodium, au rhénium, ou au phosphore ou avec des combinaisons de ces différents sensibilisateurs et un pAg compris par exemple entre 5 et 10 et un pH compris entre 5 et 8, et à une température comprise entre 30°C et 80°C, suivant les indications données dans  
30 Research Disclosure, Vol. 120 - Avril 1974 - § 12008, Research Disclosure, Vol. 134 - Juin 1975 - § 13452, aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 1 623 499, 1 673 522, 2 399 083, 2 642 361, 3 297 447, 3 297 446 ; au brevet anglais 1 315 755 ; aux brevets des Etats-Unis d'Amérique  
35 3 772 031, 3 761 267, 3 857 711, 3 565 633, 3 901 714 et





3 904 415 et au brevet anglais 1 396 696 ; la sensibilisation chimique est éventuellement réalisée en présence de thiocyanates, comme cela est décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique 2 642 361, en présence de composés contenant du soufre tels que ceux décrits aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 2 521 926, 3 021 215 et 4 054 457. Les émulsions peuvent être sensibilisées chimiquement en présence de modificateurs de sensibilisation chimique, c'est-à-dire de composés connus pour leur aptitude à supprimer le voile et à augmenter la rapidité dans ces conditions ; de tels composés sont par exemple des azaindènes, des azapyridazines, des azapyrimides, des sels de benzothiazolium et des sensibilisateurs ayant un ou plusieurs noyaux hétérocycliques. Des exemples de modificateurs sont donnés dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique 2 131 038, 3 411 914, 3 554 757, 3 565 631, 3 901 714 ainsi qu'au brevet canadien 778 723 et par Duffin dans Photographic Emulsion Chemistry, Focal Press (1966), New York, pp. 138-143. En plus des différentes sensibilisations chimiques définies ci-dessus, ou à titre d'alternative à ces sensibilisations, les émulsions peuvent être en outre sensibilisées par réduction, par exemple avec de l'hydrogène, comme cela est décrit aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 3 891 446 et 3 984 249, ou encore en les soumettant à des conditions réunissant un bas pAg, par exemple inférieur à 5 et/ou un pH élevé, par exemple supérieur à 8 ou au moyen de différents agents réducteurs tels que le chlorure stanneux, le dioxyde de thiourée, les polyamines et les amines boranes, comme cela est décrit aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 2 983 609, 2 518 698, 2 739 060, 2 743 182, 2 743 183, 3 026 203, 3 361 564, ainsi que dans Research Disclosure, Vol. 136 août 1975, § 13654. On peut réaliser une sensibilisation chimique en surface ou une sensibilisation chimique dans une zone située immédiatement sous la surface, comme cela est décrit aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 3 917 485 et 3 966 476.

7



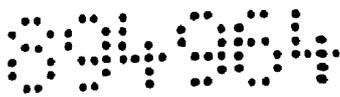
Outre la sensibilisation chimique, les émulsions à grains tabulaires d'indice de forme élevé de la présente invention sont aussi sensibilisées spectralement. Avec les émulsions à grains tabulaires d'indice de forme élevé selon  
5 l'invention et avec d'autres émulsions également mentionnées dans la présente description, il est prévu d'utiliser des colorants sensibilisateurs spectraux qui présentent une absorption maximum dans le bleu et le minus bleu, c'est-à-dire dans le rouge et dans le vert du spectre visible. En  
10 outre, pour certaines utilisations particulières, on peut utiliser des colorants sensibilisateurs spectraux qui améliorent la réponse spectrale dans la région du spectre située au-delà de la partie visible. On peut par exemple utiliser des sensibilisateurs spectraux absorbant dans la région  
15 infrarouge.

Les émulsions aux halogénures d'argent peuvent être sensibilisées spectralement avec des colorants appartenant à diverses classes, notamment les cyanines, les mérocyanines, les cyanines et les mérocyanines complexes (tri-, tétra-,  
20 ou polynucléaires), des oxonols, des hémioxonols, des colorants styryliques, mérostyryliques et des streptocyanines.

Les colorants sensibilisateurs spectraux du type cyanine comprennent deux noyaux hétérocycliques à caractère basique reliés par une liaison méthinique ; ces noyaux hétérocycliques dérivent par exemple des noyaux quinolinium,  
25 pyridinium, isoquinolinium, 3H-indolium, benz[e]indolium, oxazolium, oxazolinium, thiazolinium, thiazolium, sélénazolium, sélénazolinium, imidazolium, imidazolinium, benzoxazolium, benzothiazolium, benzosélénazolium, benzimidazolium,  
30 naphtoxazolium, naphthothiazolium, naphtosélénazolium, dihydro-naphthothiazolium, pyrylium et imidazopyrazinium.

Les colorants sensibilisateurs spectraux du type mérocyanine comprennent, reliés par une liaison méthinique, un noyau à caractère basique du type de ceux qu'on trouve

7

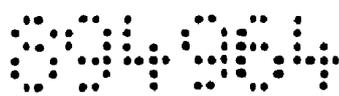


dans la formule des cyanines et un noyau acide dérivé par exemple de l'acide barbiturique, l'acide 2-thiobarbiturique, la rhodanine, l'hydantoiné, la 2-thiohydantoiné, la 4-thiohydantoiné, la 2-pyrazoline-5-one, la 2-isoxazoline-5-one, l'indan-1,3-dione, la cyclohexane-1,3-dione, la 1,3-dioxane-4,6-dione, la pyrazolin-3,5-dione, la pentane-2,4-dione, l'alkylsulfonyl acétonitrile, le malononitrile, l'isoquinolin-4-one et la chroman-2,4-dione.

On peut utiliser un ou plusieurs colorants sensibilisateurs spectraux. On connaît des colorants avec des maxima de sensibilisation pour des longueurs d'onde distribuées sur toute l'étendue du spectre visible et fournissant des courbes de sensibilité spectrale de formes très différentes. Le choix et les proportions relatives de colorants dépend de la région du spectre à laquelle on désire sensibiliser les grains et de la forme de courbe de sensibilité spectrale qu'on désire obtenir. Des colorants dont les courbes de sensibilité spectrale se recouvrent partiellement fournissent souvent, lorsqu'on les utilise en combinaison, une courbe telle que la sensibilité, à chaque longueur d'onde dans la zone de recouvrement, correspond approximativement à la somme des sensibilités de chacun des colorants. Ainsi, il est possible d'utiliser des combinaisons de colorants possédant différents maxima, pour obtenir une courbe de sensibilité spectrale présentant un maximum situé entre les maxima de sensibilisation de chacun des colorants.

Certaines combinaisons de colorants sensibilisateurs spectraux produisent un effet de sursensibilisation, c'est-à-dire fournissent dans une région du spectre, une sensibilisation spectrale supérieure à celle résultant de l'utilisation d'un des colorants seul à n'importe quelle concentration, ou résultant de l'addition des effets des colorants. La sursensibilisation peut être obtenue avec des combinaisons choisies de colorants sensibilisateurs spectraux et d'autres additifs tels que des stabilisants, des antivoiles, des

7



accélérateurs de développement ou des inhibiteurs, des adjuvants de couchage, des agents d'avivage optique et des antistatiques. Des mécanismes permettant d'expliquer la  
5 l'obtenir, sont décrits par Gilman dans "Review of the Mechanisms of Supersensitization", Photographic Science and Engineering, Vol. 18, 1974, pp. 418-430.

Les colorants sensibilisateurs spectraux peuvent encore exercer d'autres actions sur les émulsions. Ces  
10 colorants peuvent aussi jouer le rôle d'antivoile, de stabilisants, d'accélérateurs de développement ou d'inhibiteurs, d'accepteurs d'halogène ou d'accepteurs d'électrons, comme cela est décrit aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 2 131 038 et 3 930 860.

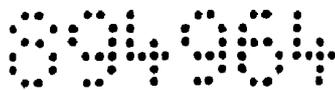
15 Pour la sensibilisation spectrale des grains d'halogénures d'argent non tabulaires ou d'indice de forme faible, on peut utiliser les quantités classiques de colorants. Pour tirer un parti maximum des avantages offerts par la présente invention, il est préférable d'adsorber une quantité optimale  
20 de colorants sensibilisateurs sur la surface des grains tabulaires d'indice de forme élevé. Par quantité optimale, on entend la quantité suffisante pour atteindre au moins 60% de la rapidité photographique maximale qu'il est possible d'atteindre avec ces grains dans les conditions prévues pour  
25 l'exposition. La quantité de colorant à utiliser dépend de la nature du colorant ou de la combinaison de colorants choisis, ou encore de la taille et de l'indice de forme des grains. Il est connu dans la technique photographique qu'on peut obtenir une sensibilisation spectrale optimale avec  
30 des colorants organiques lorsque ces colorants sont utilisés à raison d'une quantité qui permet de réaliser une monocouche sur environ 25% ou davantage de la surface totale disponible du grain d'halogénure d'argent à sensibilité superficielle, comme cela est décrit par exemple par West  
35 dans "The Adsorption of Sensitizing Dyes in Photographic



Emulsions", Journal of Phys. Chem., vol. 56, p. 1065, 1952 ;  
par Spence et al. dans "Desensitization of Sensitizing Dyes",  
Journal of Physical and Colloid Chemistry, vol. 56 n° 6,  
Juin 1948, pp. 1090-1103 ; et par Gilman et al. dans le  
5 brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 979 213. Les quantités et  
les concentrations optimales de colorants peuvent être déter-  
minées par les procédés indiqués par Mees, dans Theory of  
the Photographic Process pp. 1067-1069, déjà cité.

Pour enregistrer l'exposition à la lumière bleue dans  
10 les couches d'émulsion, on se contente en général d'utiliser  
la sensibilité naturelle dans le bleu du bromure ou du bromo-  
iodure d'argent ; mais suivant un aspect spécifique de la  
présente invention, on peut obtenir des avantages appréciables  
en utilisant des sensibilisateurs spectraux, même avec des  
15 sensibilisateurs dont l'absorption principale est située dans  
la région du spectre où ces émulsions possèdent leur sensi-  
bilité naturelle. Par exemple, la présente invention concerne  
particulièrement l'obtention d'avantages spécifiques liés à  
l'utilisation de colorants sensibilisateurs spectraux pour  
20 le bleu. Même quand les émulsions de la présente invention  
sont constituées de grains à indice de forme élevé de bromure  
et de bromiodure d'argent, on peut obtenir des augmentations  
importantes de rapidité en utilisant des colorants sensibili-  
sateurs spectraux pour le bleu. Lorsqu'on prévoit d'exposer  
25 les émulsions de la présente invention dans la région de leur  
sensibilité naturelle, on peut obtenir des gains de sensibi-  
lité en accroissant l'épaisseur des grains tabulaires. Par  
exemple, il est avantageux d'augmenter l'épaisseur des grains  
dans le cas des produits photographiques pour transfert  
30 d'image. Suivant un mode de réalisation préféré de l'invention,  
les émulsions sont constituées de bromure d'argent et de  
bromiodure d'argent sensibilisés pour le bleu, dont les  
grains tabulaires ont une épaisseur inférieure à 0,5  $\mu\text{m}$ ,  
d'un diamètre au moins égal à 0,6  $\mu\text{m}$  et un indice de forme  
35 supérieur à 8:1, de préférence supérieur à 12:1 et ces grains

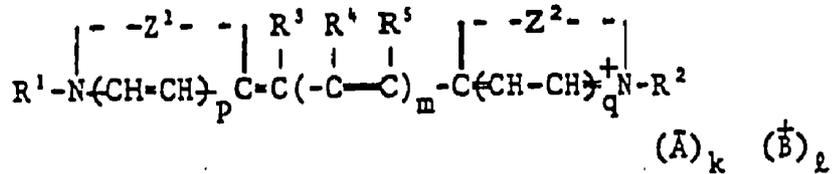




représentent au moins 50% de la surface projetée totale des grains d'halogénures d'argent présents dans l'émulsion ; ce pourcentage est de préférence égal à 70% et, suivant un mode de réalisation optimal, à au moins 90%.

5 Pour sensibiliser spectralement dans le bleu les émulsions de bromure et de bromiodure d'argent à grains tabulaires d'indice de forme élevé, on peut choisir des colorants dans toutes les classes connues de colorants sensibilisateurs spectraux. Les sensibilisateurs spectraux pour le  
10 bleu, qui sont préférés appartiennent à la classe des colorants polyméthiniques tels que les cyanines, les mérocyanines, les hémicyanines, les hémioxonols, les mérostyryles. En général, on peut choisir des sensibilisateurs spectraux pour le  
15 bleu, utiles dans ces classes de colorants en fonction des caractéristiques d'absorption, c'est-à-dire en fonction de la teinte. On a établi toutefois avec les caractéristiques de structure des corrélations qui peuvent servir de guide pour une sélection avantageuse des sensibilisateurs pour le  
20 bleu. En principe, plus courte est la chaîne méthinique, plus courte est la longueur d'onde de la sensibilisation maximale. Les noyaux exercent aussi une influence sur l'absorption. L'addition de cycles accolés au noyau tend à favoriser l'absorption vers les plus grandes longueurs d'ondes. Les substituants peuvent aussi modifier les caractéristiques d'ab-  
25 sorption. Dans les formules qui sont données ci-dessous et à moins que l'on donne d'autres précisions, les groupes alkyle contiennent de 1 à 20 atomes de carbone et de préférence de 1 à 8 atomes de carbone. Les groupes aryle contiennent de 6 à 15 atomes de carbone et sont de préférence des  
30 groupes phényle ou naphtyle.

Les sensibilisateurs spectraux pour le bleu appartenant à la classe des cyanines sont de préférence des cyanines monométhiniques ; toutefois, des cyanines utiles peuvent être choisies parmi celles représentées par la formule I  
35 ci-dessous :



FORMULE 1

où  $Z^1$  et  $Z^2$  peuvent être identiques ou différents et repré-  
 sentent chacun les éléments pour compléter un radical cyclique  
 dérivant de composés hétérocycliques azotés basiques tel  
 que l'oxazoline, l'oxazole, le benzoxazole, les naphtoxazoles,  
 5 (par exemple, le napht/2,1-d/oxazole, le napht/2,3-d/oxazole  
 et le napht/1,2-d/oxazole), la thiazoline, le thiazole, le  
 benzothiazole, les naphtothiazoles (par exemple, le naphto-  
 /2,1-d/thiazole), les thiazoloquinoléines (par exemple, la  
 thiazolo/5,b/quinoléine), la sélénazoline, le sélénazole,  
 10 le benzosélénazole, les naphtosélénazoles (par exemple, le  
 naphto/1,2-d/sélénazole), le 3H-indole (par exemple, le 3,3-  
 diméthyl-3H-indole), les benzindoles (par exemple, le 1,1-  
 diméthylbenz/e/indole), l'imidazoline, l'imidazole, le  
 benzimidazole, les naphtimidazoles (par exemple le napht-  
 15 /2,3-d/imidazole), la pyridine, et la quinoléine ; ces  
 noyaux peuvent porter un ou plusieurs substituants tels que  
 hydroxy, halogéno (par exemple, fluoro, chloro, bromo, et  
 iodo), alkyle ou alkyle substitué (par exemple, méthyle,  
 éthyle, propyle, isopropyle, butyle, octyle, dodécyle,  
 20 octadécyle, 2-hydroxyéthyle, 3-sulfopropyle, carboxyméthyle,  
 2-cyanoéthyle et trifluorométhyle), aryle ou aryle substitué  
 (par exemple, phényle, 1-naphtyle, 2-naphtyle, 4-sulfophényle,  
 3-carboxyphényle et 4-biphényle), aralkyle (par exemple, ben-  
 zyle et phénéthyle), alcoxy (par exemple, méthoxy, éthoxy et  
 25 isopropoxy), aryloxy (par exemple, phénoxy et 1-naphtoxy),



alkylthio (par exemple, méthylthio et éthylthio), arylthio (par exemple, phénylthio, p-tolylthio, 2-naphtylthio), méthylènedioxy, cyano, 2-thiényne, styryle, amino, amino substitué (par exemple, anilino, diméthylamino, diéthyl-  
5 amino et morpholino), acyle tel que carboxy (par exemple, acétyle, benzoyle) et sulfo ;

$R^1$  et  $R^2$  peuvent être identiques ou différents et représentent des groupes alkyle, aryle, alcényle ou aralkyle, avec ou sans substituants (par exemple, carboxyméthyle,  
10 2-hydroxyéthyle, 3-sulfopropyle, 3-sulfobutyle, 4-sulfobutyle, 4-sulfophényle, 2-méthoxyéthyle, 2-sulfatoéthyle, 3-thio-sulfatopropyle, 2-phosphonoéthyle, chlorophényle et bromo-phényle) ;

$R^3$  représente l'hydrogène ;  
15  $R^4$  et  $R^5$  représentent l'hydrogène ou un groupe aryle de 1 à 4 atomes de carbone ;

$p$  et  $q$  sont égaux à 0 ou 1, mais de préférence  $p$  et  $q$  ne sont pas en même temps égaux à 1 ;

$m$  est égal à 0 ou 1, mais quand  $m$  est égal à 1,  $p$  et  $q$   
20 sont tous deux égaux à 0 et au moins  $Z^1$  ou  $Z^2$  représente l'imidazoline, l'oxazoline, la thiazoline ou la sélénazoline ;

A est un groupe anionique ;

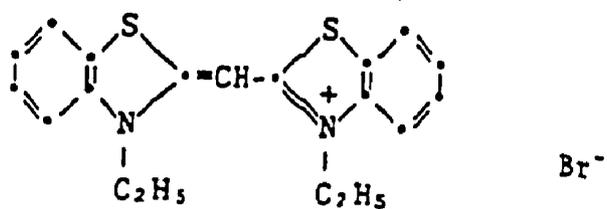
B est un groupe cationique et

$k$  et  $l$  peuvent être égaux à 0 ou 1, selon que les subs-  
25 tituants ioniques sont présents ou non. Il existe, bien entendu d'autres possibilités lorsque  $R^1$  et  $R^3$ ,  $R^2$  et  $R^5$  ou  $R^1$  et  $R^2$  (en particulier quand  $m$ ,  $p$  et  $q$  sont égaux à 0) représentent ensemble les atomes pour compléter un pont alkylène.

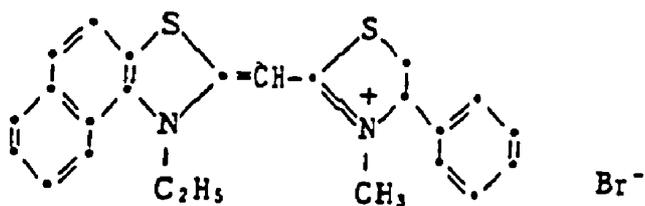
30 Quelques exemples de colorants cyanine sensibilisateurs dans le bleu sont donnés au tableau I.

TABLEAU I

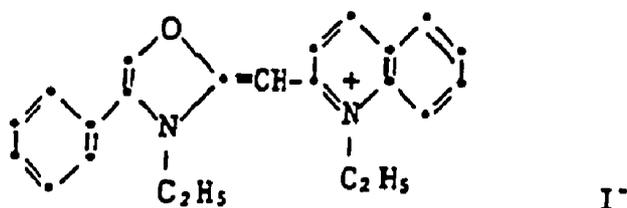
1. Bromure de 3,3'-diéthylthiacyanine



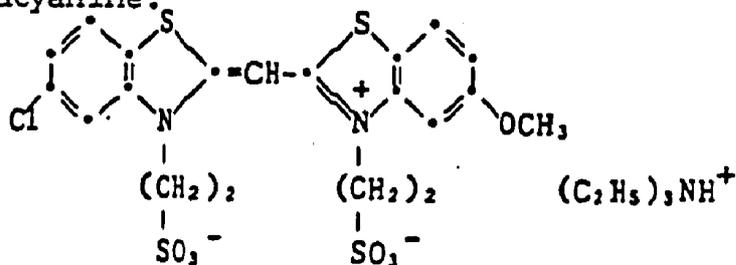
2. Bromure de 3-éthyl-3'-méthyl-4'-phénylnaphto-  
[1,2-d]thiazolothiazolinocyanine



5                      3. Iodure de 1',3-diéthyl-4-phényloxazolo-2'-  
cyanine

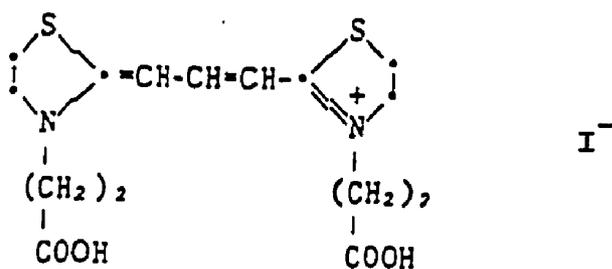


4. Sel de triéthylamine de l'hydroxyde d'anhydro 5-chloro-5'-méthoxy-3,3'-bis-(2-sulfoéthyl)-thiacyanine.

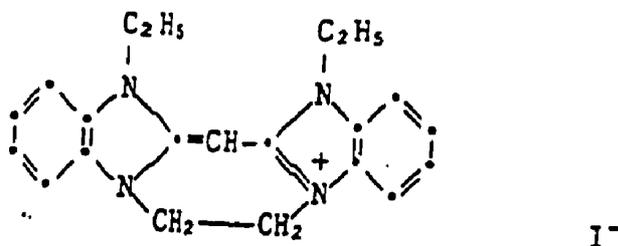


5. Iodure de 3,3'-bis(2-carboxyéthyl) thiazolino-carbocyanine.

5



6. Iodure de 1,1'-diéthyl-3,3'-éthylènebenzimidazolocyanine.







où :

Z représente les mêmes éléments que  $Z^1$  ou  $Z^1$  de la Formule 1 ci-dessus ;

R représente les mêmes groupes que  $R^1$  ou  $R^2$  de la Formule 1 ci-dessus ;

$R^4$  et  $R^5$  représentent l'hydrogène, un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe aryle (par exemple, phényle ou naphthyle) ;

$G^1$  représente un groupe alkyle ou alkyle substitué, un groupe aryle ou aryle substitué, un groupe aralkyle, un groupe alcoxy, un groupe aryloxy, un groupe hydroxy, un groupe amino ou amino substitué ; par exemple, les groupes indiqués pour la formule 1 ;

$G^2$  peut représenter n'importe lequel des groupes identifiés pour  $G^1$  et en outre peut représenter un groupe cyano, alkyle ou arylsulfonyle ou un groupe  $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-G^1$ , ou encore  $G^2$  avec  $G^1$  peut représenter les éléments pour compléter un cycle à caractère acide tels que ceux dérivés de la 2,4-oxazolidindione (par exemple, la 3-éthyl-2,4-oxazolidindione), de la 2,4-thiazolidindione (par exemple, la 3-méthyl-2,4-thiazolidindione), de la 2-thio-2,4-oxazolidindione (par exemple la 3-phényl-2-thio-2,4-oxazolidindione), de la rhodanine, tel que la 3-éthylrhodanine, la 3-phénylrhodanine, la 3-(3-di-méthylaminopropyl)rhodanine et la 3-carboxyméthylrhodanine, de l'hydantoïne (par exemple, la 1,3-diéthylhydantoïne et la 3-éthyl-1-phénylhydantoïne), de la 2-thiohydantoïne (par exemple la 1-éthyl-3-phényl-2-thiohydantoïne, la 3-heptyl-1-phényl-2-thiohydantoïne et la 1,3-diphényl-2-thiohydantoïne), de la 2-pyrazolin-5-one, telle que la 3-méthyl-1-phényl-2-pyrazolin-5-one, la 3-méthyl-1-(4-carboxybutyl)-2-pyrazolin-5-one, et la 3-méthyl-2-(4-sulfophényl)-2-pyrazolin-5-one, de la 2-isoxazolin-5-one (par exemple, la 3-phényl-2-isoxazolin-5-one), de la 3,5-pyrazolidindione (par exemple, la 1,2-diéthyl-3,5-pyrazolidindione et la 1,2-diphényl-3,5-pyrazolidindione), de la 1,3-indandione,

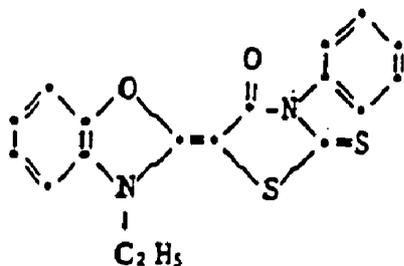


de la 1,3-dioxane-4,6-dione, de la 1,3-cyclohexanedione, de l'acide barbiturique, (par exemple, l'acide 1-éthylbarbiturique et l'acide 1,3-diéthylbarbiturique) et l'acide 2-thio-  
5 barbiturique (par exemple, l'acide 1,3-diéthyl-2-thiobarbiturique et l'acide 1,3-bis(2-méthoxyéthyl)-2-thiobarbiturique);

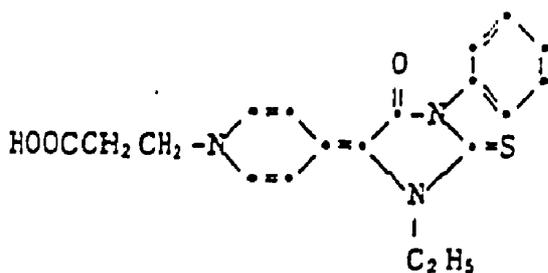
r et n peuvent chacun être égaux à 0 ou 1, mais quand n est égal à 1, en général soit Z ne représente que l'imidazoline, l'oxazoline, la sélénazoline, la thiazoline, l'imidazoline, l'oxazole ou le benzoxazole, soit G<sup>1</sup> et G<sup>2</sup> ne repré-  
10 sentent pas un système cyclique. Quelques exemples de colorants mérocyanines utiles comme sensibilisateurs spectraux dans le bleu sont donnés au Tableau II.

TABLEAU II

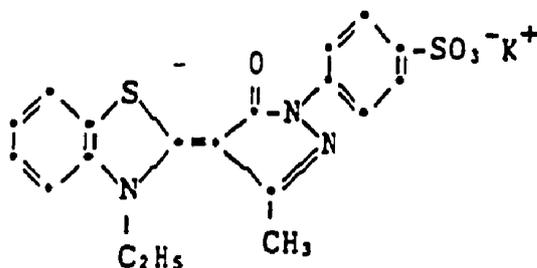
1. 5-(3-éthyl-2-benzoxazolinylidène)-3-phénylrhodanine.



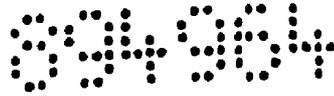
- 5 2. 5-[1-(2-carboxyéthyl)-1,4-dihydro-4-pyridinylidène]-1-éthyl-3-phényl-2-thiohydantoïne



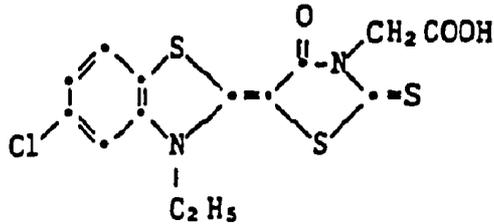
3. Sel de potassium de la 4-(3-éthyl-2-benzothiazolinylidène)-3-méthyl-1-(4-sulfophényl)-2-pyrazolin-5-one.



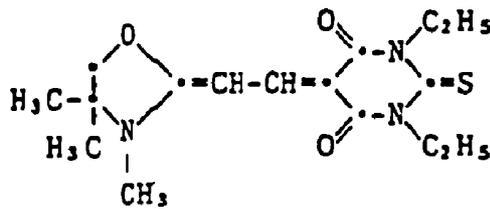
7



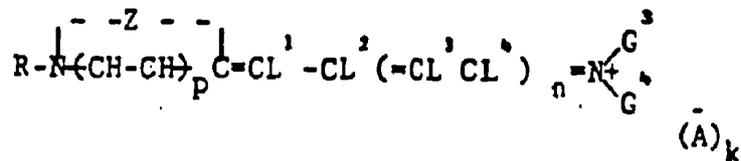
4. 3-carboxyméthyl-5-(5-chloro-3-éthyl-2-benzothiazolinyliidène)rhodanine



5. Acide 1,3-diéthyl-5- $\bar{3}$ ,4,4-triméthylloxazolidin-ylidène)éthylidène $\bar{7}$ -2-thiobarbiturique

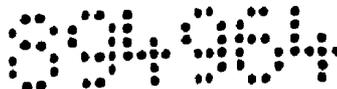


- 5 Des colorants hémicyanine utiles comme sensibilisateurs dans le bleu comprennent ceux représentés par la formule 3.



FORMULE 3





où

Z, R et  $\underline{p}$  représentent les mêmes éléments que dans la formule 2 ;  $G^3$  et  $G^4$  peuvent être identiques ou différents et peuvent représenter alkyle, alkyle substitué, aryle, 5 aryle substitué ou aralkyle comme pour les substituants des cycles dans la formule 1, ou  $G^3$  et  $G^4$  représentent ensemble les atomes pour compléter un système cyclique dérivé d'une amine secondaire cyclique, tel que la pyrrolidine, la 3-pyrroline, la pipéridine, la pipérazine (par exemple, la 10 4-méthyl-pipérazine et la 4-phénylpipérazine), la morpholine, la 1,2,3,4-tétrahydroquinoléine, la décahydroquinoléine, le 3-azabicyclo[3,2,2]nonane, l'indoline, l'azétidine et l'hexahydroazépine ;

Les radicaux  $L^1$  à  $L^4$  représentent l'hydrogène, un 15 groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe aryle, aryle substitué, ou deux des groupes  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$ ,  $L^4$  peuvent représenter les éléments pour compléter un pont alkylène carbocyclique;

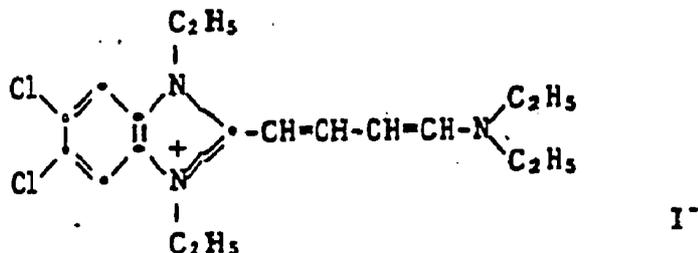
$\underline{n}$  est 0 ou 1 ; et

20 A et  $\underline{k}$  ont la même définition que dans la formule 1.

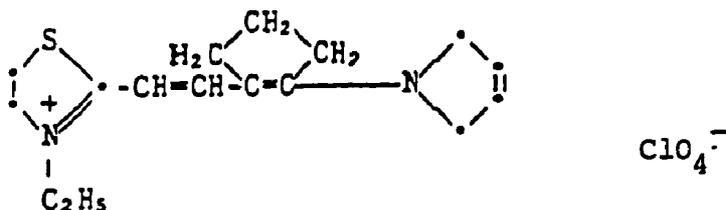
Quelques exemples de colorants hémicyanine utiles comme sensibilisateurs dans le bleu sont donnés au Tableau III.

TABLEAU III

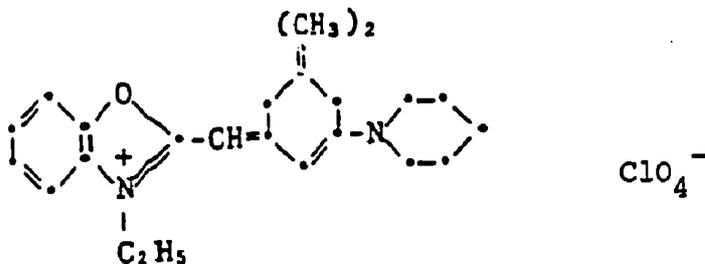
1. Iodure de 5,6-dichloro-2-(4-(diéthylamino)-1,3-butadièn-1-yl)-1,3-diméthylbenzimidazolium.



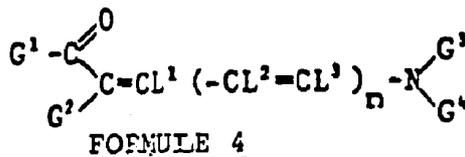
- 5 2. Perchlorate de 2-(2-(3-pyrrolino)-1-cyclopentèn-1-yl)éthylényl-3-éthylthiaéolinium.



3. Perchlorate de 2-(5,5-diméthyl-3-pipéridino-2-cyclohexèn-1-yl)éthylényl-3-éthylbenzazolium.



Des colorants hemioxonols utiles sensibilisateurs dans le bleu comprennent ceux représentés par la formule 4.



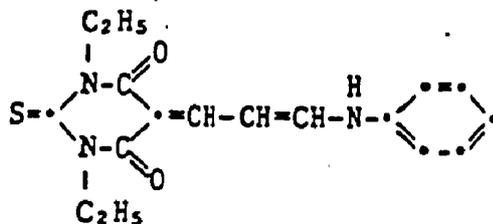
où :

- 5  $G^1$  et  $G^2$  ont la même signification que dans la formule 2 ;  
 $G^3$ ,  $G^4$ ,  $L^1$ ,  $L^2$  et  $L^3$  ont la même signification que dans la formule 3, et  
 $n$  est 0 ou 1.

- 10 Quelques exemples de colorants hémioxonol sensibilisateurs dans le bleu sont donnés au Tableau IV.

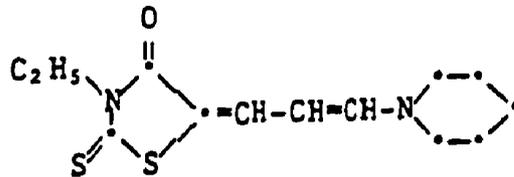
TABLEAU IV

1. Acide 5-(3-anilino-2-propen-1-ylidène)-1,3-diéthyl-2-thiobarbiturique.

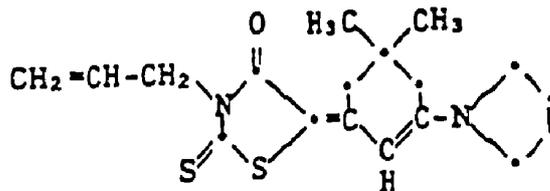




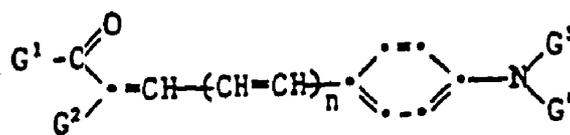
2. 3-éthyl-5-(3-pipéridino-2-propèn-1-ylidène)rhodanine.



3. 3-allyl-5-(5,5-diméthyl-3-(3-pyrrolino)-2-cyclohexèn-1-ylidène)rhodanine.



5 Des colorants mérostyryle ——— sensibilisateurs dans le bleu comprennent ceux représentés par la formule 5.



FORMULE 5

où :

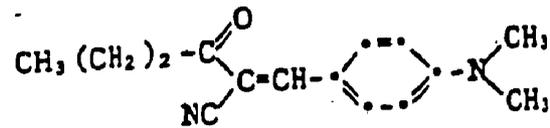
$G^1, G^2, G^3, G^4$  et  $n$  sont tels que définis dans la formule 4.

10 Quelques exemples de colorants mérostyryle sensibilisateurs dans le bleu sont donnés au Tableau V.



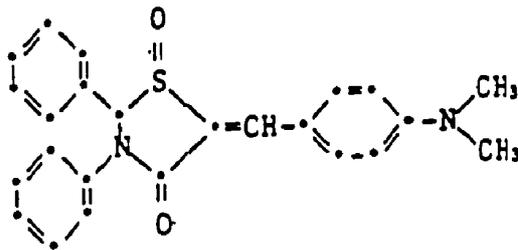
TABLEAU V

1. 1-cyano-1-(4-diméthylaminobenzylidène)-  
2-pentanone.

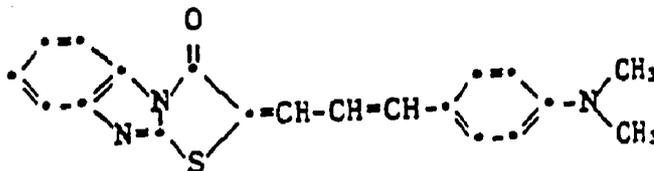


5

2. 5-(4-diméthylaminobenzylidène-2,3-  
diphénylthiazolidin-4-one-1-oxyle.



3. 2-(4-diméthylaminocinnamylidène) thiazolo-  
[3,2-a]benzimidazol-3-one.



7



On peut réaliser la sensibilisation spectrale à toute étape de la préparation de l'émulsion qui a été reconnue utile à cet effet. Habituellement, on réalise la sensibilisation spectrale après la fin de la sensibilisation chimique.

5 Toutefois, on peut réaliser la sensibilisation spectrale, soit en même temps que la sensibilisation chimique, soit entièrement avant la sensibilisation chimique, et même on peut la commencer avant la fin de la précipitation des grains d'halogénures d'argent, selon les indications données

10 aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 3 628 960 et 4 225 666. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique 4 225 666 prévoit de façon spécifique d'introduire le colorant sensibilisateur spectral dans l'émulsion par étapes, de façon à ce qu'une

15 partie de ce colorant soit présent avant la sensibilisation chimique, tandis qu'une autre partie est introduite après la sensibilisation chimique. A la différence de ce qui est indiqué dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique 4 225 666, il est possible selon la présente invention d'ajouter le

20 sensibilisateur spectral après que 80% de l'halogénure d'argent ait été précipité. On peut améliorer la sensibilisation en ajustant le pAg, y compris par des variations cycliques, pendant la sensibilisation chimique et/ou la sensibilisation spectrale. Un exemple précis de réglage du

25 pAg est donné dans Research Disclosure, volume 181, mai 1979 publication 18155.

Les émulsions de bromiodure d'argent à grains tabulaires d'indice de forme élevé, sensibilisées chimiquement et spectralement, présentent une \_\_\_\_\_ relation rapidité/granularité meilleure que celles obtenues jusqu'à présent

30 avec des émulsions classiques de même composition en halogénure d'argent. Il est bien connu que ce sont les émulsions au bromiodure d'argent qui fournissent les meilleures relations rapidité/granularité. C'est pourquoi ces émulsions servent pour les produits destinés à la prise de vue. Les

35 émulsions de bromiodure d'argent à grains tabulaires d'in-

7

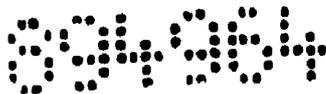


dice de forme élevé, lorsqu'elles sont sensibilisées spectrale-  
ment et chimiquement de façon optimale, présentent en outre  
une relation rapidité/granularité améliorée par rapport aux  
meilleures relations rapidité/granularité obtenues jusqu'à  
5 présent. D'une façon plus générale, lorsqu'on les expose dans  
une région où elles sont sensibilisées spectralement, ces  
émulsions présentent des relations rapidité/granularité amé-  
liorées, par comparaison avec celles d'émulsions classiques  
dont la composition en halogénure est semblable. Ces amélio-  
10 rations de la relation rapidité/granularité sont particulière-  
ment remarquables pour les émulsions de bromure et de bromo-  
iodure d'argent selon l'invention qui sont sensibilisées  
spectralement dans le vert et/ou le rouge et exposées aux  
radiations de cette partie du spectre. Dans la partie du  
15 spectre correspondant à la sensibilité naturelle, (par  
exemple, dans la partie bleue du spectre), on peut aussi en  
utilisant des colorants sensibilisateurs spectraux pour le  
bleu, avec les émulsions selon l'invention, améliorer la  
relation rapidité/granularité, par comparaison avec ce qu'on  
20 obtient avec des émulsions classiques c'est-à-dire à indice  
de forme faible, tabulaires, ou non, et sensibilisées de la  
même façon et constituées de grains dont les volumes indivi-  
duels sont comparables.

Selon un mode de réalisation avantageux, on incorpore  
25 les sensibilisateurs spectraux dans les émulsions de l'inven-  
tion avant la sensibilisation chimique. On a aussi obtenu  
dans certains cas des résultats semblables en introduisant  
d'autres substances adsorbables, telles que des agents modi-  
ficateurs de maturation dans les émulsions avant la sensibi-  
30 lisation chimique.

Indépendamment de l'incorporation préalable de subs-  
tances adsorbables, il est avantageux d'utiliser des thio-  
cyanates pendant la sensibilisation chimique à des concen-  
trations comprises entre environ 0,002 et 2% en mole par  
35 rapport à l'argent, comme cela est décrit au brevet des

7

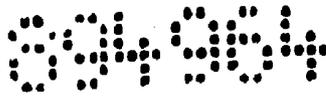


Etats-Unis d'Amérique 2 642 361 déjà cité. On peut utiliser d'autres agents de maturation pendant la sensibilisation chimique.

5 Un troisième moyen qu'on peut utiliser seul ou en combinaison avec un seul ou deux des moyens indiqués ci-dessus, consiste à ajuster la concentration en argent et/ou en halogénure ——— présent immédiatement avant ou pendant la sensibilisation chimique. On peut introduire des sels d'argent solubles, tels que l'acétate d'argent, le trifluoroacétate d'argent et le nitrate d'argent, ainsi  
10 que des sels pouvant précipiter sur la surface des grains, tels que le thiocyanate d'argent, le phosphate d'argent, le carbonate d'argent, etc. On peut introduire des grains d'halogénure d'argent fins (c'est-à-dire du bromure, de  
15 l'iodure et/ou du chlorure d'argent) capables de subir une maturation d'Ostwald sur les surfaces des grains tabulaires. Par exemple, on peut introduire une émulsion Lippmann pendant la sensibilisation chimique. La sensibilisation chimique d'émulsion à grains tabulaires d'indice de forme élevé  
20 sensibilisée spectralement peut s'effectuer sur un ou plusieurs sites distincts des grains tabulaires. On pense que l'adsorption préférentielle des colorants sensibilisateurs spectraux sur les surfaces cristallographiques formant les faces principales des grains tabulaires permet à la sensibilisation chimique de se produire sélectivement sur des  
25 surfaces de ces grains autres que cristallographiques.

Les sensibilisations chimiques avantageuses pour obtenir les meilleures relations rapidité/granularité sont la sensibilisation à l'or et au soufre, la sensibilisation  
30 à l'or et au sélénium, et la sensibilisation à l'or, au soufre et au sélénium. Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, les émulsions de bromure et de bromo-iodure d'argent à grains tabulaires d'indice de forme élevé contiennent un chalcogène, tel que le soufre et/ou le sélénium, qui peut ne pas être décelable, et de l'or qui est  
35

7



décelable. Les émulsions contiennent aussi habituellement des quantités décelables de thiocyanate, bien que la concentration en thiocyanate dans l'émulsion finale puisse être beaucoup réduite par des techniques de lavage connues.

5 Dans les divers modes de réalisation indiqués ci-dessus, la surface des grains tabulaires de bromure ou de bromiodure d'argent peut comprendre un autre sel d'argent tel qu'un thiocyanate d'argent, ou un autre halogénure d'argent différent (par exemple du chlorure d'argent ou du bromure

10 d'argent) bien que cet autre sel d'argent puisse être présent à raison de quantités non décelables.

Bien que ce ne soit pas nécessaire pour obtenir tous leurs avantages, les émulsions définies selon l'invention sont de préférence sensibilisées chimiquement et spectralement de façon optimale, conformément aux pratiques courantes

15 de fabrication. Ceci signifie que leur rapidité représente au moins 60% du maximum du logarithme de la rapidité qu'on peut attendre des grains dans la région spectrale de sensibilisation et dans les conditions prévues d'utilisation et

20 de traitement. Le logarithme de la rapidité est défini comme étant égal à  $100(1 - \log E)$ , où  $E$  est mesuré en lux. seconde à une densité de 0,1 au-dessus du voile. Une fois qu'on a caractérisé les grains d'halogénure d'argent d'un produit, il est possible d'estimer, à partir d'autres analyses faites

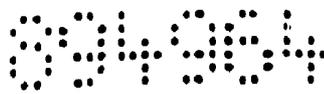
25 sur le produit et de l'évaluation de ses performances, si une couche d'émulsion de ce produit a été sensibilisée chimiquement et spectralement de façon optimale, par comparaison avec d'autres produits commerciaux comparables. Pour obtenir les avantages de netteté présentés par les produits

30 suivant l'invention, il est sans importance que les émulsions aux halogénures d'argent aient été sensibilisées chimiquement ou spectralement de façon efficace ou non efficace.

c. Formation d'images argentiques.

35 Une fois qu'on a produit des émulsions à grains

7



tabulaires d'indice de forme élevé par les procédés de précipitation, qu'on les a lavées et sensibilisées comme il a été décrit ci-dessus, on peut terminer la préparation en incorporant des additifs photographiques classiques, et on peut les utiliser dans des applications photographiques nécessitant la production d'une image d'argent, par exemple la photographie classique en noir et blanc.

Les produits photographiques selon l'invention destinés à former des images d'argent peuvent être tannés suffisamment pour éviter d'avoir à utiliser des tannants supplémentaires pendant le traitement. Ceci permet d'augmenter le pouvoir couvrant, par comparaison avec des produits photographiques tannés et traités de façon semblable, mais contenant des émulsions à grains non tabulaires. En particulier, il est possible de tanner les couches d'émulsion à grains tabulaires d'indice de forme élevé et les autres couches colloïdes hydrophiles d'un produit photographique en noir et blanc suffisamment pour réduire le gonflement des couches à moins de 200%. On détermine le pourcentage de gonflement (a) en faisant incuber le produit photographique à 38°C pendant trois jours à une humidité relative de 50%, (b) en mesurant l'épaisseur de la couche, (c) en immergeant le produit photographique dans l'eau distillée à 21°C pendant 3 minutes et (d) en mesurant le changement d'épaisseur de la couche. Il est notamment préférable de tanner les produits photographiques prévus pour former des images d'argent dans la mesure où l'addition de tannants dans les solutions de traitement n'est pas nécessaire, mais les émulsions utilisées selon la présente invention peuvent être soumises aux tannages de différente force couramment utilisés. Il est en outre spécifiquement prévu d'incorporer les tannants dans les solutions de traitement, comme décrit par exemple dans Research Disclosure vol. 184, août 1979, publication 18431, Paragraphe K, concernant particulièrement le traitement des produits radiographiques.



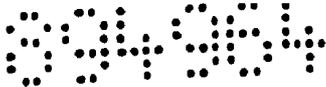
Des tannants incorporés, ou prétannants, habituellement utiles sont décrits dans Research Disclosure, Volume 176, décembre 1978, item 17643, Section X.

On peut prévenir l'instabilité qui augmente la densité minimale dans les couches d'émulsion du type négatif c'est-à-dire le voile, ou qui augmente la densité minimale ou diminue la densité maximale dans les couches d'émulsion positives-directes, en incorporant des agents stabilisants, des antivoiles, des agents inhibant les effets des contraintes mécaniques, des agents stabilisant l'image latente et des additifs semblables dans l'émulsion et les couches adjacentes avant le couchage, comme cela est décrit dans Research Disclosure, volume 176, décembre 1978, item 17643, Section VI. La plupart des antivoiles efficaces dans les émulsions peuvent être aussi utilisés dans les révélateurs, et on peut les classer dans quelques catégories générales, comme cela a été proposé par C.E.K. Mees, dans The Theory of the Photographic Process, 2ème édition, MacMillan, 1954, pages 677 à 680.

Quand on utilise des tannants du type aldéhyde, on peut protéger des couches d'émulsion par des antivoiles classiques.

En plus des sensibilisateurs, des tannants, des antivoiles et des stabilisants, on peut ajouter divers autres additifs photographiques classiques. Le choix des additifs dépend de la nature exacte de l'application photographique et est à la portée du technicien. Divers additifs utiles sont décrits dans Research Disclosure, volume 176, décembre 1978, publication 17643. On peut introduire des agents d'avivage optique, tels que décrits dans la publication 17643 au paragraphe V. On peut utiliser dans les couches d'émulsion ou dans les couches distinctes des produits photographiques selon l'invention, des substances absorbantes et diffusantes, décrites au paragraphe VIII. On peut ajouter des adjuvants de couchage décrits au para-

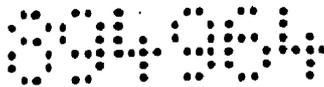
7



graphe XI, et des plastifiants et des lubrifiants décrits  
au paragraphe XII. On peut ajouter des couches antistatiques  
décrites au paragraphe XIII. Des procédés d'introduction des  
additifs sont décrits au paragraphe XIV. On peut incorporer  
5 des agents de matage décrits au paragraphe XVI. On peut, si  
on le souhaite, incorporer des développateurs et des modifi-  
cateurs de développement décrits aux paragraphes XX et XXI.  
Quand les produits photographiques selon l'invention doivent  
servir pour des applications en radiographie, l'émulsion  
10 et les autres couches du produit radiographique peuvent  
prendre toutes les formes décrites dans Research Disclosure  
publication 18431, citée ci-dessus. Des couches d'émulsion  
décrites ici ainsi que les autres couches d'émulsion clas-  
sique aux halogénures d'argent, des intercouches, des sur-  
15 couches et des substratum, si le produit selon l'invention en  
contient, peuvent être appliquées et séchées comme cela est  
décrit dans Research Disclosure, Volume 176, décembre 1978,  
publication 17643, paragraphe XV.

Selon une pratique courante dans la technique, il est  
20 prévu de mélanger les émulsions à grains tabulaires d'indice  
de forme élevé de la présente invention soit avec une autre  
telle que celles décrites ci-dessus, soit avec une émulsion  
classique, pour obtenir des caractéristiques spécifiques.  
Par exemple, il est connu de mélanger des émulsions pour  
25 ajuster la courbe caractéristique d'un produit photographique  
dans un but déterminé. On peut utiliser le mélange pour aug-  
menter ou diminuer les densités maximales obtenues par expo-  
sition et traitement, pour diminuer ou augmenter la densité  
minimale, et pour ajuster la forme de la courbe caractéris-  
30 tique entre le pied et l'épaule. On peut mélanger les émul-  
sions utilisées selon l'invention avec des émulsions clas-  
siques aux halogénures d'argent telles que celles décrites  
dans Research Disclosure volume 176, décembre 1979, publica-  
tion 17643, paragraphe I, particulièrement à l'alinéa F du  
35 paragraphe I.



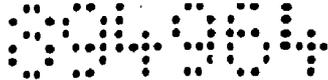


Quand on mélange une émulsion au chlorure d'argent à grains relativement fins avec les émulsions de la présente invention, ou qu'on introduit cette émulsion au chlorure d'argent dans une couche adjacente, on obtient une augmentation supplémentaire de contraste et/ou de sensibilité, c'est-à-dire qu'on améliore la relation rapidité/granularité de l'émulsion, comme cela est décrit aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 3 140 179 et 3 152 907.

Dans la forme la plus simple, les produits photographiques selon l'invention sont formés d'une seule couche d'émulsion contenant une émulsion d'halogénures d'argent à grains plats d'indice de forme élevé et un support photographique. Bien entendu, ils peuvent comprendre plus d'une couche d'émulsion aux halogénures d'argent ainsi qu'une surcouche, un substratum et des intercouches. Au lieu de mélanger les émulsions comme on l'a indiqué plus haut, on peut en général obtenir le même résultat en appliquant les émulsions à mélanger sous forme de couches distinctes. L'application de couches distinctes pour obtenir la latitude d'exposition est bien connue dans la technique et a été décrite par Zelikman et Levi, "Making and Coating Photographic Emulsions", Focal Press, 1964, pages 234 à 238 et au brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 662 228 et au brevet britannique 923 045. Il est en outre bien connu qu'on peut augmenter la rapidité photographique quand on applique dans des couches distinctes des émulsions rapides et des émulsions lentes, au lieu de les mélanger. Habituellement, on applique la couche d'émulsion rapide plus près de la source de radiation d'exposition que la couche d'émulsion lente. On peut étendre ce moyen à au moins trois couches d'émulsion superposées. De tels arrangements de couches sont prévus dans la réalisation des produits selon l'invention.

On peut appliquer les couches des produits photographiques sur divers supports. Les supports photographiques typiques comprennent les films polymères, la fibre de bois,



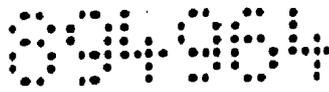


par exemple du papier, des plaques et des feuilles métalliques, des supports de verre et de céramique, munis d'un ou plusieurs substratums pour améliorer les propriétés adhésives, antistatiques, dimensionnelles, abrasives, antihalo, 5 les caractéristiques de dureté et de friction, et/ou les autres propriétés superficielles du support. Ces supports sont bien connus dans la technique. Voir par exemple Research Disclosure volume 176, décembre 1978, publication 17643, Section XVII.

10 On applique en général la ou les couches d'émulsion sous forme de couches continues sur des supports ayant des surfaces principales planes opposées, mais ce n'est pas toujours le cas. On peut appliquer les couches d'émulsion sous forme de segments de couches latéralement espacées sur 15 la surface d'un support plat. Quand la ou les couches d'émulsion sont segmentées, on utilise de préférence un support microcellulaire. De tels supports sont décrits à la demande de brevet PCT WO80/O1614 publiée le 7 août 1980 et au brevet belge correspondant 881 513 ainsi qu'au brevet des 20 Etats-Unis d'Aémrique 4 307 165. La largeur des microcellules peut être comprise entre 1 et 200  $\mu\text{m}$  et la profondeur atteindre 1000  $\mu\text{m}$ . Il est en général avantageux que les microcellules aient au moins 4  $\mu\text{m}$  de largeur et moins de 200  $\mu\text{m}$  de profondeur, les dimensions optimales étant comprises 25 entre 10 et 100  $\mu\text{m}$  en largeur et en profondeur, pour des applications ordinaires de photographie en noir et blanc, particulièrement quand l'image photographique doit être agrandie.

30 On peut exposer photographiquement les produits photographiques selon l'invention de toute manière habituelle. Voir en particulier Research Disclosure publication 17643, citée ci-dessus, paragraphe XVIII. La présente invention est particulièrement avantageuse quand l'exposition photographique est réalisée avec un rayonnement électromagnétique appartenant à la région du spectre dans laquelle 35



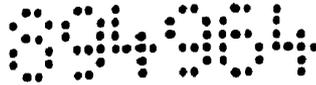


les sensibilisateurs spectraux inclus présentent des maxima d'absorption. Quand les produits photographiques sont prévus pour enregistrer des expositions bleue , verte , rouge ou infrarouge , des sensibilisateurs spectraux absorbant dans 5 les parties bleue , verte , rouge ou infrarouge du spectre sont présents. Pour la formation d'images en noir et blanc, il est avantageux que les produits photographiques soient sensibilisés orthochromatiquement ou panchromatiquement, pour étendre la sensibilité dans tout le spectre visible. L'énergie 10 rayonnante utilisée pour l'exposition peut être non cohérente ou cohérente, c'est-à-dire en phase, par exemple produite par des lasers. Dans les limites de réponse utile déterminées par des techniques sensitométriques classiques, on peut utiliser des expositions photographiques dans des conditions 15 de température et/ou de pression ambiante, élevée, ou réduite, des expositions de faible ou de forte intensité, des expositions continues ou intermittentes, des durées d'exposition allant de l'ordre de la minute jusqu'à des durées relativement courtes de l'ordre de la milliseconde ou de la micro- 20 seconde, des expositions par solarisation, comme cela est décrit par T.H. James, The Theory of the Photographic Process, 4ème édition, MacMillan, 1977, Chapitres 4, 6, 17, 18 et 23.

Après l'exposition, on peut traiter de façon classique l'halogénure d'argent photosensible contenu dans les produits 25 photographiques pour former une image visible, en mettant en contact cet halogénure d'argent avec un milieu alcalin aqueux en présence d'un développeur contenu dans le milieu ou dans le produit.

Une fois l'image d'argent formée dans le produit photo- 30 graphique, il est de pratique courante de fixer l'halogénure d'argent non développé. Les émulsions à grains tabulaires d'indice de forme élevé de l'invention sont particulièrement avantageuses en ce qu'elles permettent de réaliser le fixage plus rapidement, ce qui permet d'obtenir des durées de trai- 35 tement plus courtes.

7



d. Formation d'images de colorant

Les produits photographiques et les techniques décrites ci-dessus pour produire des images d'argent peuvent être facilement adaptés à la production d'images en couleurs, par l'utilisation de colorants. Le moyen probablement le plus simple pour obtenir une image en couleurs projetable est d'incorporer un colorant classique dans le support d'un produit photographique, et de former une image d'argent comme il a été décrit ci-dessus. Dans les zones où se forme l'image d'argent, le produit ne peut plus transmettre la lumière, et dans les zones restantes, la lumière est transmise avec une couleur correspondant à la couleur du support. On peut facilement former une image colorée de cette façon. On peut aussi obtenir les mêmes résultats en utilisant conjointement avec un produit contenant un support transparent, une couche ou un produit distinct contenant un filtre coloré.

On peut former des images de colorant dans les produits photographiques aux halogénures d'argent par destruction ou formation sélective de colorant. On peut utiliser des révélateurs contenant des formateurs d'image de colorant tels que les coupleurs décrits dans Research Disclosure, volume 176, décembre 1978, publication 17643, section XIX, paragraphe D. Le révélateur contient un développeur chromogène (par exemple une amine primaire aromatique) qui est capable sous sa forme oxydée de réagir avec le coupleur pour former le colorant.

On peut aussi, d'une manière classique, incorporer les coupleurs formateurs de colorant dans les produits photographiques. On peut les incorporer en diverses quantités pour obtenir différents résultats photographiques. Par exemple, on peut limiter la concentration en coupleur par rapport au titre en argent à des valeurs inférieures à celles normalement utilisées dans des couches d'émulsion de sensibilité intermédiaire ou de sensibilité élevée.

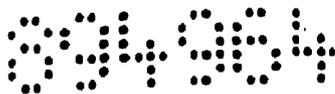


On choisit en général des coupleurs formateurs de colorant non diffusibles incolores et capables de former des couleurs soustractives primaires, c'est-à-dire du jaune, du magenta et du bleu-vert. On peut utiliser des coupleurs formateurs de colorant ayant des vitesses de réaction différentes dans des couches distinctes ou dans une seule couche, pour obtenir les résultats souhaités dans des applications photographiques spécifiques.

Les coupleurs formateurs de colorant peuvent libérer au moment du couplage des groupes à effets photographiques, tels que des inhibiteurs ou des accélérateurs de développement, des accélérateurs de blanchiment, des développeurs, des solvants des halogénures d'argent, des agents modificateurs de tonalité, des tannants, des agents voilants, des antivoiles, des coupleurs concurrents, des sensibilisateurs chimiques ou spectraux et des désensibilisateurs. Les coupleurs libérant un inhibiteur de développement (DIR) sont bien connus dans la technique. On connaît aussi des coupleurs formateurs de colorant et des composés ne formant pas de colorant qui, par couplage, libèrent divers groupes à effet photographique. On peut aussi utiliser des composés DIR qui ne forment pas de colorant par réaction avec les développeurs chromogènes oxydés. On peut aussi utiliser des composés DIR qui se coupent par oxydation. On a utilisé des émulsions aux halogénures d'argent relativement insensibles à la lumière, telles que les émulsions Lipmann, comme intercouches, et surcouches, pour empêcher ou régler la migration des groupes inhibiteurs de développement.

Dans les produits photographiques, on peut incorporer des coupleurs chromogènes colorés tels que ceux utilisés pour former des masques intégraux pour des images en couleurs négatives, et/ou des coupleurs concurrents. Les produits photographiques peuvent en outre contenir des stabilisants classiques pour l'image de colorant. Tout ce qui vient d'être indiqué est décrit dans Research Disclosure, volume 176,





décembre 1978, publication 17643, Section VII.

On peut former ou renforcer des images de colorant par des procédés qui consistent à associer à un agent réducteur formateur d'image en couleurs, un agent oxydant sous la forme d'un complexe — d'un métal de transition et/ou un peroxyde.

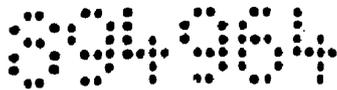
On peut produire des images en couleurs dans les produits photographiques selon l'invention par destruction sélective de colorants ou de précurseurs de colorant, par exemple par des procédés de blanchiment de colorants à l'argent.

Pour former des images en couleurs dans des produits photographiques aux halogénures d'argent, on élimine habituellement l'argent développé par blanchiment. On peut améliorer le blanchiment par incorporation d'un accélérateur de blanchiment ou d'un précurseur d'accélérateur de blanchiment dans la solution de traitement ou dans une couche du produit. Dans certains cas, la quantité d'argent formé par développement est faible par rapport à la quantité de colorant produit, particulièrement dans les procédés comprenant un renforcement de l'image de colorant, tels que décrits ci-dessus, et on peut supprimer le blanchiment de l'argent sans effet visuel important. Dans d'autres applications, on garde l'image d'argent et on produit une image de colorant pour augmenter ou compléter la densité fournie par l'image d'argent. Quand on souhaite améliorer l'image d'argent par un colorant, on préfère habituellement former un colorant neutre ou une association de colorants qui ensemble produisent une image neutre.

#### 30 e. Développement partiel des grains

Il est connu que certains photo-détecteurs ont, pour la détection des quanta d'énergie, une efficacité supérieure à celle des produits aux halogénures d'argent. L'étude des propriétés fondamentales des halogénures d'argent montre que cela est dû en grande partie au caractère binaire du

7



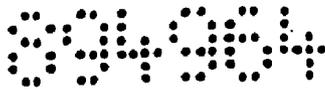
fonctionnement des grains d'halogénures d'argent plutôt qu'à une faible sensibilité aux quanta. On trouve des commentaires à ce sujet dans "Multilevel Grains and the Ideal Photographic Detector" par Shaw, Photographic Sc. & Engineer. 5 Vol. 16, N° 3, Mai/Juin 1972, pages 192-200.

Le fonctionnement des grains d'halogénures d'argent est qualifié de binaire (ou "tout ou rien"), parce que, une fois un centre d'image latente formé sur un grain, ce grain devient entièrement développable. En général, le 10 développement est indépendant de la quantité de lumière reçue par le grain, au-dessus d'un seuil qui correspond à la quantité nécessaire à la formation de l'image latente. Le grain d'halogénure d'argent produit exactement le même résultat, qu'il ait absorbé de nombreux photons et que 15 plusieurs centres d'image latente aient été formés, ou qu'il ait absorbé seulement le nombre minimum de photons et qu'un seul centre d'image latente ait été formé.

Lors de l'exposition à la lumière, des centres d'image latente sont formés dans et sur les grains à indice 20 de forme élevé selon l'invention. Certains grains peuvent avoir seulement un centre d'image latente, d'autres en ont beaucoup et d'autres n'en ont aucun.

Toutefois, le nombre de centres d'image latente formés est fonction de la quantité de lumière reçue au moment de 25 l'exposition. Les grains tabulaires ont un diamètre important et leur relation rapidité/granularité peut être élevée, particulièrement dans le cas du bromoiodure d'argent sensibilisé chimiquement et spectralement de façon optimale ; dans ces conditions, la rapidité de ces grains tabulaires 30 peut être relativement élevée. Etant donné que le nombre de centres d'image latente présents dans ou sur chaque grain est directement fonction de la quantité de lumière reçue lors de l'exposition, les conditions sont réunies pour une grande efficacité de détection des quanta.

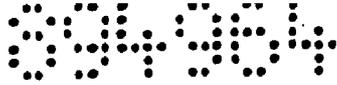
7



Selon un mode préféré, chaque centre d'image latente est développé de façon à accroître sa taille sans développer complètement les grains d'halogénures d'argent. Ceci peut être réalisé en interrompant le développement des halogénures d'argent, nettement avant la limite habituelle pour un développement optimal dans une application ordinaire. Une autre technique consiste à utiliser un coupleur DIR et un développeur chromogène. L'inhibiteur libéré lors du couplage peut servir à empêcher le développement complet des halogénures d'argent. La manière préférée de mettre en oeuvre cette technique est d'utiliser un développeur auto-inhibiteur. Un tel développeur déclenche le développement des halogénures d'argent, mais arrête de lui-même le développement avant que les grains n'aient été complètement développés. Les révélateurs préférés sont des révélateurs auto-inhibiteurs contenant des para-phénylène diamines, tels que ceux décrits par Neuberger et al dans "Anomalous Concentration Effect : An inverse Relationship Between the Rate of Development and Developer Concentration of Some p-Phenylenediamines", Photographic Science and Engineering, Vol. 19, N° 6, Nov.-Dec. 1975, pp. 327-332. En interrompant le développement ou en développant en présence de coupleurs DIR, on peut empêcher complètement le développement des grains dont la période d'induction au développement est plus longue que celle des grains développables adjacents. Toutefois, le révélateur auto-inhibiteur présente l'avantage que le développement d'un grain d'halogénure d'argent est empêché seulement après que le développement de ce grain ait commencé.

Le renforcement du développement des centres d'image latente conduit à la formation de centres d'argent métallique. La dimension et le nombre de ces centres métalliques sont proportionnels au degré d'exposition de chaque grain. Dans la mesure où les révélateurs auto-inhibiteurs préférés contiennent des développeurs chromogènes, le développeur oxydé qui se forme peut réagir avec un coupleur forma-

7



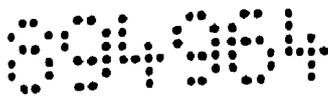
teur de colorant pour donner une image de colorant. Cependant, seule une partie limitée de l'halogénure d'argent est développée et la quantité de colorant ainsi formée est donc limitée également. Pour remédier à cette limitation, sans  
5 affecter la proportionalité entre la densité de colorant et le degré d'exposition, on peut utiliser une réaction d'oxydo-réduction catalysée par l'argent fonctionnant avec un peroxyde ou un complexe d'un métal de transition, et un réducteur chromogène, par exemple un développeur chromo-  
10 gène, comme cela est décrit dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique 3 748 138, 3 826 652, 3862 842, 3 989 526, 3 765 891, 3 674 490, 3 822129, 3 834 907, 3 902 905, 3 847 905, 3 847 619, 3 904 413 et dans Research Disclosure vol. 116, item 11160 et vol. 148, items 14836, 14846 et  
15 14847. Selon les indications fournies dans ces publications, là où les grains d'halogénures d'argent forment des centres d'image latente superficiels, les centres peuvent eux-mêmes fournir suffisamment d'argent pour catalyser une réaction de renforcement de l'image de colorant. Par conséquent, le  
20 renforcement de l'image latente par développement n'est pas essentiel, bien qu'il constitue une variante préférée.

Selon le mode de réalisation préféré, tout l'argent visible restant dans le produit photographique après y avoir formé l'image de colorant est éliminé par blanchiment, de la  
25 façon usuelle.

L'image photographique obtenue est une image de colorant dont la densité de colorant ponctuelle est proportionnelle à la quantité de lumière reçue lors de l'exposition. Par suite, l'efficacité de détection des quanta du produit  
30 photographique est élevée. On peut facilement obtenir des rapidités photographiques élevées, bien que les réactions d'oxydation décrites plus haut puissent contribuer à augmenter la granularité.

La granularité peut être diminuée en utilisant un  
35 support micro-cellulaire comme celui décrit à la demande PCT

7

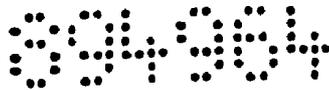


WO 80/01614, déjà citée. La sensation de granularité est donnée non seulement par la taille des particules de colorant individuelles constituant l'image, mais aussi par le caractère aléatoire de leurs dispositions. En appliquant l'émulsion sous forme d'un réseau de microcellules formées sur le support, et en étalant le colorant formé dans chaque micro-cellule de façon à le répartir uniformément, on réduit la sensation de granularité.

Bien qu'on ait évoqué la question du développement partiel des grains par référence à la formation d'images de colorants, ce qui a été indiqué s'applique aussi à la formation des images argentiques. En développant pour former une image argentique visible, la granularité peut être diminuée en arrêtant le développement avant que les grains contenant les sites d'image latente aient été complètement développés. Etant donné qu'un plus grand nombre de centres d'argent métallique peut être produit par développement partiel des grains que par développement complet, la sensation de granularité pour une densité donnée est diminuée. De même, une diminution de granularité peut aussi être obtenue en formant des images de colorant avec des coupleurs incorporés dont la concentration est limitée de façon à être inférieure à la valeur habituelle qui est basée sur la réaction stoechiométrique avec les halogénures d'argent. Bien que les titres en argent dans le produit photographique doivent être initialement plus forts pour permettre le développement partiel des grains et l'obtention de densités maximales comparables à celles résultant d'un développement complet, l'halogénure d'argent qui n'est pas développé peut être éliminé par fixage et récupéré ; la consommation d'argent n'est donc pas augmentée.

Avec la technique du développement argentique partiel et en utilisant des produits photographiques à support micro-cellulaire, il est possible de diminuer la granularité de l'image argentique de la façon décrite ci-dessus pour les

7

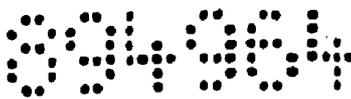


images de colorant. Par exemple, si une émulsion d'halogénure d'argent selon l'invention sert à garnir le réseau de micro-cellules d'un support et est ensuite exposée et développée partiellement, on produit des centres d'argent métallique, en proportion des quanta de radiations reçus lors de l'exposition et des sites d'image latente formés. Le pouvoir couvrant des centres d'argent métallique est faible par comparaison avec ce qu'on obtiendrait par développement complet, mais on peut augmenter ce pouvoir couvrant en fixant l'halogénure d'argent qui n'a pas été développé, en rehalogénant l'argent formé dans les microcellules et en réalisant ensuite le développement physique de cet argent sur une couche uniforme de germes de développement physique contenue dans les micro-cellules. Puisque l'argent obtenu par développement physique sur des germes fins peut fournir une densité beaucoup plus forte que l'argent obtenu par développement chimique, une densité maximum beaucoup plus élevée est facilement obtenue. De plus, l'argent formé par développement physique fournit une densité uniforme dans chaque micro-cellule. Ceci permet de diminuer la granularité, car la disposition aléatoire de l'argent est remplacée par la disposition régulière du réseau de micro-cellules.

f. La sensibilité en fonction de la région du spectre

Lorsque les émulsions à grains tabulaires selon l'invention sont sensibilisées de façon optimale conformément aux indications données ci-dessus dans une région déterminée du spectre, et que la sensibilité de l'émulsion dans cette région du spectre est comparée à sa sensibilité dans une région où l'émulsion est supposée posséder une sensibilité naturelle en raison de sa composition en halogénure, on a observé une plus grande différence de sensibilité que celles généralement observées avec les émulsions classiques. Dans la photographie en couleurs, la mauvaise séparation des sensibilités du bromure et du bromiodure d'argent dans le bleu le vert ou le rouge constitue depuis longtemps un inconvénient.

7

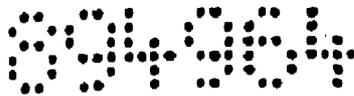


Les avantages résultant des différences de sensibilité spectrale que présentent les émulsions de bromure ou de bromoiodure d'argent selon l'invention sont illustrés dans le cas des produits pour la photographie en couleurs. Les différences de sensibilité spectrale accrues que présentent les émulsions selon l'invention ne sont pas limitées au cas du bromoiodure ou du bromure d'argent ou aux émulsions pour la photographie en couleurs. On peut aussi observer ces différences dans le cas des produits à une seule couche d'émulsion. En outre, on peut obtenir ces avantages dans le cas d'applications diverses réalisées avec des émulsions présentant toute composition en halogénures reconnue utile en photographie. Par exemple, le chlorure et le chlorobromure d'argent sont connus pour posséder une sensibilité naturelle dans le bleu, suffisamment faible pour leur permettre d'enregistrer le vert et le rouge dans les produits pour la photographie en couleurs, sans la protection contre la lumière bleue, mais , dans d'autres applications, il y a avantage à augmenter la différence de sensibilité entre les différentes régions du spectre. En particulier, si une émulsion de chlorure d'argent à grains tabulaires d'indice de forme élevé est sensibilisée à l'infrarouge, et exposée dans la région de sensibilité spectrale, elle peut ensuite être traitée à la lumière avec moins d'augmentation de la densité minimum par suite de la faible sensibilité des émulsions selon l'invention dans les régions du spectre où il n'y a pas eu sensibilisation spectrale.

#### g. Photographie en couleurs

La présente invention peut servir à obtenir des images en couleurs. D'une façon générale, tout produit pour la photographie en couleurs de type classique contenant au moins une couche d'émulsion d'halogénures d'argent, peut être amélioré simplement en ajoutant à cette couche d'émulsion (ou en la remplaçant par), une couche d'émulsion à grains tabulaires d'indice de forme élevé, conformément à la présente

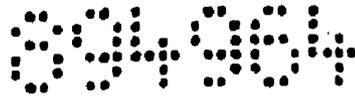
7



invention. La présente invention trouve ainsi application dans la photographie en couleurs, indifféremment par synthèse trichrome additive ou soustractive.

En ce qui concerne la formation d'image en couleurs par synthèse additive, une application de l'invention consiste à utiliser les réseaux de filtres élémentaires, bleu, vert et rouge en combinaison avec un produit photographique conforme à la présente invention et capable de fournir une image argentique. A travers ce réseau de filtres primaires additifs, on expose photographiquement un produit photographique comprenant une couche sensibilisée de façon panchromatique et constituée d'une émulsion selon la présente invention, c'est-à-dire à grains tabulaires d'indice de forme élevé. Après le traitement et le développement d'une image argentique, l'examen de cette image argentique à travers le réseau de filtres permet d'observer une image en couleurs. La meilleure façon d'exploiter ces images est de les examiner par projection. Ainsi, à la fois le produit photographique et le réseau de filtres ont le même support transparent en commun.

En appliquant l'invention au produit pour la photographie en couleurs par synthèse soustractive de colorants, on peut obtenir d'autres avantages particuliers. Ce type de produit photographique comprend un support et en général un ensemble de trois couches superposées d'émulsions aux halogénures d'argent pour enregistrer séparément le bleu, le vert et le rouge, en fournissant des images de colorant respectivement jaune, magenta et bleu-vert. La présente invention s'applique à tout produit photographique de ce type et concerne donc tout produit photographique de ce type comprenant au moins une couche d'émulsion à grains d'halogénures d'argent tabulaires d'indice de forme élevé. Toutefois, on obtient des avantages supplémentaires lorsqu'on utilise des émulsions à grains tabulaires d'indice de forme élevé constituées de bromure et de bromiodure



d'argent. Par suite, la description qui suit concerne plus particulièrement certains modes de réalisation dans lesquels on utilise des émulsions de bromure et de bromiodure d'argent, mais si on le désire, on pourra utiliser à la place des halogénures d'argent à indice de forme élevé de toute composition. Sauf quand on l'indiquera expressément, les produits pour la photographie en couleurs présentent les caractéristiques des produits photographiques décrits précédemment.

10 Suivant un mode de réalisation préféré, une émulsion de bromure ou de bromiodure d'argent à grains tabulaires d'indice de forme élevé, sensibilisée pour le minus bleu, conforme aux indications données ci-dessus, forme au moins l'une des couches destinées à enregistrer la lumière verte ou la lumière rouge dans un ensemble de trois couches d'émulsion servant à enregistrer le bleu, le vert et le rouge d'un produit pour la photographie en couleurs ; en outre, cette émulsion à grains tabulaires est disposée pour recevoir, pendant l'exposition du produit photographique à une lumière neutre à 5500°K, de la lumière bleue en plus de la lumière que l'émulsion est destinée à enregistrer. La relation entre la lumière bleue et la lumière du minus bleu que la couche reçoit, peut être exprimée sous forme du facteur  $\Delta \log E$ , où :

$$\Delta \log E = \log E_R - \log E_B$$

25  $\log E_T$  représentant le logarithme de l'exposition à la lumière verte ou la lumière rouge selon ce que l'émulsion à grains tabulaires enregistre et

$\log E_B$  représentant le log de l'exposition à la lumière bleue que ces grains tabulaires reçoivent également. (Dans chaque cas, E est exprimé en lx.s à moins qu'on ne donne d'autres indications).

En pratique, selon la présente invention, une valeur de  $\Delta \log E$  inférieure à 0,7, et même inférieure à 0,3, permet encore d'obtenir une reproduction acceptable d'un sujet poly-



chrome. Ceci constitue un fait surprenant si l'on considère la proportion élevée de grains de l'émulsion selon l'invention qui possèdent <sup>un</sup> diamètre supérieur à  $0,7 \mu\text{m}$ . Avec une émulsion d'halogénures d'argent comparable, mais non tabulaire  
5 ou constituée de grains dont l'indice de forme est inférieur, le rendu des couleurs est perturbé d'une façon plus importante et est inacceptable en général. Il est connu dans la technique que les aberrations dans le rendu des couleurs provenant des émulsions sensibilisées dans le vert et dans le rouge peuvent  
10 être diminuée en utilisant des grains de diamètre moyen inférieur. Toutefois, ces résultats sont obtenus au prix d'une limitation des rapidités photographiques maximales qu'on peut ainsi obtenir. Avec les émulsions de la présente invention, on peut non seulement obtenir une séparation avantageuse des  
15 rapidités dans le bleu et dans le minus bleu, mais en outre, on peut conserver cet avantage sans aucune limitation en ce qui concerne les rapidités maximales qu'on peut obtenir dans le minus bleu.

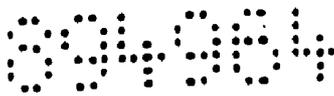
Suivant un mode spécifique et préféré de réalisation,  
20 un produit selon l'invention comprend une série de trois émulsions enregistrant le bleu, le vert et le rouge dont au moins celles enregistrant le minus bleu sont des émulsions de bromure ou de bromiodure d'argent conformes à la présente invention. La couche d'émulsion enregistrant le bleu de cette  
25 série de trois émulsions peut aussi avantageusement être une émulsion à grains tabulaires d'indice de forme élevé selon la présente invention. Selon un mode de réalisation préféré, les grains tabulaires présents dans chacune des couches d'émulsion de cette série de trois éléments possèdent une  
30 épaisseur inférieure à  $0,3 \mu\text{m}$ , un diamètre moyen au moins égal à  $1,0 \mu\text{m}$  et de préférence au moins égal à  $2,0 \mu\text{m}$ . Suivant encore une forme préférée de la présente invention, les produits pour la photographie en couleurs présentent un indice de sensibilité ISO au moins égal à 180.





Les produits pour la photographie en couleurs selon la présente invention n'ont pas besoin de couche filtrante jaune disposée entre la source d'exposition et les couches d'émulsion sensibles au vert et/ou au rouge pour protéger ces couches de l'exposition à la lumière bleue. Toutefois, une telle couche filtre jaune peut être présente et dans ce cas, sa densité peut être réduite à une valeur inférieure à celle de tout autre couche filtrante jaune qu'on a pu utiliser jusqu'à présent pour protéger les couches d'émulsion sensibles au vert et au rouge dans les produits photographiques destinés à être exposés à la lumière du jour. Suivant un mode de réalisation préféré, il n'y a pas de couches d'émulsions enregistrant le bleu entre les couches d'émulsion enregistrant le vert et/ou le rouge et la source de radiations servant à l'exposition. C'est pourquoi, le produit photographique ne contient en pratique pas de substances absorbant le bleu entre les couches d'émulsion sensible au vert et sensible au rouge et la radiation incidente de l'exposition.

Bien qu'il soit nécessaire qu'une seule des couches d'émulsion de bromure ou de bromiodure d'argent enregistrant le vert ou le rouge soit constituée de grains tabulaires d'indice de forme élevé, le produit pour la photographie en couleurs contient au moins trois émulsions distinctes pour enregistrer le bleu, le vert et le rouge respectivement. Les autres émulsions, c'est-à-dire les émulsions autres que celles constituées de grains à indice de forme élevé, peuvent être des émulsions classiques de forme quelconque. Différents types d'émulsions classiques sont décrits dans Research Disclosure, publication 17643 cité ci-dessus, § I. Suivant un mode de réalisation préféré de la présente invention, toutes les couches d'émulsion contiennent des grains de bromure ou de bromiodure d'argent. En particulier, au moins une couche d'émulsion enregistrant le vert et au moins une couche d'émulsion enregistrant le



rouge sont constituée de grains tabulaires à indice de forme élevé, conformément à la présente invention. Si le produit comprend plus d'une couche d'émulsion pour enregistrer le vert et/ou le rouge, le mode de réalisation préféré  
5 consiste à ce qu'au moins la couche d'émulsion la plus rapide contienne les grains ——— tabulaires d'indice de forme élevé, conformément aux indications ci-dessus. Bien entendu, toutes les couches d'émulsion enregistrant le bleu, le vert et le rouge d'un produit photographique peuvent d'une  
10 façon avantageuse être constituées de grains tabulaires tels que ceux décrits ci-dessus, bien que cela ne soit pas nécessaire pour la mise en oeuvre de la présente invention.

La présente invention s'applique parfaitement aux produits pour la photographie en couleurs tels que décrits ci-  
15 dessus dans lesquels la rapidité et le contraste des couches d'émulsion enregistrant le bleu, le vert et le rouge peuvent être très variables. Etant donné que les couches d'émulsion de bromure ou de bromiodure d'argent à grains tabulaires d'indice de forme élevé, sensibilisées spectralement dans le  
20 vert ou le rouge, présentent une rapidité dans le bleu relativement faible, il est possible de disposer ces couches d'émulsion enregistrant le vert et/ou le rouge à n'importe quelle place dans un produit pour la photographie en couleurs, sans tenir compte des couches d'émulsion restantes et sans prendre  
25 les précautions classiques pour empêcher l'exposition de ces couches d'émulsion à la lumière bleue.

La présente invention s'applique en particulier aux produits pour la photographie en couleurs destinés à la reproduction des couleurs par exposition à la lumière du  
30 jour. Des produits photographiques de ce type sont caractérisés en ce qu'ils fournissent des enregistrements des expositions bleue, verte et rouge dont les contrastes sont à peu près harmonisés et dont les rapidités présentent des variations limitées lorsqu'on les expose à une source de  
35 5500°K (lumière du jour). L'expression "contraste à peu près





harmonisé" signifie que le contraste des enregistrements bleu, vert et rouge diffèrent de moins de 20% et de préférence de moins de 10% par rapport à la valeur du contraste de l'enregistrement dans le bleu. Les variations limitées de rapidité des enregistrements dans le bleu, le vert et le rouge peuvent être exprimées sous forme d'une variation  $\Delta \log E$  qui est inférieure à  $0,3 \log E$ . La variation de rapidité est la plus grande des différences entre la rapidité des enregistrements vert ou rouge et la rapidité de l'enregistrement bleu.

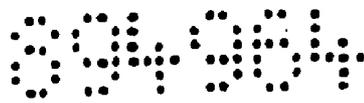
On peut déterminer les mesures de contraste et de logarithme de rapidité nécessaires pour l'établissement de ces relations dans un produit photographique selon l'invention, en exposant ce produit photographique à une température de couleur de  $5500^\circ\text{K}$  à travers une échelle de densité spectralement non sélective (densité neutre), par exemple un objet témoin en carbone, puis en traitant le produit photographique de préférence dans les conditions ——— correspondant à celles de l'usage auquel on le destine. On mesure les densités dans le bleu, le vert et le rouge, par transmission de la lumière bleue à une longueur d'onde de  $435,8 \text{ nm}$ , de la lumière verte à une longueur d'onde de  $546,1 \text{ nm}$  et de la lumière rouge à une longueur d'onde de  $643,8 \text{ nm}$ , comme cela est décrit dans la norme américaine PH2.1-1952 publiée par American National Standards Institute (ANSI), 1430 Broadway, New York, N.Y. 10018 ; on obtient ainsi les courbes caractéristiques dans le bleu, le vert et le rouge du produit photographique. Si le produit photographique a un support réflecteur plutôt qu'un support transparent, on effectue à la place des mesures de densité par réflexion. A partir des courbes caractéristiques bleu, verte et rouge, on peut déterminer par des procédés bien connus la rapidité et le contraste. Les techniques particulières de mesures de la rapidité et du contraste ne présentent aucun intérêt spécifique à partir du moment où chacun des enregis-



trements bleu, vert et rouge fait l'objet de mesures identiques afin de permettre des comparaisons. De nombreuses techniques de mesures sensitométriques normalisées pour les produits photographiques en couleurs destinées à différentes applications ont été publiées par ANSI. Ce sont par exemple les normes American Standard PH2.21-1979, PH2.47-1979 et PH2.27-1979.

Les produits pour la photographie en couleurs selon la présente invention permettent la reproduction des couleurs lorsqu'on les expose à la lumière du jour et ils fournissent des avantages particuliers par rapport aux produits classiques présentant ces caractéristiques. Dans les produits photographiques selon l'invention, la rapidité dans le bleu des couches d'émulsion de bromure ou de bromiodure d'argent tabulaires et sensibilisées spectralement dans le vert et le rouge, est limitée et on peut utiliser cette rapidité limitée pour séparer la rapidité dans le bleu de la couche d'émulsion enregistrant le bleu et la rapidité dans le bleu des couches d'émulsion enregistrant le minus bleu. En fonction de l'application considérée, l'utilisation de grains tabulaires dans les couches d'émulsion enregistrant le vert et le rouge peut par elle-même fournir une séparation suffisante des réponses dans le bleu des couches d'émulsion enregistrant le bleu et le minus bleu.

Pour certaines applications, il peut-être souhaitable d'augmenter encore la séparation entre la rapidité dans le bleu des couches enregistrant le bleu et des couches enregistrant le minus bleu ; pour cela, on a recours aux techniques de séparation classiques qui viennent ainsi s'ajouter aux possibilités de séparation obtenues en utilisant les grains tabulaires à indice de forme élevé selon la présente invention. Par exemple, dans un produit photographique, on peut disposer la couche d'émulsion enregistrant le vert la plus rapide dans la position la plus proche par rapport à la source de radiation et la couche d'émulsion enregistrant le bleu qui est la plus rapide dans la position



la plus éloignée par rapport à la source d'exposition ; dans ce cas, la séparation des rapidités dans le bleu des émulsions enregistrant le bleu et le vert, bien qu'étant égale à  $1,0 \log E$  lorsque ces émulsions sont appliquées en couches séparées et exposées séparément, peut être effectivement diminuée par l'arrangement des couches ; en effet, la couche d'émulsion enregistrant le vert reçoit toute la lumière bleue durant l'exposition, mais cette couche enregistrant le vert et les autres couches qui sont au-dessus peuvent absorber ou réfléchir une partie de la lumière bleue avant qu'elle n'atteigne la couche d'émulsion enregistrant le bleu. Dans un tel cas, augmenter la proportion d'iodure dans la couche d'émulsion enregistrant le bleu peut aider à augmenter la séparation des rapidités dans le bleu des couches enregistrant le bleu et le minus bleu qui est déjà obtenue en utilisant les grains tabulaires. Quand on dispose une couche d'émulsion enregistrant le bleu dans une position plus proche de la source de radiation servant à l'exposition que la couche d'émulsion enregistrant le minus bleu, on peut utiliser une couche filtre jaune de densité limitée entre les couches d'émulsion enregistrant le bleu et le minus bleu afin d'augmenter la séparation entre le bleu et le minus bleu. Toutefois, il n'est jamais nécessaire d'utiliser l'une quelconque de ces techniques classiques de séparation des rapidités de <sup>la</sup> façon qu'elles sont utilisées dans la technique antérieure pour obtenir un écart de  $1 \log E$  ou quelque chose d'approchant pour la séparation de la rapidité dans le bleu. Toutefois, ceci reste possible si l'on désire une séparation exceptionnelle des rapidités dans le bleu et dans le minus bleu, pour une application déterminée.

Ainsi, la présente invention permet d'atteindre les objectifs qui, dans la photographie en couleurs, conditionnent la reproduction exacte des couleurs dans des conditions d'éclairage équilibrées, tout en permettant un choix plus large dans la réalisation du produit photographique, par

7

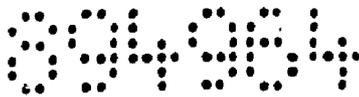


rapport aux possibilités antérieures.

Les produits pour la photographie en couleurs sont souvent décrits de façon à mettre en évidence les différents éléments de couches formateurs de couleurs qui les  
5 composent. Le plus souvent, ces produits contiennent trois de ces éléments superposés contenant chacun au moins une couche d'émulsion aux halogénures d'argent capable d'enregistrer une exposition correspondant à un tiers distinct du spectre et de produire en même temps l'image de colorant  
10 soustractive primaire complémentaire. De cette façon, les éléments enregistrant le bleu, le vert et le rouge fournissent respectivement des images de colorant jaune, magenta et cyan. Il n'est pas nécessaire que les substances formatrices de colorant d'image soient dans les éléments forma-  
15 teurs de colorant ; elles peuvent être fournies entièrement à partir des solutions de traitement. Lorsque les substances formatrices de colorants sont incorporées aux produits photographiques, elles peuvent être disposées dans une couche d'émulsion ou dans une couche destinée à recueillir un dé-  
20 veloppateur oxydé ou un agent de transfert d'électrons oxydé en provenance d'une couche d'émulsion adjacente du même élément formateur de colorant.

De façon à empêcher la migration de développeurs oxydés ou d'agents de transfert d'électron oxydés entre  
25 deux éléments formateurs de colorant et d'éviter ainsi l'altération des couleurs qui en résulte, une pratique courante consiste à utiliser des substances qui réagissent avec ces produits d'oxydation. De telles substances peuvent être incorporées aux couches d'émulsion elles-mêmes, selon  
30 les indications du brevet des Etats-Unis d'Amérique 2 937 086, et/ou dans des intercouches entre chaque élément formateur de colorant, selon les indications du brevet des Etats-Unis d'Amérique 2 336 327.

Chaque élément formateur de couleur peut ne contenir  
35 qu'une seule couche, mais le plus souvent il en contient



2, 3 ou davantage, présentant différentes rapidités photographiques. Lorsque l'ordre des couches ne permet pas de disposer cet ensemble de couches d'émulsion de rapidités différentes dans un seul élément, il est courant de réaliser  
5 un produit photographique avec plusieurs (ordinairement 2 ou 3) éléments enregistrant le bleu, le vert et/ou le rouge.

Selon la présente invention, au moins une couche d'émulsion enregistrant le vert ou le rouge contenant des grains tabulaires de bromure ou de bromiodure d'argent conformes à l'invention, est disposée dans le produit photographique de façon à recevoir une proportion plus forte de lumière bleue durant l'exposition. Cette proportion plus forte de lumière bleue qui atteint la couche d'émulsion à grains tabulaires d'indice de forme élevé est la conséquence  
10 d'une absorption plus faible de la lumière bleue par le filtre jaune superposé ou bien résulte simplement de l'élimination de ce filtre jaune. La proportion plus forte de lumière bleue qui atteint la couche d'émulsion tabulaire peut aussi résulter d'une nouvelle disposition de l'élément  
15 formateur de colorant qui se trouve plus près de la source d'exposition. Par exemple, des éléments enregistrant le rouge et le vert et contenant des émulsions à grains tabulaires d'indice de forme élevé enregistrant le vert et le rouge, peuvent être disposés plus près de la source d'exposition  
20 par rapport à l'élément enregistrant le bleu.

Les produits pour la photographie en couleurs selon la présente invention peuvent présenter toute forme compatible avec les conditions définies ci-dessus. N'importe laquelle des six structures présentées dans "Spectral Studies  
30 of the Photographic Process" (tableau 27-a, p. 211), Focal Press, New York, peut être utilisée. En vue de fournir un exemple simple, il est possible pendant la préparation d'un produit classique aux halogénures d'argent pour la photographie en couleurs, de lui ajouter une ou plusieurs couches  
35 d'émulsion à grains tabulaires d'indice de forme élevé.

7



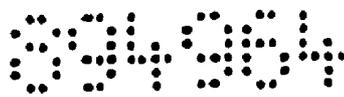
sensibilisées au minus bleu et disposées de façon à recevoir l'exposition avant les autres couches d'émulsion. Toutefois, dans la plupart des cas, on préfère remplacer une ou plusieurs couches d'émulsions classiques enregistrant le minus 5 bleu par des couches correspondantes constituées de grains tabulaires à indice de forme élevé, éventuellement en modifiant l'ordre des couches.

Pour illustrer l'invention, on a représenté ci-dessous un certain nombre de structures préférées.

#### Structure I

Exposition
↓
B
I
TV
I
TR

7



Structure II

Exposition
+
TFB
I
TFV
I
TFR
I
LB
I
LV
I
LR

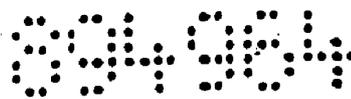
Structure III

Exposition
.
TV
I
TR
I
B

Structure IV

Exposition
+
TFV
I
TFR
I
TLV
I
TLR
I
B





Structure V

Exposition
↓
TEV
I
TFR
I
TFB
I
TLV
I
TLR
I
LB

Structure VI

Exposition
↓
TFR
I
TB
I
TFV
I
TFR
I
LV
I
LR



004054

93

Structure VII

---

Exposition

↓

---

TFR

---

I

---

TFV

---

I

---

TB

---

I

---

TFV

---

I

---

TLV

---

I

---

TFR

---

I

---

TLR

---

Structure VIII

---

Exposition

↓

---

TFR

---

I

---

FB

---

LB

---

I

---

FV

---

LV

---

I

---

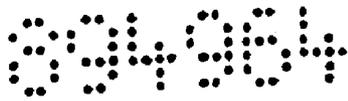
FR

---

LR

---

7



## Structure IX

Exposition
↓
TFR
I
FB
LB
I
FV
I
FR
I
LV
I
LR

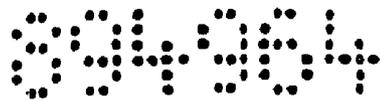
E, V et R désignent respectivement des éléments enregistrant le bleu, le vert et le rouge d'un type classique quelconque.

5 T, en préfixe, signifie que la ou les couches d'émulsion contiennent des grains tabulaires d'indice de forme élevé.

F, en préfixe, signifie que la couche présente une rapidité plus forte que celle d'au moins un autre élément qui, dans la structure enregistre la lumière dans la même  
10 partie du spectre.

L, en préfixe, signifie que la couche d'émulsion est plus lente, c'est-à-dire présente une rapidité plus faible que celle d'au moins un autre élément de la structure enregistrant la lumière dans la même partie du spectre.



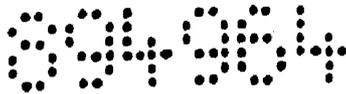


I, désigne une intercouche contenant une substance pour réagir avec les produits d'oxydation, mais pratiquement sans filtre jaune.

5 Chaque élément rapide ou lent peut présenter une rapidité photographique différente de celle d'un autre élément de la structure qui enregistre la lumière dans le même tiers du spectre, par suite de sa disposition dans la structure, de ses propriétés inhérentes ou de l'association de ces deux facteurs.

10 Dans les structures I à IX, on n'a pas représenté la place du support. En général, le support est le plus éloigné par rapport à la source d'exposition, c'est-à-dire que sur les schémas il se trouverait sous les couches d'émulsion. Si le support est incolore et transmet la lumière non dif-  
15 fusée, c'est-à-dire s'il est transparent, il peut être disposé entre la source d'exposition et les couches. D'une façon plus générale, le support peut être disposé entre la la source d'exposition et n'importe quelle couche formatrice de couleur enregistrant une radiation pour laquelle le sup-  
20 port est transparent.

Dans la structure I, on constate qu'il n'y a pas de filtre jaune. Toutefois, conformément à la pratique, dans les produits qui contiennent un filtre jaune, l'élément formateur de couleur enregistrant le bleu est disposé le  
25 plus proche de la source d'exposition. Dans sa forme la plus simple, chaque élément de ce produit est constitué d'une couche unique d'émulsion aux halogénures d'argent. Dans les variantes, chaque élément formateur de couleur peut contenir 2 ou 3 couches différentes d'émulsion aux  
30 halogénures d'argent ou davantage. Dans le cas d'ensembles de 3 couches d'émulsion, on compare les couches qui dans chaque élément ont la rapidité la plus forte, on harmonise de préférence les contrastes et dans ce cas, les rapidités photographiques des couches enregistrant le vert et le  
35 rouge différent de la rapidité de la couche enregistrant



le bleu par un écart inférieur à  $0,3 \log E$ . Quand, dans chaque élément, il y a 2 ou 3 couches d'émulsion de rapidité différente ou davantage, il y a aussi de préférence 2 ou 3 ensembles de trois couches d'émulsion ou davantage dans la structure I dont le contraste est ainsi fixé et dont les rapidités présentent cette relation. L'absence de filtre jaune en dessous de l'élément enregistrant le bleu augmente la rapidité photographique de cet élément.

L'absence de filtre jaune dans les intercouches n'est pas absolument nécessaire dans le cas de la structure I. On peut disposer entre les éléments enregistrant le bleu et le vert un filtre jaune, à raison d'une quantité inférieure à la normale classique, sans s'écarter du cadre de la présente invention. En outre, l'intercouche séparant les éléments enregistrant le vert et le rouge peut de la même façon contenir aussi un filtre jaune à raison d'une quantité pouvant aller jusqu'à celle utilisée de façon classique. Lorsqu'on utilise de telles quantités de filtre jaune, il n'est pas nécessaire de limiter la composition de l'élément enregistrant le rouge aux grains tabulaires de bromure et de bromiodure d'argent, comme on l'a indiqué ci-dessus, mais on peut utiliser n'importe quelle forme de grains classique compatible avec les considérations requises de contraste et de rapidité.

On ne reviendra pas sur les aspects communs des structures II à IX. Les explications qui suivent concernent uniquement les aspects spécifiques à chacune des structures. Dans la structure II, le bleu, le vert et le rouge sont enregistrés chacun par deux éléments distincts au lieu d'incorporer les couches d'émulsion lentes et rapides enregistrant respectivement le bleu, le rouge ou le vert dans de mêmes éléments. Il est seulement nécessaire que les couches d'émulsion des éléments les plus rapides soient constituées de grains tabulaires de bromure d'argent ou de bromiodure d'argent selon l'invention. Les éléments les

7

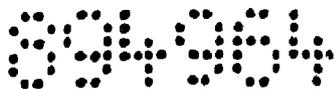


plus lents enregistrant le vert et le rouge, à cause de leur rapidité plus faible, et de la présence de la couche enregistrant le bleu plus rapide qui se trouve au-dessus, bénéficiant d'une protection appropriée contre l'exposition à la lumière bleue, sans qu'il soit nécessaire d'utiliser un filtre jaune. L'utilisation d'émulsions de bromure ou de bromiodure d'argent à grains tabulaires d'indice de forme élevé dans les couches d'émulsion des éléments de faible rapidité enregistrant le vert et le rouge n'est pas exclue. Si l'on place l'élément le plus rapide enregistrant le rouge sur l'élément le plus lent enregistrant le vert, on peut augmenter la rapidité selon les indications du brevet des Etats-Unis d'Amérique 4 184 876 ainsi qu'aux publications de demande allemande 2 704 797, 2 622 923, 2 622 924 et 2 704 826.

La structure III présente avec la structure I les différences suivantes :

L'élément enregistrant le bleu est le plus éloigné de la source d'exposition. Par suite, l'élément enregistrant le vert est le plus proche de la source d'exposition et l'élément enregistrant le rouge est plus proche de la source d'exposition que dans le cas classique. Cette disposition est très avantageuse pour obtenir des images en couleurs de grande netteté et dont la qualité des couleurs est excellente. L'élément enregistrant le vert dont la contribution à l'impression visuelle de l'image en couleurs est la plus importante, se trouvant le plus près de la source d'exposition, il peut fournir une image de grande netteté, puisqu'il ne se trouve aucune couche interposée pour diffuser la lumière. L'élément enregistrant le rouge, qui vient en second pour la contribution à l'impression visuelle d'une image en couleurs, reçoit une lumière qui a traversé seulement l'élément enregistrant le vert et qui par conséquent n'a pas été diffusée par un élément enregistrant le bleu. Bien entendu, l'élément enregistrant le bleu

7



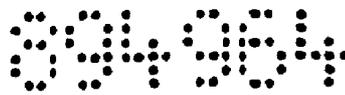
subit, par comparaison avec la structure I, une perte de netteté, mais cet inconvénient n'est pas significatif en regard des avantages résultant de la disposition des éléments enregistrant le vert et le rouge, car la contribution de l'élément enregistrant le bleu à l'impression visuelle de l'image en couleurs est de loin la moins importante.

La structure IV dérive de la structure III ; elle comprend des éléments distincts, rapides et lents pour enregistrer le rouge, constitués d'émulsions à grains tabulaires d'indice de forme élevé.

La structure V diffère de la structure IV par la présence d'un élément supplémentaire enregistrant le bleu, disposé sur les éléments de faible rapidité enregistrant le vert, le rouge et le bleu. L'élément enregistrant le bleu le plus rapide comprend une émulsion de bromure ou de bromiodure d'argent à grains tabulaires d'indice de forme élevé. Dans ce cas, l'élément enregistrant le bleu le plus rapide contribue à absorber la lumière bleue et par suite à atténuer la transmission de la lumière bleue sur les éléments enregistrant le vert et le rouge de rapidité plus faible. Une modification de structure consiste à ne pas utiliser d'émulsion à grains tabulaires d'indice de forme élevé dans les éléments enregistrant le vert et le rouge, de plus faible rapidité.

La structure VI diffère de la structure IV par la présence d'un élément à grains tabulaires enregistrant le bleu, entre les éléments enregistrant le vert et le rouge et la source d'exposition. Ainsi qu'on l'a indiqué ci-dessus, l'élément à grains tabulaires enregistrant le bleu peut être constitué d'une ou plusieurs couches à grains tabulaires enregistrant le bleu et quand il y a ainsi plusieurs couches d'émulsion enregistrant le bleu, leur rapidité peut être différente. Pour contrebalancer les effets de la position moins favorable occupée par l'élément enregistrant le rouge, la structure VI prévoit un deuxième

7



élément rapide enregistrant le rouge qui est disposé entre l'élément à grains tabulaires enregistrant le bleu et la source d'exposition. A cause de sa disposition favorable, ce deuxième élément rapide enregistrant le rouge est plus

5 rapide que le premier élément rapide enregistrant le rouge, ceci dans la mesure où ces deux éléments sont constitués d'émulsions identiques. Bien entendu, ce premier et ce deuxième éléments rapides enregistrant le rouge peuvent être constitués d'émulsions identiques ou différentes dont

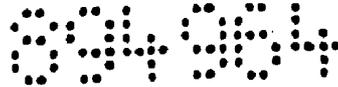
10 les rapidités relatives peuvent être ajustées par les techniques connues. Au lieu d'utiliser deux éléments rapides enregistrant le rouge, on peut remplacer le deuxième élément rapide enregistrant le rouge par un deuxième élément rapide enregistrant le vert.

15 La structure VII est identique à la structure VI, excepté qu'elle prévoit à la fois un deuxième élément rapide enregistrant le rouge et un deuxième élément rapide enregistrant le vert disposé entre la source d'exposition et l'élément à grains tabulaires enregistrant le bleu. Les structures VIII et IX sont du type classique où une intercouche avec un filtre jaune est disposée sous la couche enregistrant le bleu. Toutefois, dans ces structures, on utilise une émulsion d'halogénures d'argent à grains tabulaires d'indice de forme élevé dans les couches d'émulsion les

20 plus proches de la source d'exposition. Ces émulsions à grains tabulaires peuvent être sensibilisées pour enregistrer la lumière rouge ou pour enregistrer la lumière verte, ou peuvent être sensibilisées par paires pour enregistrer respectivement les lumières rouge et verte.

30 Beaucoup d'autres structures intéressantes sont aussi possibles. Les structures I à IX représentées constituent seulement des exemples. Dans chacune de ces structures, la position des éléments enregistrant le vert et le rouge peut être échangée : la position des éléments les plus rapides

35 enregistrant le rouge et le vert peut être échangée dans



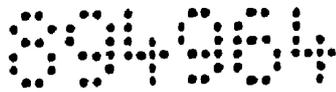
les différentes structures et/ou il peut en être de même pour les éléments les plus lents enregistrant le vert et le rouge.

5 En général, pour la photographie en couleurs, les émulsions sont disposées de façon à former un ensemble de couches superposées contenant des substances formatrices de colorants incorporés, par exemple des coupleurs, mais ceci n'est pas indispensable.

10 Trois constituants chromogènes contenant chacun une émulsion aux halogénures d'argent enregistrant la lumière correspondant à un tiers du spectre et un coupleur formant le colorant soustractif primaire complémentaire, peuvent être disposés ensemble dans une couche unique d'un produit pour la photographie en couleurs. Des exemples de produits  
15 de ce type sont donnés aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 2 698 794 et 2 843 489.

C'est grâce à la séparation relativement importante entre les sensibilités dans le bleu et le minus bleu des éléments enregistrant le vert et le rouge et constitués  
20 d'émulsions de bromure ou de bromiodure d'argent à grains tabulaires, qu'on peut diminuer la quantité de filtre jaune ou même éliminer ces filtres jaunes et/ou — disposer les couches suivant de nouvelles structures. Pour mesurer la réponse relative des éléments enregistrant le vert et  
25 le rouge à la lumière bleue dans un produit pour la photographie en couleurs, une technique consiste à exposer un échantillon d'un tel produit à travers une échelle de densité avec une lumière neutre, c'est-à-dire avec une lumière d'une température de couleur de 5500°K, puis à  
30 traiter l'échantillon. On expose ensuite un deuxième échantillon de la même façon, mais en intercalant un Filtre Wratten 98 qui transmet la lumière seulement entre 400 et 490 nm ; on traite ensuite le produit de la même façon que précédemment. En utilisant les densités par transmission  
35 dans le bleu, le vert et le rouge, déterminées suivant la





norme américaine PH2.1-1952 mentionnée ci-dessus, on peut tracer trois courbes caractéristiques pour chaque échantillon. Les différences  $\Delta$  et  $\Delta'$  entre la rapidité dans le bleu du ou des éléments enregistrant le bleu et les rapidités dans le bleu respectivement du ou des éléments enregistrant le vert et le rouge, peuvent être déterminées à partir des relations suivantes :

$$(A) \Delta = (B_{W98} - V_{W98}) - (B_N - V_N)$$

$$(B) \Delta' = (B_{W98} - R_{W98}) - (B_N - R_N)$$

10 dans lesquelles :

$B_{W98}$  est la rapidité dans le bleu de l'élément enregistrant le bleu exposé à travers un filtre Wratten 98 ;

$V_{W98}$  est la rapidité dans le bleu de l'élément enregistrant le vert, exposé à travers le filtre Wratten 98 ;

15  $R_{W98}$  est la rapidité dans le bleu de l'élément enregistrant le rouge, exposé à travers le filtre Wratten 98 ;

$B_N$  est la rapidité dans le bleu de l'élément enregistrant le bleu, exposé à la lumière neutre ;

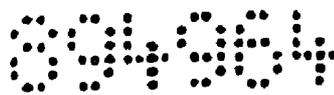
20  $V_N$  est la rapidité dans le vert de l'élément enregistrant le vert exposé à la lumière neutre et ;

$R_N$  est la rapidité dans le rouge de l'élément enregistrant le rouge, exposé à la lumière neutre.

Dans la présente description, on admet que les densités dans le bleu, le vert et le rouge sont dues uniquement aux éléments enregistrant respectivement le bleu, le vert et le rouge, ce qui revient à négliger les absorptions spectrales parasites des colorants jaune, magenta et bleu-vert. De fait, l'importance de ces absorptions parasites est rarement suffisante pour exercer un effet pratique sur les résultats obtenus dans les applications mentionnées.

30 Les éléments enregistrant le bleu des produits pour la photographie en couleurs selon l'invention présentent





en l'absence de tout filtre jaune, une rapidité dans le bleu qui est au moins égale à six fois, de préférence au moins à huit fois, et suivant le mode de réalisation optimal au moins à dix fois, la rapidité dans le bleu des

5 éléments enregistrant le vert et/ou le rouge constitués d'émulsions à grains tabulaires d'indice de forme élevé conformes aux indications ci-dessus. A titre de comparaison, on donne ci-dessous un exemple montrant que, dans un produit classique pour la photographie en couleurs, en

10 l'absence de filtre jaune, la rapidité dans le bleu de l'élément enregistrant le bleu est inférieure à quatre fois ( $0,55 \log E$ ) la rapidité dans le bleu des éléments enregistrant le vert par comparaison avec le facteur 10 ( $0,95 \log E$ ) indiqué ci-dessus pour un produit comparable conforme à

15 l'invention. Cette comparaison illustre l'avantage en ce qui concerne la diminution de rapidité dans le bleu des éléments enregistrant le vert, lorsqu'on utilise des émulsions de bromure ou de bromiodure d'argent constituées de grains tabulaires à indice de forme élevé.

20 On peut mesurer d'une autre façon la séparation entre les sensibilités dans le bleu et dans le minus bleu d'un produit pour la photographie en couleurs selon l'invention. Cette autre mesure consiste à comparer la rapidité dans

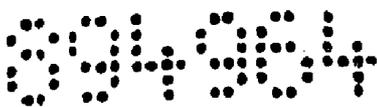
25 le vert d'un élément enregistrant le vert, ou la rapidité dans le rouge d'un élément enregistrant le rouge, avec la rapidité dans le bleu de ces mêmes éléments. Les techniques d'exposition et de traitement décrites ci-dessus sont encore utilisées, avec cette différence qu'au lieu d'une exposition à la lumière neutre, on utilise une exposition au minus bleu

30 en intercalant un filtre Wratten 9 qui transmet la lumière seulement au delà de 490 nm. On détermine ainsi les différences  $\Delta''$  et  $\Delta'''$  :

$$(C)\Delta'' = V_{W9} - V_{W98}$$

$$(D)\Delta''' = R_{W9} - R_{W98}$$





$V_{W98}$  et  $R_{W98}$  ont la signification indiquée ci-dessus.

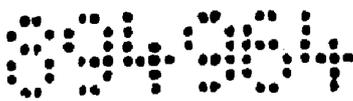
$V_{W9}$  est la rapidité dans le vert de l'élément enregistrant le vert exposé à travers le filtre Wratten 9 et,

5  $R_{W9}$  est la rapidité dans le rouge de l'élément enregistrant le rouge exposé à travers le filtre Wratten 9.

De même que précédemment, l'absorption spectrale parasite produite par les colorants, rarement significative, est négligée.

10 Les éléments enregistrant le rouge et le vert et contenant des émulsions de bromure ou de bromiodure d'argent tabulaires selon les indications ci-dessus, ont des rapidités dans le bleu et dans la région du spectre où elles sont sensibilisées spectralement qui sont au moins dans un rapport 10 ( $1,0 \log E$ ) et de préférence, au moins dans un  
15 rapport 20 ( $1,3 \log E$ ). Ceci exprime la différence entre les rapidités dans le bleu et les rapidités dans le minus bleu. On donne ci-dessous un exemple dans lequel les rapidités sont dans un rapport supérieur à 20 ( $1,35 \log E$ ), alors que dans un produit classique pour la photographie en  
20 couleurs comparable et ne contenant pas de filtre jaune, les rapidités sont dans un rapport inférieur à 10 ( $0,95 \log E$ ).

Si l'on compare les relations A et B et les relations C et D pour un même produit, les résultats ne sont pas  
25 identiques, même si les éléments enregistrant le vert et le rouge sont identiques, sauf en ce qui concerne la longueur d'onde de leur sensibilisation spectrale. En effet, dans la plupart des cas, l'élément enregistrant le rouge reçoit une lumière qui a déjà traversé l'élément enregistrant le vert. Toutefois, si l'on prépare un deuxième produit identique  
30 au premier, mais dans lequel on a échangé la position des éléments enregistrant le vert et le rouge, on constate que l'élément enregistrant le rouge du second produit présente pour les relations B et D des valeurs pratiquement identiques



\_\_\_\_\_ aux valeurs des relations A et C pour les éléments enregistrant le vert du premier produit. En d'autres termes, le choix de la sensibilisation spectrale dans le vert par opposition à la sensibilisation spectrale dans le rouge n'a pas d'effet déterminant sur les valeurs  
5 quantitatives obtenues avec les relations ci-dessus. C'est pourquoi il est d'usage de ne pas distinguer les rapidités dans le vert et dans le rouge lorsqu'on les compare à la rapidité dans le bleu, mais de les désigner d'une façon  
10 générique sous le nom de rapidité dans le minus bleu.

#### h. Diffusion aux grands angles

Les émulsions à grains tabulaires d'indice de forme élevé selon l'invention sont avantageuses, parce que, par rapport aux émulsions non tabulaires ou d'indice de forme  
15 plus faible, elles permettent de diminuer la diffusion de la lumière aux grands angles. Comme on l'a déjà indiqué ci-dessus dans les commentaires relatifs à la figure 2, il est bien connu que la netteté de l'image diminue lorsque s'accroît l'épaisseur d'une ou plusieurs couches d'émul-  
20 sions aux halogénures d'argent. Toutefois, la figure 2 montre aussi que la composante latérale de la diffusion ( $x$  et  $2x$ ) croît directement avec l'accroissement de l'angle  $\theta$ . Tant que l'angle  $\theta$  reste faible, le déplacement latéral résultant de la diffusion reste faible et la netteté de  
25 l'image demeure bonne.

Les avantages caractéristiques qu'on peut obtenir en ce qui concerne la netteté, en utilisant les grains tabulaires d'indice de forme élevé selon l'invention, résultent de la diminution de la diffusion aux grands  
30 angles. On peut donner de ceci une démonstration quantitative. Selon ce qui est représenté à la figure 4, un échantillon d'émulsion 1, conforme à la présente description, est appliqué sur un support transparent 3 à raison de 1,08 g d'argent par mètre carré. De préférence, l'émulsion  
35 et son support sont plongés dans un liquide (non représenté

7

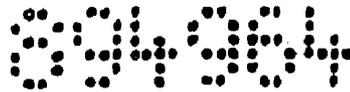


à la figure) ayant un indice de réfraction approprié pour diminuer les effets de la réflexion de Fresnel sur la surface du support et de l'émulsion. La couche d'émulsion est exposée dans une direction perpendiculaire au plan du support au moyen d'une source de lumière 5 collimatée. A partir de la source, la lumière suit un trajet matérialisé par la ligne en pointillé 7, formant un axe optique, qui rencontre l'émulsion au point A. La lumière qui traverse le support et l'émulsion peut être détectée à une distance constante de l'émulsion sur une surface de détection hémisphérique 9. En un point B qui se trouve à l'intersection de la prolongation du chemin optique et de la surface de détection, on détecte un maximum d'intensité lumineuse.

On choisit arbitrairement un point C sur la surface de détection. La ligne en pointillé reliant A et C forme un angle  $\phi$  avec la couche de l'émulsion. En déplaçant le point C sur la surface de détection, on peut faire varier l'angle  $\phi$  de 0 à 90°. En mesurant l'intensité de lumière diffusée en fonction de  $\phi$ , il est possible, à cause de la symétrie de la diffusion de lumière autour de l'axe optique 7, de déterminer la distribution de lumière cumulative en fonction de  $\phi$ . En ce qui concerne cette distribution, on peut consulter DePalma and Gasper, "Determining the Optical Properties of Photographic Emulsions by the Monte Carlo Method", Photographic Science and Engineering, Vol. 16, N°3, Mai-Juin 1971, pp. 181-191.

Après avoir déterminé la distribution de lumière cumulative en fonction de  $\phi$  pour des valeurs de 0 à 90° dans le cas de l'émulsion 1 selon l'invention, on reprend le même procédé dans le cas d'une émulsion classique constituée de grains dont le volume moyen est le même et appliquée avec le même titre en argent sur une autre partie du support 3. On compare les distributions de lumière cumulative en fonction de  $\phi$ , dans le cas des deux émulsions pour des valeurs de  $\phi$  allant jusqu'à 70° et dans certains

7



cas jusqu'à  $80^\circ$  et davantage ; cette comparaison montre que la quantité de lumière diffusée est plus faible avec les émulsions selon l'invention. Dans la figure 4, l'angle  $\theta$  est complémentaire de l'angle  $\phi$ . La diffusion est donc  
5 évaluée par référence à l'angle  $\theta$ . Ainsi, les émulsions à grains tabulaires d'indice de forme élevé selon l'invention, présentent une moins grande diffusion aux grands angles. Etant donné que la diffusion aux grands angles contribue notablement à diminuer la netteté de l'image, les  
10 émulsions selon l'invention permettent dans chaque cas d'augmenter cette netteté.

Dans la présente description, le terme "angle de captage" désigne la valeur de l'angle  $\theta$  pour laquelle la moitié de la lumière qui atteint la surface de détection  
15 est contenue dans une surface sous-tendue par un cône formé par la rotation de la ligne AC autour de l'axe polaire de l'angle  $\theta$  alors que l'autre moitié de la lumière qui atteint la surface de détection se trouve dans la partie restante de la surface.

20 Les considérations de caractère théorique qui suivent à propos de la diminution de la diffusion aux grands angles, ne peuvent limiter la présente invention.

On suppose que les faces principales d'un cristal plat, d'indice de forme élevé, ainsi que l'orientation des  
25 grains dans la couche sont responsables des améliorations de netteté. On a observé que les grains tabulaires présents dans les couches d'émulsion aux halogénures d'argent sont approximativement alignés parallèlement avec la surface plane du support sur lequel la couche est appliquée. Ainsi, la  
30 lumière, dont la direction est perpendiculaire au produit photographique, présente une incidence également perpendiculaire à l'une des faces principales des cristaux. La faible épaisseur des grains tabulaires, de même que leur orientation dans la couche, permet aux émulsions selon  
35 l'invention d'être appliquées en couches plus minces que

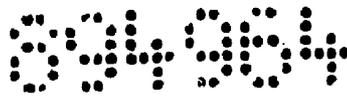


les émulsions classiques, ce qui contribue aussi à améliorer la netteté. Toutefois, les couches d'émulsion d'un produit selon l'invention voient leur netteté améliorée, même quand leur épaisseur est comparable à celle des couches d'émulsion classiques.

Selon un mode de réalisation spécifique de l'invention qui est aussi préféré, les couches d'émulsion sont constituées de grains tabulaires d'indice de forme élevé dont le diamètre moyen minimum est au moins de  $1,0 \mu\text{m}$  et mieux encore de  $2 \mu\text{m}$ . En augmentant le diamètre moyen des grains, on peut obtenir à la fois une meilleure rapidité et une meilleure netteté. Bien que les diamètres moyens de grains maximum puissent varier selon la granularité tolérable dans une application déterminée, les diamètres moyens maximum des grains à indice de forme élevé des émulsions selon l'invention sont dans tous les cas inférieurs à  $30 \mu\text{m}$ , de préférence inférieurs à  $15 \mu\text{m}$  et selon un mode de réalisation avantageux, ne sont pas supérieurs à  $10 \mu\text{m}$ .

En plus des avantages relatifs à la netteté indiqués ci-dessus pour les diamètres moyens mentionnés, on peut avec les émulsions à grains tabulaires d'indice de forme élevé éviter un certain nombre d'inconvénients dont souffrent les émulsions classiques constituées de grains ayant un diamètre moyen de cet ordre. Tout d'abord, il est difficile de préparer des émulsions classiques non tabulaires dont les grains ont un diamètre moyen supérieur à  $2 \mu\text{m}$ . Ensuite, ainsi que l'a noté Farnell dans la publication citée plus haut, on observe une diminution des caractéristiques de rapidité lorsque le diamètre moyen des grains est supérieur à  $0,8 \mu\text{m}$ . Enfin, avec des émulsions classiques constituées de grains de diamètre moyen important, un plus grand volume d'argent est présent dans chacun des grains, par comparaison avec des grains tabulaires de diamètre comparable. Par conséquent, à moins de réaliser des couches d'émulsion classique dont le titre en argent est plus élevé, ce qui cons-

7



titue un inconvénient pratique indéniable ; la granularité obtenue avec une émulsion classique constituée de grains de diamètre moyen important, est supérieur à celle obtenue avec des émulsions selon l'invention constituées de grains dont le diamètre moyen est le même. D'autre part, si les émulsions classiques à gros grains sont utilisées avec ou sans augmentation du titre argentique, ceci conduit à préparer des couches plus épaisses pour tenir compte des épaisseurs importantes de ces grains de grand diamètre. Au contraire, l'épaisseur des couches à grains tabulaires peut rester très faible même quand les diamètres dépassent les valeurs indiquées pour obtenir les avantages en ce qui concerne la netteté. Ces avantages de netteté qu'on peut obtenir avec les grains tabulaires résultent en partie de la forme des grains indépendamment de leur diamètre moyen et c'est pourquoi ces grains permettent d'améliorer la netteté par comparaison avec les grains non tabulaires classiques.

Bien qu'il soit possible de diminuer la diffusion aux grands angles avec des monocouches d'émulsion à grains tabulaires d'indice de forme élevé selon l'invention, ceci ne signifie pas nécessairement que la diffusion aux grands angles soit diminuée dans les couches d'un produit pour la photographie en couleurs. Dans certains assemblages de couches pour la photographie en couleurs, les émulsions à grains tabulaires d'indice de forme élevé selon l'invention peuvent en effet provoquer une altération de la netteté des couches sous jacentes.

Dans la structure I, on constate que la couche d'émulsion enregistrant le bleu se trouve la plus proche de la source de radiation servant à l'exposition, alors que la couche d'émulsion sous-jacente enregistrant le vert est constituée d'une émulsion à grains tabulaires selon l'invention. Cette couche d'émulsion enregistrant le vert est elle-même au-dessus de la couche d'émulsion enregistrant le rouge. Si la couche d'émulsion enregistrant le bleu

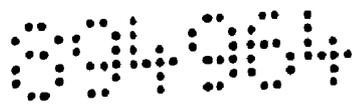
7



contient des grains dont le diamètre moyen est compris entre 0,2 et 0,6  $\mu\text{m}$ , comme c'est en général le cas pour beaucoup d'émulsions non tabulaires, on observera une diffusion maximale de la lumière passant à travers cette  
5 couche avant d'atteindre les couches d'émulsion enregistrant le vert et le rouge. Malheureusement, si la lumière a déjà été diffusée avant d'atteindre la couche d'émulsion à grains tabulaires d'indice de forme élevé formant la  
10 couche enregistrant le vert, les grains tabulaires peuvent diffuser davantage qu'une émulsion classique la lumière qui les traverse pour atteindre la couche enregistrant le rouge. Par conséquent, le choix des émulsions et la disposition des couches entraînent dans ce cas particulier une dégradation significative de la netteté de la couche d'émul-  
15 sion enregistrant le rouge, dégradation qui est — plus importante que celle qui serait observée si ce produit ne comprenait pas d'émulsion selon l'invention.

Afin d'obtenir au mieux les avantages de la présente invention en ce qui concerne la netteté, dans une couche  
20 d'émulsion qui se trouve sous une couche à grains tabulaires d'indice de forme élevé selon l'invention, il est souhaitable que cette couche à grains tabulaires soit disposée de telle façon qu'elle reçoive une lumière pratiquement non diffusée. En d'autres termes, dans les produit photographiques selon  
25 la présente invention, on obtient des améliorations de netteté dans les couches d'émulsion disposées sous les couches d'émulsion à grains tabulaires seulement si ces couches d'émulsion à grains tabulaires ne sont pas elles-mêmes disposées sous une couche dont la turbidité provoque  
30 une diffusion de la lumière. Par exemple, si une couche d'émulsion enregistrant le vert, constituée de grains à indice de forme élevé, selon l'invention est disposée sur une couche d'émulsion enregistrant le rouge et sous une couche d'émulsion Lippmann et/ou une couche d'émulsion



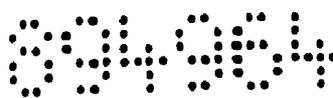


enregistrant le bleu à grains tabulaires à indice de forme élevé selon l'invention, la netteté de la couche enregistrant le rouge sera améliorée par la présence des couches d'émulsion à grains tabulaires qui se trouvent au-dessus.

5 Si l'angle de captage de la couche ou des couches se trouvant sur la couche d'émulsion enregistrant le vert qui comprend des grains tabulaires d'indice de forme élevé est inférieur à environ  $10^\circ$ , on peut obtenir une amélioration de la netteté de la couche enregistrant le rouge. Il  
10 est bien sûr sans importance que la couche enregistrant le rouge soit elle-même une couche à grains tabulaires d'indice de forme élevé selon l'invention, au moins en ce qui concerne les effets des couches se trouvant au-dessus sur la netteté de la couche enregistrant le rouge.

15 Dans un produit pour la photographie en couleurs contenant plusieurs éléments formateurs de couleurs disposés les uns au dessus des autres, il est préférable qu'au moins la couche d'émulsion destinée à être la plus proche de la source de radiation servant à l'exposition, soit cons-  
20 tituée d'une émulsion à grains tabulaires d'indice de forme élevé, afin de profiter des avantages procurés par cette invention en ce qui concerne la netteté de l'image. Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de la présente invention, chaque couche d'émulsion qui est dispo-  
25 sée de façon à être la plus proche d'une source de radiation par rapport à une autre couche d'émulsion, est constituée d'une émulsion à grains tabulaires d'indice de forme élevé. Les dispositions de couches II à IX décrites ci-dessus constituent des exemples de produits pour la photo-  
30 graphie en couleurs qui, selon la présente invention, permettent d'obtenir une amélioration significative de la netteté des couches d'émulsion sous-jacentes.

On s'est servi des produits pour la photographie en couleurs pour illustrer les avantages que les émulsions à  
35 grains tabulaires d'indice de forme élevé permettent



d'obtenir en ce qui concerne la netteté ; mais on peut aussi améliorer la netteté des produits à plusieurs couches pour la photographie en noir et blanc, c'est-à-dire des produits formant des images argentiques. D'une façon courante, on sépare les émulsions formant des images en noir et blanc en couches rapides et en couches lentes. Si on utilise les émulsions à grains tabulaires selon la présente invention dans les couches disposées le plus près des sources d'exposition, on améliore la netteté des couches d'émulsion sous-jacentes.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

Exemples illustrant la relation entre la rapidité et la granularité.

Suivant les indications données ci-dessous, on prépare une série d'émulsions de bromiodure d'argent présentant différents indices de forme. Dans chacun des exemples suivants, on agite vigoureusement le contenu du réacteur pendant tout le temps où l'on introduit les sels d'argent et les halogénures. Les pourcentages sont exprimés en masse à moins d'une autre indication. Le terme M exprime la concentration molaire. Toutes les solutions sont aqueuses à moins d'une autre indication. La description des caractéristiques physiques des émulsions est présentée au tableau IV ci-dessous, après la description du mode opératoire pour préparer l'émulsion n° 7.

A. Préparation et sensibilisation des émulsions

Emulsion 1 (Exemple)

Par la technique du double jet et en agitant, on ajoute en 2 mn des solutions 2,2 M de bromure de potassium et 2,0 M de nitrate d'argent à 5,5 litres d'une solution à 1,5% de gélatine à 80°C, contenant 0,17 M de bromure de potassium ; ce faisant, on maintient le pBr à une valeur de 0,8 (on consomme 0,56% de la quantité totale d'argent utilisé). On arrête l'addition de la solution de bromure et l'on continue l'addition de la solution de nitrate

7



d'argent pendant 3 mn (on consomme 5,52% de la quantité totale d'argent utilisée). Les solutions de bromure et de nitrate d'argent sont ensuite ajoutées ensemble en maintenant le pBr à 1,0 , en 13 mn et par la technique des débits accélérés, les débits étant multipliés par 2,2, entre le début et la fin de la précipitation (on consomme 34,8% de la quantité totale d'argent utilisé). On arrête l'addition de la solution de bromure et on poursuit l'addition de la solution de nitrate d'argent pendant 1,7 mn (ce qui consomme 6,44% de la quantité totale d'argent utilisé). On ajoute par double jet la solution d'argent et une solution de 1,8 M de bromure de potassium contenant en outre 0,24 M d'iodure de potassium ; on réalise cette addition en 15,5 minutes avec des débits accélérés, les débits étant multipliés par 1,6 entre le début et la fin de la précipitation, en maintenant le pBr à 1,6 ; on consomme ainsi 45,9% de la quantité totale d'argent utilisé. On arrête l'addition des deux solutions et on réalise une digestion de 5 mn au moyen de 1,5 g de thiocyanate de sodium par mole d'argent. Par double jet et avec des débits égaux, on ajoute ensuite une solution 0,18 M d'iodure de potassium et la solution de nitrate d'argent jusqu'à obtenir un pBr de 2,9 ce qui consomme 6,8% de la quantité d'argent total utilisé. Au total on a utilisé environ 11 moles d'argent.

On refroidit l'émulsion à 30°C et on la lave par coagulation selon la technique décrite au brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 2 614 929. L'émulsion étant à la température de 40°C, on lui ajoute 464 mg par mole d'argent d'un sensibilisateur spectral pour le vert qui est le sel de sodium de l'hydroxide d'anhydro-5-chloro-9-éthyl-5'-phényl-3-(3-sulfobutyl)-3(3-sulfopropyl)-oxacarbocyanine ; au bout de 20 mn, on ajuste le pAg à 8,4. A cette émulsion, on ajoute 3,5 mg par mole d'argent de thiosulfate de sodium pentahydraté et 1,5 mg/mole d'argent de tétrachloroaurate de potassium. On ajuste le pAg à 8,1 et on chauffe l'émul-



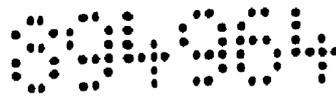
sion pendant 5 mn à 65°C. Le pAg est ajusté avec une solution de bromure de potassium.

Emulsion 2 (Exemple)

5 A 5,5 litres d'une solution à 1,5% de gélatine à 80°C, dont le pH est 5,9 et contenant 0,17 M de bromure de potassium, on ajoute par double jet et en agitant, des solutions 2,1 M de bromure de potassium et 2,0 M de nitrate d'argent ; on réalise cette addition en deux minutes en maintenant le pBr à 0,8 ce qui consomme 0,53% de la quantité totale d'argent utilisé. On arrête l'addition de la solution de bromure en poursuivant pendant 4,6 minutes l'addition de la solution de nitrate d'argent (on consomme 8,6% de la solution totale d'argent utilisé). En 13,3 minutes, on ajoute ensuite en même temps les solutions de bromure et de nitrate d'argent 15 avec des débits accélérés (on multiplie les débits par 2,5 entre le début et la fin de l'addition), en maintenant le pBr à 1,2, ce qui consomme 43,6% de la quantité d'argent utilisé. On arrête l'addition de la solution de bromure et on poursuit pendant une minute l'addition de la solution 20 de nitrate d'argent, ce qui consomme 4,7% de la quantité d'argent utilisé.

En 13,3 minutes et par double jet avec débits accélérés (on multiplie les débits par 1,5 entre le début et la fin de la précipitation), on ajoute une solution 2,0 M 25 de bromure de potassium contenant en outre 0,30 M d'iodure de potassium et la solution de nitrate d'argent, en maintenant le pBr à 1,7, ce qui consomme 35,9% de la quantité d'argent total utilisé. A cette émulsion, on ajoute 1,5 g par mole d'argent de thiocyanate de sodium 30 et on conserve ainsi le mélange pendant 25 mn. Par double jet et avec des débits constants et égaux, on ajoute en 5 minutes une solution 0,35 M d'iodure de potassium et la solution de nitrate d'argent jusqu'à atteindre un pBr de 3,0, ce qui consomme environ 6,6% de la quantité totale 35 d'argent utilisé. On a ainsi consommé au total environ

7



11 moles d'argent.

On ajoute ensuite une solution de 350 g de gélatine phtalylée dans 1,2 litre d'eau, on refroidit l'émulsion à 30°C et on la lave par coagulation comme l'émulsion 1. On sensibilise chimiquement et spectralement de façon optimale cette émulsion d'une manière analogue à celle décrite pour l'émulsion 1.

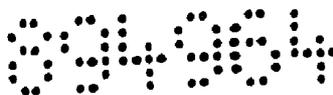
Emulsion 3 (Exemple)

Par double jet et en agitant, on ajoute une solution contenant 1,2 M de bromure de potassium et une solution contenant 1,2 M de nitrate d'argent à 30,0 litres d'une solution à 0,8% de gélatine à 75°C contenant 0,10 M de bromure de potassium ; on réalise cette addition en 5 mn en maintenant le pBr à 1,0 (on consomme 2,1% de la quantité totale d'argent utilisé). On ajoute ensuite 5 litres d'une solution contenant 17,6% de gélatine phtalylée et on laisse reposer l'émulsion pendant 1 mn. On ajoute ensuite à l'émulsion la quantité de la solution de nitrate d'argent nécessaire pour obtenir un pBr de 1,35 ce qui consomme 5,24% de la quantité totale d'argent utilisé. Par double jet et avec des débits accélérés (les débits étant multipliés par deux, entre le début et la fin de l'opération), on ajoute une solution 1,06 M de bromure de potassium contenant en outre 0,14 M d'iodure de potassium et la solution <sup>de nitrate</sup> /d'argent, en maintenant le pBr à 1,35 (ce qui consomme 92,7% de la quantité totale d'argent utilisé). On a ainsi utilisé au total environ 20 moles d'argent.

On refroidit l'émulsion à 35°C, on la lave par coagulation et on la sensibilise de façon optimale, spectralement et chimiquement de la façon décrite pour l'émulsion 1.

Emulsion 4 (Exemple)

A 4,5 litres d'une solution à 1,5% de gélatine contenant 0,17 M de bromure de potassium à 55°C et à pH 5,6, on ajoute par double jet et en agitant, une solution 1,8 M de bromure de potassium et 2,0 M de nitrate d'argent ;



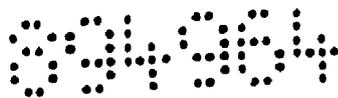
chacune des deux solutions est ajoutée en une minute en maintenant des débits égaux et constants et un pBr de 0,8 , ce qui consomme 0,7% de la quantité d'argent utilisé. En 7 mn et en maintenant le pBr à 0,8 , on ajoute ensuite en même temps la solution de <sup>bromure</sup> /, la solution de nitrate d'argent et une solution 0,26 M d'iodure de potassium, avec des débits égaux et constants, ce qui consomme 4,8% de la quantité d'argent utilisé. Cette addition par triple jet est ensuite poursuivie pendant une période supplémentaire de 10 37 mn en maintenant le pBr à 0,8 avec des débits accélérés (multipliés par 4, entre le début et la fin de l'opération), ce qui consomme 94,5% de la quantité totale d'argent utilisé. On a ainsi utilisé au total environ 5 moles d'argent.

On refroidit l'émulsion à 35°C, on lui ajoute 1,0 litre 15 d'eau contenant 200 g de gélatine phtalylée, on la lave par coagulation. On sensibilise ensuite l'émulsion de façon optimale, spectralement et chimiquement, d'une façon semblable à celle décrite pour l'émulsion 1.

#### Emulsion 5 (Témoin)

20 On précipite cette émulsion suivant la technique décrite au brevet des Etats-Unis d'Amérique 4 184 877.

A une solution à 5% de gélatine dans 17,5 l d'eau à 65°C, on ajoute des solutions 4,7 M d'iodure d'ammonium et 4,7 M de nitrate d'argent ; l'addition est réalisée 25 en 3 minutes par double jet avec des débits constants et égaux, en maintenant le pI à 2,1, ce qui consomme environ 22% de l'argent utilisé pour préparer les germes. On ajuste ensuite le débit des deux solutions de façon à consommer en 15 minutes environ 78% de la quantité totale 30 de l'argent utilisé pour la préparation des germes. On arrête ensuite l'addition de la solution d'iodure d'ammonium tout en continuant l'addition de la solution de nitrate d'argent jusqu'à obtenir un pI de 5,0. On a utilisé au total environ 56 moles d'argent pour la préparation des 35 germes. On refroidit cette émulsion à 30°C et on l'utilise



comme émulsion d'ensemencement pour la suite de la précipitation décrite ci-dessous. Le diamètre moyen des germes d'ensemencement est de 0,24  $\mu\text{m}$ .

On chauffe à 65°C 15 litres d'une solution de gélatine  
5 à 5% contenant 4,1 moles de l'émulsion d'iodure d'argent préparée ci-dessus (0,24  $\mu\text{m}$ ). Par double jet et en maintenant des débits égaux et constants, on ajoute en 7,1 mn une solution 4,7 M de bromure d'ammonium et <sup>une solution</sup> /4,7 M de nitrate d'argent, en maintenant le pBr à 4,7 ce qui consomme 40,2% de la quantité totale d'argent utilisé pour la précipitation sur les  
10 germes. On poursuit l'addition de la solution de bromure d'ammonium seule jusqu'à obtenir un pBr d'environ 0,9 et on arrête alors le jet de bromure d'ammonium. On ajoute ensuite 2,7 litres d'une solution 11,7M d'hydroxyde d'ammonium et on  
15 laisse reposer pendant 10 mn. On ajuste le pH à 5,0 avec de l'acide sulfurique et on reprend pendant 14 minutes l'addition par double jet des solutions de bromure d'ammonium et de nitrate d'argent en maintenant le pBr à environ 0,9 et avec un débit consommant 56,8% de la quantité totale d'argent  
20 utilisé. On ajuste alors le pBr à 3,3 et on refroidit l'émulsion à 30°C. On a utilisé au total environ 87 moles d'argent.

On ajoute une solution contenant 900 g de gélatine phtalylée et on lave l'émulsion par coagulation.

25 On ajuste le pAg de l'émulsion à 8,8 et on ajoute 4,2 mg par mole d'argent de thiosulfate de sodium pentahydraté et 0,6 mg par mole d'argent de tétrachloroaurate de potassium. L'émulsion est ensuite chauffée pendant 16 minutes à 80°C, refroidie à 40°C, puis on lui ajoute un  
30 sensibilisateur spectral pour le vert, le sel de sodium de l'hydroxyde d'anhydro-5-chloro-9-éthyl-5'-phényl-3'-(3-sulfobutyl)-3-(3-sulfopropyl)-oxacarbocyanine. On laisse reposer l'émulsion pendant 10 mn. La sensibilisation chimique et spectrale est optimale compte tenu des sensibilisateurs  
35 utilisés.

Emulsion 6 (Témoin)

Cette émulsion est du type décrit au brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 320 069.

5 A 42,0 litres d'une solution portée à une température de 68°C et contenant 1,25% de gélatine phtalylée, 0,050 M de bromure de potassium, 0,012 M d'iodure de potassium et 0,051M de thiocyanate de potassium, on ajoute par double jet, en agitant et en maintenant des débits égaux et constants, une solution 1,32 M de bromure de potassium  
10 contenant en outre 0,11 M d'iodure de potassium et une solution 1,43 M de nitrate d'argent. Cette addition est réalisée environ en 40 minutes. La précipitation consomme 21 moles d'argent. On refroidit l'émulsion à 35°C et on la lave par coagulation selon la technique décrite au  
15 brevet des Etats-Unis d'Amérique 2 614 929.

On ajuste le pAg de l'émulsion à 8,1 et on ajoute ensuite 5,0 mg par mole d'argent de thiosulfate de sodium pentahydraté et 2,0 mg/mole d'argent de tétrachloroaurate de potassium. On chauffe ensuite l'émulsion à 65°C ; on  
20 refroidit à 40°C et on lui ajoute 464 mg/mole d'argent d'un sensibilisateur spectral pour le vert qui est le sel de sodium de l'hydroxyde d'anhydro-5-chloro-9-éthyl-5'-phényl-3'-(3-sulfobutyl)-3-(3-sulfopropyl)-oxacarbocyanine ;  
25 on laisse reposer l'émulsion pendant 10 mn. La sensibilisation chimique et la sensibilisation spectrale sont optimales pour les sensibilisateurs utilisés.

Emulsion 7 (Témoin)

Cette émulsion est du type décrit au brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 320 069.

30 A 42,0 litres d'une solution portée à une température de 68°C et contenant 1,25% de gélatine phtalylée, 0,050 M de bromure de potassium, 0,012 M d'iodure de potassium et 0,051 M de thiocyanate de potassium, on ajoute par double jet, en agitant et en maintenant des  
35 débits égaux et constants une solution 1,37 M de bromure



de potassium contenant en outre 0,053 M d'iodure de potassium et une solution 1,43 M de nitrate d'argent. Cette addition est réalisée environ en 40 minutes. La précipitation consomme 21 moles d'argent. On refroidit l'émulsion à 35°C et on la lave par coagulation de la même manière que l'émulsion 6.

On ajuste le pAg de l'émulsion à 8,8 et on lui ajoute 10 mg/mole d'argent de thiosulfate de sodium pentahydraté et 2,0 mg/mole d'argent de tétrachloroaurate de potassium.

10 On chauffe ensuite l'émulsion à 55°C, puis on la refroidit à 40°C et on lui ajoute 387 mg/mole d'argent d'un sensibilisateur spectral pour le vert qui est le sel de sodium de l'hydroxyde d'anhydro-5-chloro-9-éthyl-5'-phényl-3'-(3-sulfo-butyl)-3-(3-sulfopropyl)-3-(3-sulfopropyl)-oxacarbocyanine,

15 on laisse enfin reposer l'émulsion pendant 10 mn. La sensibilisation chimique et la sensibilisation spectrale sont optimales pour les sensibilisateurs utilisés.

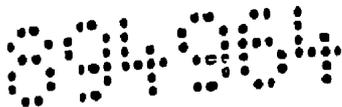
7

TABLEAU VI

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES EMULSIONS DE BROMIODURE 1-7

Emulsion N°	Iodure % en moles (M&I)	Grain		Indice de forme moyen	% de surface projetée
		Diamètre ( $\mu\text{m}$ )	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )		
Exemple 1	6	$\approx 3,8$	0,14	27:1	>50
Exemple 2	1,2	$\approx 3,8$	0,14	27:1	75
Exemple 3	12,0	2,8	0,15	19:1	>90
Exemple 4	12,3	1,8	0,12	15:1	>50
Témoin 5	4,7	1,4	0,42	3,3:1	--
Témoin 6	10	1,1	$\approx 0,40$	2,8:1*	--
Témoin 7	5	1,0	$\approx 0,40$	2,5:1*	--

\* Aucun indice de forme n'étant mentionné dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 320 069, on a déterminé ces indices en reproduisant les exemples du brevet et en effectuant des mesures sur les grains.



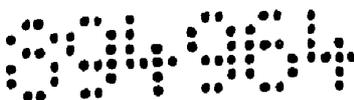
Les émulsions 1 à 4 sont des émulsions à grains tabulaires d'indice de forme élevé dans les limites définies selon l'invention. Des grains dont le diamètre est inférieur à  $0,6 \mu\text{m}$  ont été retenus dans le calcul du diamètre moyen des grains tabulaires dans cet exemple et les exemples suivants sauf lorsqu'il est expressément noté qu'ils ont été exclus mais le nombre de ces grains tabulaires de petit diamètre était insuffisant pour affecter les résultats de façon significative.

Pour obtenir un indice de forme représentatif pour les grains de l'émulsion témoin, on compare leur diamètre moyen avec leur épaisseur moyenne. La surface projetée des quelques grains tabulaires remplissant les conditions du diamètre supérieur à  $0,6 \mu\text{m}$  et de l'épaisseur inférieure à  $0,3 \mu\text{m}$  n'a pas été mesurée, mais dans chaque cas on a estimé par examen visuel que ces grains, s'il y en a, forment une faible population par rapport à la population totale des grains de l'émulsion témoin.

#### B. Relation rapidité/granularité des produits photographiques à couche unique avec coupleur incorporé

Les émulsions sensibilisées chimiquement et spectralement (émulsions 1 à 7) sont appliquées séparément en couche pour former chaque fois un produit à couche unique magenta sur support de film en triacétate de cellulose. Chaque produit comprend une émulsion d'halogénures d'argent à raison de  $1,07 \text{ g/m}^2$  d'argent et  $2,14 \text{ g/m}^2$  de gélatine à laquelle on a ajouté auparavant une dispersion dans un solvant d'un coupleur formateur d'image magenta, la 1-(2,4-diméthyl-6-chlorophényl)-3- $\alpha$ -(3n-pentadécylphénoxy)-butyramido-7-5-pyrazolone, à raison de  $0,75 \text{ g}$  de coupleur par mètre carré,  $3,2 \text{ g}$  par mole d'argent de 5-sec-octadécyl-hydroquinone sulfonate de potassium et  $3,6 \text{ g}$  par mole d'argent d'un anti-voile, le 4-hydroxy-6-méthyl-1,3,3a,7-tétrazaindène. On applique ensuite une surcouche comprenant  $0,88 \text{ g}$  de gélatine par mètre carré, et un tannant, le bis-(vinylsulfonylméthyl)-

7



éther à raison de 1,75% par rapport à la masse totale de gélatine.

5 Avec une source au tungstène de 3000 Å d'une puissance de 600 W, on expose chaque produit pendant 1/100ème s en intercalant une échelle de densités, de 0 à 3,0 et en intercalant un filtre Wratten N° 9 et un filtre neutre d'une densité de 1,26. On traite le produit à 37,7°C suivant un procédé du type décrit dans British Journal of Photography Annual, 1979, p. 204-206. On fait varier les temps de développement de façon à obtenir les densités de voile de 0,10. La sensibilité relative dans le vert et la granularité rms sont déterminées pour chacun des produits photographiques (la granularité rms est mesurée par la technique décrite par H.C. Schmitt, Jr. and J.H. Altman, Applied Optics, 9, 15 pp. 871-874, Avril 1970).

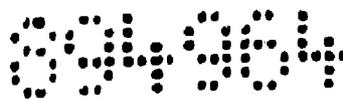
On représente les relations rapidité/granularité de ces couches en représentant conformément à la Fig. 5 la variation du logarithme de la rapidité dans le vert en fonction de la granularité rms x 10. La Fig. 5 montre que 20 les émulsions de bromiodure d'argent à indice de forme élevé qu'on a sensibilisées de façon optimale chimiquement et spectralement, présentent une relation rapidité/granularité bien meilleure que celle des émulsions de bromiodure d'argent dont l'indice de forme est plus bas.

25 Il faut noter que cette expérimentation, faite sur des couches des produits à couche unique dans lesquels toutes les émulsions aux halogénures d'argent sont au même titre argentique et présentent un rapport argent/coupleur courant, constitue la meilleure façon d'illustrer la relation 30 rapidité/granularité d'une émulsion aux halogénures d'argent sans introduire d'interaction perturbatrice.

### C. Amélioration de la relation Rapidité/granularité dans un produit à plusieurs couches avec coupleur incorporé

35 On prépare un produit à coupleurs incorporés pour la photographie en couleurs en appliquant dans l'ordre les couches suivantes sur un support de film en triacétate

7



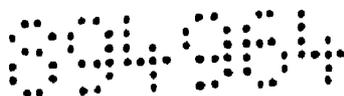
de cellulose :

- 5  
Couche 1 : Couche bleu-vert lente ou de faible rapidité comprenant une émulsion de bromiodure d'argent, sensibilisée au rouge, de la gélatine, un coupleur formateur d'image bleu-vert, un coupleur coloré et un coupleur DIR.
- 10  
Couche 2 : Couche bleu-vert rapide comprenant une émulsion de bromiodure d'argent sensibilisée dans le rouge plus rapide que celle de la couche 1, de la gélatine, un coupleur formateur d'image bleu-vert, un coupleur coloré et un coupleur libérant un inhibiteur de développement (coupleur DIR).
- 15  
Couche 3 : Intercouche comprenant de la gélatine et un agent contre le voile jaune, la 2,5-di-sec-dodécylhydroquinone.
- 20  
Couche 4 : Couche magenta lente comprenant une émulsion de bromiodure d'argent sensibilisée au vert (1,48 g d'argent et 1,21 g de gélatine par mètre carré) 0,88 g par mètre carré d'un coupleur formateur de magenta, la 1-(2,4,6-trichlorophényl)-3- $\bar{3}$ -(2,4-diamylphénoxyacétamido)-benzamido $\bar{7}$ -5-pyrazolone, 0,10 g par mètre carré d'un coupleur coloré, la 1-(2,4,6-trichlorophényl)-3- $\bar{\alpha}$ -(3-tert-butyl-4-hydroxyphénoxy)-tétradécanamido-2-chloroanilino $\bar{7}$ -4-(3,4-diméthoxy)-phénylazo-5-pyrazolone, 0,02 g par mètre carré d'un coupleur DIR, la {4- $\bar{\alpha}$ -(2,4-di-tert-amylphénoxy)butyramido $\bar{7}$ phényl}-3-pyrrolidino-4-(1-phényl-5-tétrazolylthio)-5-pyrazolone et 0,09 g par mètre carré de 5-sec-octadécylhydroquinone-2-sulfonate de potassium (agent contre le voile jaune).
- 25
- 30
- 35



- Couche 5 : Couche magenta rapide comprenant une émulsion de bromiodure d'argent sensibilisée au vert plus rapide (1,23 g d'argent et 0,88 g de gélatine par mètre carré), 0,12 g par mètre carré d'un coupleur magenta, la 1-(2,4,6-trichlorophényl)-3- $\sqrt{3}$ -(2,4-diamylphénoxyacétamido)-benzamido $\sqrt{7}$ -5-pyrazolone, 0,03 g par mètre carré de coupleur coloré (la 1-(2,4,6-trichlorophényl)-3- $\sqrt{\alpha}$ -(3-tert-butyl-4-hydroxyphénoxy)tétradécanamido-2-chloroanilino $\sqrt{7}$ -4-(3,4-diméthoxy)-phénylazo-5-pyrazolone et 0,05 g par mètre carré de 5-sec-octadécylhydroquinone-2-sulfonate de potassium.
- Couche 6 : Intercouche comprenant de la gélatine et un agent empêchant le voile jaune.
- Couche 7 : Couche filtre jaune comprenant de l'argent colloïdal jaune et la gélatine.
- Couche 8 : Couche jaune lente comprenant une émulsion de bromiodure d'argent sensibilisée dans le bleu, un coupleur formateur de colorant jaune et un agent pour empêcher le voile jaune, le 5-sec-octadécylhydroquinone-2-sulfonate de potassium.
- Couche 9 : Couche jaune rapide comprenant une émulsion de bromiodure d'argent sensibilisée dans le bleu plus rapide, un coupleur formateur de jaune et un agent empêchant le voile jaune.
- Couche 10 : Couche absorbant le rayonnement UV comprenant de la gélatine et un composé pour absorber le rayonnement UV, le 3-(di-n-hexylamino)allylidènemalononitrile.
- Couche 11 : Surcouche protectrice comprenant de la gélatine et du bis-vinylsulfonylethyléther.

7



Dans chaque couche formatrice d'image, les émulsions aux halogénures d'argent sont constituées de grains polydispersés, d'indice de forme faible du type décrit au brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 320 069. Toutes les émulsions sont sensibilisées de façon optimale au soufre et à l'or en présence de thiocyanate et sensibilisées spectralement aux régions appropriées du spectre visible. L'émulsion utilisée dans la couche magenta rapide est une émulsion de bromiodure d'argent à 12% d'iode en mole, qui est polydispersée (de 0,5 à 1,5  $\mu\text{m}$ ) et dont l'indice de forme est faible (environ 3:1) ; cette émulsion a été préparée d'une manière semblable à l'émulsion n° 6 décrite ci-dessus.

On prépare un second produit pour la photographie en couleurs de la même façon, excepté que dans la couche magenta rapide, on utilise à la place de l'émulsion à faible indice de forme, une émulsion de bromiodure d'argent à 8,4% en mole d'iode constituée de grains tabulaires. Les grains de cette émulsion ont une taille moyenne d'environ 2,5  $\mu\text{m}$ , une épaisseur inférieure ou égale à 0,12  $\mu\text{m}$ , un indice de forme moyen supérieur à 20:1 et leur surface projetée mesurée selon les indications données ci-dessus représente plus de 75% de la surface projetée totale. Les émulsions à indice de forme élevé et faible reçoivent la même sensibilisation optimale, spectrale et chimique, selon la présente invention.

On expose chaque produit photographique pendant 1/50ème de sec. à la lumière d'une source de tungstène de 500°K d'une puissance de 600 W à travers une échelle de densités colorées de 0 à 3,0 (avec en outre une densité neutre de 0,60). On traite ensuite pendant 3 mn 1/4 dans un révélateur chromogène du type décrit dans British Journal of Photography Annual, 1979 p. 204-206. Les résultats sensitométriques sont présentés au tableau VII ci-dessous.

7



TABLEAU VII

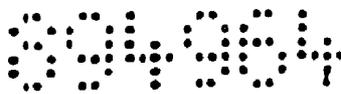
COMPARAISON DES EMULSIONS TABULAIRES (INDICE DE FORME ELEVE) ET TRIDIMENSIONNELLES  
(FAIBLE INDICE DE FORME) DANS DES PRODUITS A PLUSIEURS COUCHES

-----  
FORMATEURS D'IMAGES EN COULEURS

Couche magenta rapide	Rouge		Vert		Bleu	
	Log	Rapidité	Log	Gran. rms.*	Log	Rapidité
Témoin	225		220	0,011	240	
Exemple	225		240	0,012	240	

\* Mesurée à une densité de 0,25 au-dessus du voile ;  
(ouverture 48 µm).





Les résultats présentés dans le tableau VII montrent que les grains tabulaires de la présente invention permettent d'obtenir un accroissement de la sensibilité dans le vert avec en même temps une très faible augmentation de granularité.

D. Relation rapidité/granularité des produits pour la Photographie en noir et blanc.

Pour illustrer les avantages de l'invention en ce qui concerne la photographie en noir et blanc, on prépare cinq produits à partir des émulsions sensibilisées chimiquement et spectralement préparés ci-dessus (émulsions n° 1, 4, 5, 6 et 7), en appliquant chacune de ces émulsions sur un support de film en poly téréphtalate d'éthylène. Chaque produit comprend une émulsion aux halogénures d'argent à raison par mètre carré, de 3,21 g d'argent et 4,16 g de gélatine à laquelle on a ajouté auparavant 3,6 g de 4-hydroxy-6-méthyl-1,3,3a-7-tétrazaindène (antivoile) par mole d'argent. Sur chaque émulsion, on applique une surcouche comprenant 0,88 g de gélatine par mètre carré et un tannant, le bis-(vinyl)sulfométhyl)-éther à raison de 1,75% par rapport à la masse totale de gélatine.

Chaque produit photographique est exposé 1/100ème de seconde à une source de lumière au tungstène de 3000°K d'une puissance de 600 watts et à travers une échelle de densité de 0 à 3,0, associée à un filtre Wratten n° 9, et à un filtre neutre d'une densité de 1,26. On développe les produits exposés à 20°C dans un révélateur à l'hydroquinone et au sulfate de N-méthyl-p-aminophénol (révélateur Kodak DK50), pendant 5 mn en ce qui concerne les émulsions à indice de forme faible et pendant 3 mn 1/2 pour celles à indice de forme élevé, de façon à obtenir des courbes corrigées comparables. Les mesures de rapidité et de granularité sont reportées sur le graphique de la figure 6 avec en abscisse la granularité rms multiplié par dix et en ordonnée le logarithme de la rapidité dans le vert. Les

7



relations rapidité/granularité des émulsions témoins 5, 6 et 7 sont inférieures à celles des émulsions 1 et 4 conformes à la présente invention.

5 Exemple concernant des émulsions à grains tabulaires dopés par un métal noble du Groupe VIII de la classification périodique.

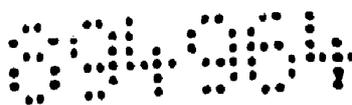
EMULSION A

Par une technique de double jet semblable à celle décrite au brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 320 069, on  
10 prépare une émulsion de bromiodure d'argent (à 1% en mole d'iodure) dont les grains ont un diamètre moyen de 0,8  $\mu$ m et un indice de forme faible (inférieur à 3:1) ; la formation des cristaux d'halogénures d'argent est réalisée en présence de 0,12 mg d'hexachlororhodate (III) d'ammonium  
15 par mole d'argent. On sensibilise ensuite l'émulsion à 60°C pendant 23 mn avec 4,4 mg de thiosulfate de sodium pentahydraté par mole d'argent, 1,75 mg de tétrachloroaurate de potassium par mole d'argent et 250 mg de 4-hydroxy-6-méthyl-1,3,3a,7-tétrazaaindène par mole d'argent. A la suite de cette  
20 sensibilisation chimique, on sensibilise spectralement l'émulsion avec 87 mg par mole d'argent d'hydroxyde d'anhydro-5,6-dichloro-1,3'-diéthyl-3-(3-sulfopropyl)benzimidazoloxa-carbocyanine.

Cette émulsion de bromiodure d'argent à indice de  
25 forme faible est ensuite appliquée en couche à raison de 1,75 g d'argent et 4,84 g de gélatine par mètre carré sur une couche de dioxyde de titane et de gélatine (10:1) elle-même appliquée sur un support en papier. L'émulsion contient 4,65 g de 4-hydroxy-6-méthyl-1,3,3a-7-tétrazaaindène  
30 par mole d'argent. On applique ensuite sur cette couche d'émulsion une surcouche comprenant 0,85 g de gélatine par mètre carré.

EMULSION B

Par double jet, on ajoute des solution 2,34 M de  
35 bromure de potassium et 2,0 M de nitrate d'argent à 4,5 litres



d'une solution aqueuse à 1,5% de gélatine à 55°C contenant en outre 0,17 M de bromure de potassium. Cette addition est réalisée en 2 mn en maintenant le pBr à 0,8, ce qui consomme 1,6% de la quantité totale d'argent utilisé. On arrête le jet de la solution de bromure et on poursuit l'addition de nitrate d'argent pendant environ 11 mn avec un débit tel qu'on consomme 8,5% de la quantité totale d'argent utilisé et jusqu'à atteindre un pBr de 1,1 ; 8 mn après le début de l'addition, on ajoute 0,1 mg d'hexachlororhodate d'ammonium par mole d'argent (par rapport à la masse d'argent finale) dans le réacteur.

Lorsque le pBr atteint une valeur de 1,1, on ajoute par la technique du double jet la solution de nitrate d'argent et une solution 2,14 M de bromure de potassium qui est en outre 0,022 M en iodure de potassium ; on réalise cette addition environ en 22 mn en maintenant le pBr à 1,1 et en accélérant les débits de telle façon qu'ils soient multipliés par 4,3 entre le début et la fin de l'opération ; on consomme ainsi 77,9% de la quantité totale d'argent utilisé. On ajoute à l'émulsion une solution 2,0 M de nitrate d'argent jusqu'à ce qu'on obtienne un pBr de 1,7, ce qui consomme 12,0% de la quantité totale d'argent utilisé. On a ainsi utilisé au total environ 5 moles d'argent. On refroidit l'émulsion à 35°C, on lui ajoute une solution de 200 g de gélatine phtalylée dans 1,0 l d'eau et on lave l'émulsion par coagulation.

On a ainsi obtenu une émulsion de bromiodure d'argent à 1% en mole d'iodure constituée de grains tabulaires d'un diamètre moyen de 1,5  $\mu\text{m}$  et d'une épaisseur moyenne de 0,08  $\mu\text{m}$ . La population des grains tabulaires a un indice de forme moyen de 19:1 et ces grains représentent 90% de la surface projetée de la totalité des grains.

Cette émulsion à grains tabulaires est ensuite sensibilisée chimiquement pendant 10 minutes à 65°C avec 5 mg par mole d'argent de thiosulfate de sodium pentahydraté

7



et 5 mg par mole d'argent de tétrachloroaurate de potassium, de façon à obtenir une finition optimale. On sensibilise ensuite l'émulsion spectralement avec 150 mg par mole d'argent d'hydroxyde d'anhydro-5,6-dichloro-1,3'-diéthyl-3-

5 (3-sulfopropyl)benzimidazoloxacarbocyanine. On applique cette émulsion à grains tabulaires (émulsion B) sous forme d'une couche, de la même façon que l'émulsion A.

Exposition et traitement

10 Les deux couches décrites ci-dessus sont exposées à  $10^{-4}$  s dans un sensitomètre Edgerton, Germeshausen and Grier, en utilisant une échelle de densité de 0 à 3,0 et un filtre d'une densité neutre de 0,85.

15 Après exposition, les deux couches sont développées dans un révélateur noir et blanc à l'hydroquinone et à la 1-phényl-3-pyrazolidone, puis elles sont fixées, lavées et examinées par densitométrie. Les résultats obtenus sont présentés au tableau VIII ci-dessous.

7

000000

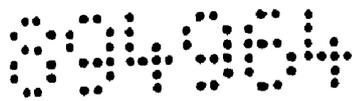
TABLEAU VIII

COMPARAISON ENTRE DEUX EMULSIONS AGBrI DOPEES AU RHODIUM,  
L'UNE A GRAINS TABULAIRES, L'AUTRE A INDICE DE FORME FAIBLE

-----

Emulsion	Titre en argent (g/m <sup>2</sup> )	Rapidité relative	Contraste	D <sub>max</sub>	D <sub>min</sub>
A					
Témoin	1,72	100	2,28	1,52	0,06
B					
Grains tabulaires	1,61	209	2,20	1,75	0,10





Les résultats du tableau VIII montrent que les émulsions à grains tabulaires de bromiodure d'argent dopées au rhodium, dont le titre en argent est inférieur, présentent par rapport au témoin une densité maximale supérieure de 0,23 et une rapidité supérieure de 109 unités de rapidité relative ( $0,32 \log E$ ). Le contraste des deux produits est pratiquement équivalent.

5  
10 Exemples illustrant l'accroissement de séparation des rapidités entre les régions de sensibilisation spectrale et des régions de sensibilité naturelle.

On prépare quatre produits pour la photographie en couleurs désignés ci-après sous le nom de structures 1 à 4; excepté pour les caractéristiques de structure expressément identifiées ci-dessous, la structure de ces éléments est la même.

15

<u>Structure I</u>	<u>Structure II</u>	<u>Structure III</u>	<u>Structure IV</u>
Exposition	Exposition	Exposition	Exposition
↓	↓	↓	↓
SC	SC	SC	SC
B	B	B	B
I + FJ	I	I	I + FJ
FV	FV	TFV	TFV
I	I	I	I
FR	FR	TFR	TFR
I	I	I	I
LV	LV	LV	LV
I	I	I	I
LR	LR	LR	LR

7



SC est une surcouche de gélatine ;

FJ est une couche contenant 0,69 g/m<sup>2</sup> d'argent colloïdal jaune servant de filtre jaune et les autres abréviations sont identiques à celles déjà indiquées pour les structures I à V ci-dessus. Les éléments enregistrant le bleu (B), le vert (V) et le rouge (R) dont l'indicatif ne comprend pas la lettre T sont constitués avec des émulsions de bromiodure d'argent à faible indice de forme, préparées selon le brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 320 069 (les couches correspondantes dans les différentes structures présentent la même teneur en iode, à moins qu'il ne soit spécifié autrement.

L'émulsion rapide à grains tabulaires sensibilisés dans le vert (identifiée avec la lettre T dans les chémas ci-dessus, est préparée de la façon suivante.

A 2,25 l d'une solution aqueuse à 1,5% en masse de gélatine d'os contenant du bromure de potassium (0,17 M, solution A), à 80°C et dont le pBr est 0,77, on ajoute simultanément par double jet en deux minutes et à débit constant, des solutions aqueuses de bromure de potassium (2,19 M, solution B-1) et de nitrate d'argent (2,0 M, solution C-1) (on a ainsi consommé 0,61% du nitrate d'argent).

Au bout de deux minutes, on arrête l'introduction de la solution B-1, mais on poursuit l'introduction de la solution C-1 jusqu'à atteindre un pBr de 1,00 à 80°C (on a ainsi consommé 2,44% du nitrate d'argent). On ajoute 0,4 l d'une solution de gélatine phthalylée à 20% en masse contenant 0,10 M de KBr (solution D), à pBr 1,0 et 80°C.

Par double jet on ajoute ensuite en 24 minutes les solutions B-1 et C-1 au réacteur en utilisant des débits accélérés (multipliés par 4,0 entre le début et la fin de la préparation). On a ainsi consommé 44% de la quantité totale de nitrate d'argent. Au bout de 24 minutes, on arrête le jet de la solution B-1 et on poursuit l'addition de C-1 jusqu'à atteindre un pBr de 1,80 à 80°C.



Par double jet, on ajoute ensuite au réacteur la solution C-1 et une solution B-2 de bromure de potassium (2,17 M) et d'iodure de potassium (0,03 M) ; on réalise cette addition en 12 minutes avec des débits accélérés (multipliés par 1,37 entre le début et la fin de la précipitation) en consommant 50,4% du nitrate d'argent total.

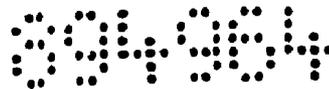
Par double jet, on ajoute ensuite des solutions aqueuses d'iodure de potassium (0,36 M, solution B-3) et de nitrate d'argent (2,0 M, solution C-3). On réalise cette addition à 80°C et à débits constants, jusqu'à atteindre un pBr de 2,16, ce qui consomme 2,59% du nitrate d'argent total.

Au total, 6,57 moles de nitrate d'argent ont été utilisées pour préparer cette émulsion.

On refroidit l'émulsion à 35°C, on la mélange avec 0,30 litre d'une solution aqueuse de gélatine phtalylée (à 13,3% en masse de gélatine) et on la lave deux fois par coagulation.

La couche d'émulsion sensible au vert la plus rapide contient des grains de bromiodure d'argent tabulaires dont le diamètre moyen est de 5,0  $\mu\text{m}$  et l'épaisseur moyenne d'environ 0,11  $\mu\text{m}$ . Ces grains tabulaires représentent environ 90% de l'aire projetée du total des grains et selon la technique décrite ci-dessus on mesure un indice de forme moyen d'environ 45:1 pour les grains de cette population. Les couches sensibles au vert et au rouge les plus rapides des structures I et II contiennent 9% en mole d'iodure, alors que les couches d'émulsion tabulaires sensibles au vert et au rouge les plus rapides des structures III et IV contiennent respectivement 1,5 et 1,2% en mole d'iodure.

L'émulsion de grains tabulaires sensible au vert la plus rapide est ensuite sensibilisée spectralement et chimiquement de façon optimale par addition de 350 mg par mole d'argent du sel de sodium de l'hydroxyde d'anhydro-5-chloro-9-éthyl-5'-phényl-3'-(3-sulfobutyl)-3-(3-sulfopropyl)-oxa-

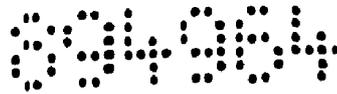


carbocyanine, 101 mg/mole d'argent du sel de sodium de  
l'hydroxyde d'anhydro-11-éthyl-1,1'-bis(3-sulfopropyl)-napht-  
/1,2-d/oxazolocarbocyanine, 800 mg/mole d'argent de thio-  
cyanate de sodium, 6 mg/mole d'argent de thiosulfate de  
5 sodium pentahydraté et 3 mg/mole d'argent de tétrachloro-  
aurate de potassium.

L'émulsion de grains tabulaires sensible au rouge  
la plus rapide est préparée et sensibilisée de façon opti-  
male d'une façon analogue à celle utilisée pour l'émulsion  
10 au chlorobromure d'argent tabulaire sensibilisée pour le  
vert décrite immédiatement ci-dessus, avec cette seule  
différence qu'on utilise comme sensibilisateurs spectraux  
144 mg par mole d'argent d'hydroxyde d'anhydro 5,6-dichlo-  
ro-1-éthyl-3-(3sulfobutyl)-3'-(3-sulfopropyl) benzimidazolo-  
15 naphtho/1,2-d/-thiazolocarbocyanine et 224 mg/mole d'argent  
d'hydroxyde d'anhydro-5,5'-dichloro-3,9-diéthyl-3'-(3-sulfo-  
butyl) thiocarbocyanine.

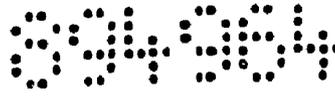
On peut trouver d'autres détails concernant les  
structures I à IV dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique  
20 4 184 876.

Les structures I à IV sont soumises à une exposition  
neutre identique au moyen d'une source de 2850°K d'une  
puissance de 600 watts en intercalant un filtre pour lumière  
du jour 5 et une échelle de densité de 0 à 4 avec des plages  
25 de 0,20. On expose d'autres échantillons des structures I à  
IV comme on l'a mentionné ci-dessus, mais en intercalant  
en plus un filtre Wratten 98 de façon à obtenir les résul-  
tats de l'exposition au bleu. On expose d'autres échan-  
tillons de ces structures I à IV de la même façon, mais  
30 en intercalant en plus un filtre Wratten 9, de façon à  
obtenir les résultats de l'exposition au minus bleu. On  
traite tous les échantillons de la même façon par le pro-  
cédé de traitement des négatifs couleur C-41 décrit dans  
British Journal of Photography Annual, 1979, p. 204. Les  
35 courbes obtenues pour les différents échantillons sont



comparées après harmonisation des niveaux de densité minimum, c'est-à-dire en superposant les parties de courbes correspondant aux densités minimales. Les résultats sont rassemblés au tableau IX.

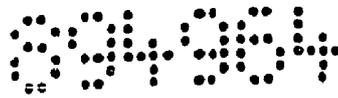
7

TABLEAU IX

## Structures

	I	II	III	IV
Différences de structure pour les éléments enregistrant le vert	FV	FV	TFV	TFV
Différences de structure pour les éléments enregistrant le rouge	FR	FR	TFR	TFR
Filtre jaune	OUI	NON	NON	OUI
Différence de rapidité dans le bleu et le minus bleu (log E)	1,3	0,55	0,95	1,75
Δ	(A)			
Δ Δ'	(B)	0,95	1,60	>2,40
Δ Δ''	(C)	0,95	1,35	2,25
Δ Δ'''	(D)	1,55	2,20	>3,10





$\Delta$  représente la différence entre la rapidité dans le bleu de l'élément chromogène enregistrant le bleu et le logarithme de la rapidité dans le bleu de l'élément chromogène enregistrant le vert ; cette différence est exprimée par l'équation A ci-dessus ;  $\Delta = (B_{W98} - V_{W98}) - (B_N - V_N)$  ;

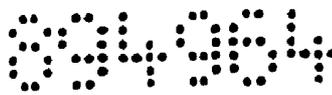
$\Delta'$  est la différence entre le logarithme de la rapidité dans le bleu de l'élément chromogène enregistrant le bleu et le logarithme de la rapidité dans le bleu de l'élément chromogène enregistrant le rouge ; cette différence est exprimée par l'équation B indiquée ci-dessus ;

$$\Delta' = (B_{W98} - R_{W98}) - (B_N - R_N) ;$$

$\Delta''$  est la différence entre le logarithme de la rapidité dans le vert de l'élément chromogène enregistrant le vert et le logarithme de la rapidité dans le bleu de l'élément enregistrant le vert ; cette différence est exprimée par l'équation C indiquée ci-dessus ;  $\Delta'' = V_{W9} - V_{W98}$  ; et

$\Delta'''$  est la différence entre le logarithme de la rapidité dans le rouge de l'élément enregistrant le rouge et le logarithme de la rapidité dans le bleu de l'élément chromogène enregistrant le rouge, exprimée par l'équation D ci-dessus ;  $\Delta''' = R_{W9} - R_{W98}$ .

La comparaison des structures I et III montre que la séparation des rapidités est meilleure avec la structure III qui est réalisée avec des grains tabulaires conformes à la présente invention. Dans la structure III, la séparation des rapidités n'atteint pas la valeur de la structure I, mais la structure III n'utilise pas de filtre jaune et par suite elle n'entraîne pas les inconvénients déjà évoqués à propos de l'utilisation de ces filtres. La structure IV utilise un filtre jaune en quantité plus importante que celle requise pour les produits photographiques conformes à la



présente invention, mais on constate que dans cette structure IV une séparation des rapidités supérieure à celle de la structure III pourrait être obtenue si on le désirait même avec des densités de filtre jaune petites.

5 On prépare un produit monochrome en appliquant sur un support de film la composition de la couche d'émulsion à grains tabulaires sensibilisée pour le vert la plus rapide décrite ci-dessus, puis en appliquant sur cette couche une surcouche protectrice de gélatine. On détermine la sépara-  
10 tion entre la rapidité dans le bleu et la rapidité dans le minus bleu de ce produit au moyen des techniques d'exposition et de traitement déjà décrites. L'expression quantitative de cette séparation est donnée par l'équation (C) :

$\Delta'' = V_{W9} - V_{W98}$  et sa valeur est égale à  $1,28 \log E$ . Ces  
15 résultats montrent qu'une séparation appropriée des rapidités dans le bleu et le minus bleu peut être réalisée conformément à l'invention lorsqu'une couche d'émulsion tabulaire à indice de forme élevé enregistrant le minus bleu est dis-  
20 posée de façon à être la couche la plus proche de la source d'exposition et sans bénéficier de la protection d'une surcouche absorbant la lumière bleue.

Exemples concernant l'amélioration de la netteté de l'image dans les produits photographiques à plusieurs couches contenant des émulsions à grains tabulaires.

25 Les trois exemples qui suivent montrent comment on améliore la netteté de l'image en utilisant des émulsions à grains tabulaires d'indice de forme élevé. Dans ces exemples, les produits témoins sont réalisés avec des émulsions de bromiodure d'argent à faible indice de forme du  
30 type de celles décrites au brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 320 069. Ces émulsions à indice de forme faible sont désignées dans ce qui suit sous le nom d'émulsions classiques et leurs caractéristiques physiques sont présentées au tableau X ci-dessous.

7

0904

TABLEAU X

Emulsion classique N°	Diamètre moyen des grains	Indice de forme moyen
C1	1,1 µm	3:1
C2	0,4-0,8 µm	3:1
C3	0,8 µm	3:1
C4	1,5 µm	3:1
C5	0,4-0,5 µm	3:1
C6	0,4-0,8 µm	3:1





On prépare quatre émulsions de bromiodure d'argent à grains tabulaires (indice de forme élevé) par des techniques semblables à celles décrites ci-dessus dans l'exemple relatif à l'amélioration de la relation rapidité/granularité. Les caractéristiques physiques de ces émulsions sont présentées au tableau XI.

7

TABLEAU XIGrains tabulaires

Emulsion N°	Diamètre moyen approximatif	Epaisseur	Indice de forme approximatif	% de surface projetée
T1	7,5 µm	≈0,19 µm	40:1	≈65
T2	3,0 µm	≈0,07 µm	40:1	>50
T3	2,4 µm	≈0,09 µm	27:1	>70
T4	1,6 µm	≈0,06 µm	27:1	>70





Les émulsions de bromiodure d'argent décrites ci-dessus C1 à C6 et T1 à T4 sont utilisées pour préparer une série de produits à plusieurs couches. Les variations sont notées dans le tableau des résultats. Bien que ces émulsions soient sensibilisées chimiquement et spectralement, une telle sensibilisation n'est pas essentielle pour obtenir les résultats observés en ce qui concerne la netteté.

Structure de base A

---

Surcouche

---

Couche rapide enregistrant le bleu, formatrice de colorant  
jaune (FJ)

---

Couche lente enregistrant le bleu, formatrice de colorant  
jaune (LJ)

---

Intercouche (filtre jaune)

---

Couche rapide enregistrant le vert, formatrice de colorant  
magenta (FM)

---

Intercouche

---

Couche rapide enregistrant le rouge, formatrice de colorant  
bleu-vert (FBV)

---

Intercouche

---

Couche lente enregistrant le vert, formatrice de colorant  
magenta (LM)

---

Intercouche

---

Couche lente enregistrant le rouge, formatrice de colorant  
bleu-vert (LBV)

---

/ / / / / / /

SUPPORT

/ / / / / / /

---

7

EXPOSITION ET TRAITEMENT

Les échantillons sont exposés et développés comme précédemment. Les mesures de netteté sont faites en déterminant les fonctions de transfert de modulation. Ce procédé est connu et décrit par exemple dans Journal of Applied Photographic Engineering, 6 (1) : 1-8, 1980.

On obtient les fonctions de transfert de modulation en lumière rouge par exposition des produits à plusieurs couches pendant 1/15ème de seconde (60% modulation) à travers un filtre Wratten 29 et un filtre neutre d'une densité de 0,7. Les fonctions de transfert de modulation pour la lumière verte sont obtenues de la même façon, mais en utilisant un filtre Wratten 99.

Les produits sont traités pendant 3 minutes à 38°C au moyen du procédé C-41 pour produit négatif couleur, décrit dans British Journal of Photography Annual, 1979; p. 204. Après le traitement, à partir des courbes de transfert de modulation, on réalise des mesures d'acutance par transfert de modulation en cascade (CMT), au grandissement utilisé pour le film de 16 mm de largeur.

RESULTATS

La composition des échantillons témoins et des échantillons conformes à l'invention ainsi que les valeurs d'acutance pour les expositions dans le rouge et dans le vert sont présentées au tableau XII.



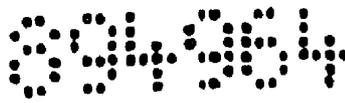
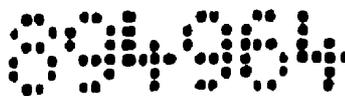


TABLEAU XII

NETTETE D'IMAGE DANS DES PRODUITS DE STRUCTURE A CONTENANT DES EMULSIONS CLASSIQUES  
OU COMPRENANT CERTAINES COUCHES CONSTITUEES D'EMULSIONS TABULAIRES

Couche N°	1	2	3	4	5	6	7
FJ	C1	C1	T-1	T-1	T-1	T-1	T-1
LJ	C2	C2	T-2	T-2	T-2	T-2	T-2
FM	C3	T-3	T-3	T-3	C3	T-2	T-2
FBV	C4	C4	C4	C4	C4	C4	T-2
LM	C5	T-4	T-4	C5	C5	C5	C5
LBV	C6						
Acutance CMT rouge	79,7	78,7	82,7	84,0	83,1	85,3	86,3
Unités Δ CMT	---	-1,0	+3,0	+4,3	+3,4	+5,6	+6,6
Acutance CMT vert	86,5	87,8	93,1	92,8	90,1	92,8	92,1
Unités Δ CMT	---	+2,3	+6,6	+6,3	+3,6	+6,3	+5,6





D'une façon surprenante, les résultats du tableau XII montrent que l'utilisation d'émulsions à grains tabulaires dans des couches d'un produit à plusieurs couches pour la photographie en couleurs peut entraîner une diminution de netteté. Si l'on considère l'acutance dans le rouge, on constate que l'échantillon 2 contenant deux couches à grains tabulaires est moins net (-1,0 netteté CMT) que le témoin 1 qui ne comprend que des émulsions classiques. De même, l'échantillon 3 avec quatre couches à grains tabulaires, est moins net (-1,3 unité CMT) que l'échantillon 4 qui ne contient que trois couches à grains tabulaires et il est aussi moins net (-0,4 unité CMT) que l'échantillon 5 qui contient deux couches à grains tabulaires. Cependant, les échantillons 6 et 7 montrent qu'avec une disposition appropriée des émulsions à grains tabulaires (on note que l'acutance CMT dans le rouge de l'échantillon 6 est supérieure de 1,3 unité à celle de l'échantillon 4) dans des couches les plus proches de la source de radiation servant à l'exposition, on obtient des améliorations très significatives par rapport aux échantillons témoin ne comprenant que des émulsions classiques. Comme le montre le tableau ci-dessus, l'acutance CMT dans le vert de l'échantillon 6 est supérieure de 6,3 unités CMT à celle de l'échantillon 1 et l'acutance CMT dans le vert de l'échantillon 7 est supérieure à 6,6 unités à celle de l'échantillon 1.

Structure E

Surcouche		
Couche rapide enregistrant le bleu, formatrice de colorant jaune (FJ)		
Couche lente enregistrant le bleu, formatrice de colorant jaune (LJ)		
Intercouche (filtre jaune)		
Couche rapide enregistrant le vert, formatrice de colorant magenta (FM)		
Couche lente enregistrant le vert, formatrice de colorant magenta (LM)		
Intercouche		
Couche rapide enregistrant le rouge, formatrice de colorant bleu-vert (FBV)		
Couche lente enregistrant le rouge, formatrice de colorant bleu-vert (LBV)		
Intercouche		
/ / / / / /	SUPPORT	/ / / / / /

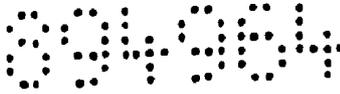
On expose les produits de structure E et on les traite  
comme précédemment. La composition des échantillons témoin  
et des échantillons conformes à l'invention, ainsi que les  
valeurs d'acutance CMT sont présentées au tableau XIII.



TABLEAU XIII

NETTETE D'IMAGE DANS LES PRODUITS DE STRUCTURE B CONTENANT DES EMULSIONS CLASSIQUES  
 OU COMPRENANT CERTAINES COUCHES CONSTITUEES D'EMULSIONS TABULAIRES

Couche N°	1	2	3	4
FJ	C1	C1	T-1	T-1
LJ	C2	C2	T-2	T-2
FM	C3	T-3	T-3	C3
LM	C5	T-4	T-4	C5
FBV	C4	C4	C4	C4
LBV	C6	C6	C6	C6
Acutance CMT rouge	80,0	78,4	83,9	82,8
Unités Δ CMT	---	-1,6	+3,9	+2,8
Acutance CMT vert	87,3	88,9	94,3	92,3
Unités Δ CMT	---	+1,6	+7,0	+5,0





Les données du tableau XIII montrent que la netteté est améliorée lorsque les émulsions à grains tabulaires sont disposées dans les couches les plus proches de la source de radiation servant à l'exposition ; la netteté est modifiée de façon défavorable lorsque les émulsions à grains tabulaires sont disposées dans des couches intermédiaires elle-mêmes placées sous des couches diffusant la lumière.

Structure C

Magenta rapide															
Magenta lente															
/	/	/	/	/	SUPPORT					/	/	/	/	/	/

On prépare deux produits monochromes en appliquant sur un support des compositions pour couches magenta rapide et lente.

TABLEAU XIV

Emulsions		Couche
Produit A	Produit B	
C3	T3	Magenta rapide
C5	T4	Magenta lente

On mesure ensuite la netteté des produits monochromes suivant la technique décrite ci-dessus et l'on obtient les résultats suivants :

15

TABLEAU XV

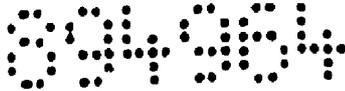
Produit	Acutance CMT (16 mm)
A (Témoin)	93,9
B (Emulsion à grains tabulaires)	97,3



Exemple montrant la diminution de la diffusion de la lumière sous grand angle par l'utilisation de grains tabulaires

On utilise le procédé de détection quantitatif de diffusion angulaire de la lumière décrit ci-dessus avec référence à la figure 4 pour illustrer de façon spécifique la diminution de diffusion sous grand angle que permettent d'obtenir les émulsions à grains tabulaires d'indice de forme élevé suivant l'invention, par comparaison avec une émulsion à grains non tabulaires de même volume moyen. Les émulsions selon l'invention sont essentiellement constituées d'un milieu de dispersion et de grains tabulaires dont le diamètre moyen est de  $5,4 \mu\text{m}$  et l'épaisseur moyenne de  $0,23$ , avec un indice de forme moyen de  $23,5:1$ . Les grains tabulaires représentent plus de 90% de la surface totale projetée des grains présents. Le volume moyen des grains est de  $5,61 \mu\text{m}^3$ . Les grains de l'émulsion non tabulaire utilisée comme témoin ont un volume moyen de  $5,57 \mu\text{m}^3$  (ces valeurs ramenées aux sphères de même volume, c'est-à-dire des sphères équivalentes, signifient que les deux émulsions ont approximativement le même diamètre de grain). Pour les deux émulsions, la transmittance totale est de 90% lorsqu'on les plonge dans un liquide présentant un index de réfraction approprié. Chaque émulsion est appliquée sur un support transparent à raison de  $1,08 \text{ g}$  d'argent par mètre carré.

Comme le montre plus particulièrement le tableau ci-dessous, le pourcentage de lumière transmise totale reçue sur l'ensemble de la surface de détection sous-tendue par un angle  $\phi$  ayant jusqu'à une valeur de  $84^\circ$ , est plus faible avec les émulsions à grains tabulaires d'indice de forme élevé qu'avec l'émulsion témoin dont le volume de grain moyen est similaire. Les résultats du tableau XVI montrent que l'angle de captage pour les deux émulsions est inférieur à environ  $6^\circ$ . Par suite, aucune de ces deux émulsions ne peut être considérée comme présentant des caractéristiques diffusantes entraînant une réelle turbidité. Lorsque l'angle  $\phi$  est de  $70^\circ$ , l'émulsion



selon l'invention présente une diffusion de la lumière sous grand angle qui est seulement la moitié de celle au témoin.

TABLEAU XVI

POURCENTAGE DE LUMIERE TRANSMISE DANS UN ANGLE  $\phi$

$\phi$	Emulsion à grain tabulaire (Exemple)	Emulsion à grain non tabulaire (Témoin)	Réduction en %
30°	2%	6%	67%
50°	5%	15%	67%
70°	12%	24%	50%
80°	25%	33%	24%
84°	40%	40%	0%

5 Exemple illustrant la sensibilisation spectrale dans le bleu de l'émulsion à grains tabulaires A

On prépare une émulsion tabulaire de bromoiodure d'argent à 3% d'iodure en mole, de la façon suivante :

10 A 3,0 litres d'une solution à 1,5% de gélatine, à la température de 60°C, contenant 0,17 M de bromure de potassium, on ajoute par double jet et en agitant, une solution 4,34 M en KBr et contenant 3% de gélatine et une solution 4,0 M de nitrate d'argent ; on réalise l'addition en 2,5 mn en maintenant le pBr à 0,8 et en consommant 4,8% de 15 la quantité totale d'argent utilisée. On arrête l'addition de la solution de bromure et l'on poursuit l'addition de la solution de nitrate d'argent pendant 1,8 mn jusqu'à atteindre un pBr de 1,3 ce qui consomme 4,3% de l'argent utilisé. On ajoute ensuite simultanément la solution de 20 nitrate d'argent et une solution de gélatine à 6% contenant 4,0 M de bromure de potassium et 0,12 M d'iodure de potassium ; on réalise cette addition en 24,5 mn avec des débits accélérés (en multipliant le débit par 2,0 entre le

7



début et la fin de l'opération) et en maintenant le pBr à 1,3, ce qui consomme 87,1% de l'argent total utilisé. On arrête l'addition de la solution de bromure et l'on poursuit l'addition de la solution de nitrate d'argent pendant 1,6 mn avec un débit consommant 3,8% de l'argent total utilisé et jusqu'à atteindre un pBr de 2,7.

On refroidit ensuite l'émulsion à 35°C, on lui ajoute 279 g de gélatine phtalylée dissoute dans 1 litre d'eau distillée et on la lave par coagulation. On a ainsi obtenu une émulsion de bromoiodure d'argent à 3% en mole d'iodure, dont les grains ont un diamètre moyen de 1,0 µm et une épaisseur moyenne d'environ 0,10 µm, ce qui donne un indice de forme 10:1. Ces grains tabulaires représentent plus de 85% de la surface projetée du total des grains d'halogénures d'argent présents dans la couche d'émulsion.

On sensibilise l'émulsion chimiquement avec du thiocyanate de sodium, du thiosulfate de sodium et du tétrachloroaurate de potassium.

#### COUCHE N° 1

Un échantillon de cette émulsion sensibilisée chimiquement est appliqué sur un support de film en triacétate de cellulose. La couche d'émulsion obtenue comprend l'émulsion tabulaire de bromoiodure d'argent à raison par mètre carré de 1,8 g d'argent et 2,9 g de gélatine à laquelle on a ajouté un coupleur formateur de colorant magenta, la 1-(6-chloro-2,4-diméthylphényl)-3- $\alpha$ -(m-pentadecylphénoxy)-butyramido-5-pyrazolone (0,79 g/m<sup>2</sup>), de la 2-octadécyl-5-sulfohydroquinone (1,69 g/mole d'argent) et du 4-hydroxy-6-méthyl-1,3,3a,7-tétrazaindène (3,62 g/mole d'argent).

#### COUCHE N° 2

Un deuxième échantillon de l'émulsion tabulaire de bromoiodure d'argent est sensibilisé spectralement au bleu par addition de  $3 \times 10^{-4}$  mole par mole d'argent du sel de la triéthylamine de l'hydroxyde d'anhydro-5,6-diméthoxy-5-méthylthio-3,3'-di(3-sulfopropyl)thiocyanine ( $\lambda_{\max}$  490 nm).



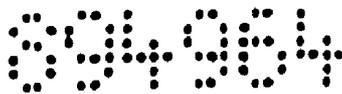
Comme précédemment, on applique ensuite en couche cette émulsion sensibilisée spectralement, avec le même coupleur formateur de colorant magenta que dans la couche 1. On expose chaque produit pendant 1/25<sup>ème</sup> de seconde à travers une  
5 échelle de densité de 0 à 3,0, en utilisant une source de lumière au tungstène à 5400°K, d'une puissance de 500 W. On traite pendant 3 mn dans un révélateur chromogène du type décrit dans British Journal of Photography Annual, 1979 p. 204-206.

10 Le produit n° 2 présente une rapidité photographique 0,42 log E plus élevée que celle du produit 1, ce qui montre la contribution de la sensibilisation dans le bleu à l'accroissement de la rapidité.

Sensibilisation d'une émulsion de chlorure d'argent à grains  
15 d'indice de forme élevé.

Une émulsion de chlorure d'argent à grains tabulaires d'indice de forme élevé est préparée de la façon suivante :

Dans un réacteur, on introduit 2,0 l d'une solution contenant 0,63% d'un copolymère de méthacrylate de 3-thiapentyle, d'acide acrylique et d'acide 2-méthacryloyloxyéthyl-1-sulfonique sous forme de sels de sodium et 0,35% d'adénine. La solution est aussi — 0,5 M en chlorure de calcium et 0,0125 M en bromure de sodium. On ajuste le pH à 2,6, à la température de 55°C. On ajoute ensuite dans le réacteur par  
20 double jet à débits constants, une solution 2,0 M de chlorure de calcium et une solution 2,0 M de nitrate d'argent ; on réalise cette addition en 1 mn ce qui consomme 1,2% du nitrate d'argent total utilisé. On poursuit l'addition des solutions pendant 15 mn avec des débits accélérés, en multipliant les  
30 débits par 2,33 entre le début et la fin de l'opération ; on consomme ainsi 28,9% de la quantité totale du nitrate d'argent utilisée. On maintient le pCl pendant toute la préparation à la valeur lue dans le réacteur 1 mn après le commencement de l'addition. On poursuit l'addition des solutions pendant  
35 encore 26 mn à débit constant en consommant 70% du nitrate



d'argent total utilisé. On ajoute lentement une solution d'hydroxyde de sodium 0,2 M pendant le premier tiers de la précipitation pour maintenir le pH à 2,6 à 55°C. Au total, on a précipité 2,6 moles d'argent.

5 Les grains tabulaires de cette émulsion ont un diamètre moyen de 4,0 à 4,5  $\mu\text{m}$  et une épaisseur moyenne de 0,28  $\mu\text{m}$ . La population des grains dont l'épaisseur est inférieure à 0,5  $\mu\text{m}$  et le diamètre supérieur à 0,6  $\mu\text{m}$  ont environ un indice de forme moyen 15:1 et représentant au  
10 moins 80% de la surface projetée totale des grains. Ces grains tabulaires sont apparemment de forme dodécaédrique, ce qui suggère la présence d'arêtes {110} et {111}.

Cette émulsion de chlorure d'argent à grains tabulaires est séparée en quatre parties. La partie A n'est  
15 sensibilisée ni chimiquement, ni spectralement, et est appliquée sur un support de film en polyester à raison de 1,07 g d'argent de 4,3 g de gélatine par mètre carré.

La partie B est sensibilisée ainsi : On lui ajoute 1,0 mg par mole d'argent de sulfure d'or, puis on la main-  
20 tient 5 mn à 65°C. L'émulsion est sensibilisée spectralement en la maintenant 10 minutes à 40°C avec 0,75 mmole/mole d'argent du sel de sodium de l'hydroxyde d'anhydro-5-chloro-9-éthyl-5'-phényl-3,3'-di(3-sulfopropyl)oxacarbocyanine, puis on applique l'émulsion en couche comme la partie A. Les  
25 sensibilisations chimiques et spectrales sont optimales pour les sensibilisateurs utilisés.

Les parties C et D sont sensibilisées de façon optimale. A la partie C, on ajoute 0,75 mmole/mole d'argent  
d'hydroxyde d'anhydro-5-chloro-9-éthyl-5'-phényl-3,3'-bis-  
30 (3-sulfopropyl)oxacarbocyanine sous forme de sel de sodium et on porte l'émulsion pendant 10 mn à 40°C. Ensuite, on ajoute une solution à 3,0% en mole de bromure de sodium par rapport au total des halogénures, puis on chauffe l'émulsion pendant 5 mn à 40°C. On ajoute alors 5 mg par  
35 mole d'argent de thiosulfate de sodium pentahydraté,





1600 mg/mole d'argent de thiocyanate de sodium, 5 mg par mole d'argent de tétrachloroaurate de potassium et on chauffe l'émulsion pendant 5 mn à 65°C avant l'application en couche. La partie D est sensibilisée comme la partie C, excepté  
5 qu'on utilise 10 mg/mole d'argent de thiosulfate de sodium pentahydraté.

On expose chaque couche pendant 1/50ème de seconde à une source de lumière au tungstène de 5000°K et d'une puissance de 600 W puis on traite pendant 8 mn à 20°C dans  
10 un révélateur superficiel au sulfate de N-méthyl-p-amino-phénol et à l'acide ascorbique. Les résultats sensitométriques sont présentés au tableau ci-dessous.

7

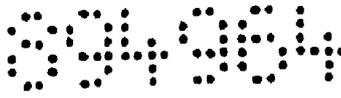
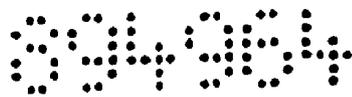


TABLEAU XVII

	<u>Sensibilisation</u>	<u>Rapidité relative</u>	<u>D<sub>min</sub></u>
Partie A		----*	0,05
Partie B	Au <sub>2</sub> S + colorant	----*	0,05
Partie C	Colorant $\bar{+}$ NaBr + $\bar{S}$ + SCN + Au $\bar{/}$	277	0,06
Partie D	Colorant + NaBr + $\bar{S}$ + SCN + Au $\bar{/}$	298	0,13

\* Dans les conditions de cette expérimentation, la densité maximale n'atteint pas le seuil de sensibilité de 0,1 au-dessus du voile ; toutefois, avec une autre exposition et d'autres conditions de traitement, on obtient une image avec les échantillons A et B. pour une exposition à 365 nm, la rapidité des échantillons A et B est inférieure à 2 log E (environ 200 unités de rapidité relative) à celle des échantillons B et D.





Le tableau XVII montre la rapidité supérieure des émulsions sensibilisées de façon optimale conformément à l'invention.

Emulsion constituée des grains tabulaires à image latente interne

5 A 5,0 litres d'une solution à 0,9% de gélatine à 80°C et dont le pBr est ajusté à 1,3 avec du bromure de sodium qui contient  $2,44 \times 10^{-4}$  mole de germes d'ensemencement d'iodure d'argent de 0,026  $\mu\text{m}$ , on ajoute en agitant et par  
10 double jet une solution 1,25 M de nitrate d'argent et une solution 1,25 M de bromure de sodium ; on réalise cette addition en 1 mn avec un débit consommant 0,1% du nitrate d'argent total utilisé dans cette précipitation. Tout en maintenant le pBr à 1,3 , on ajoute les solutions de bromure  
15 de sodium et de nitrate d'argent pendant 10,9 mn avec des débits accélérés (les débits sont multipliés par 29,4 entre le début et la fin de l'opération) ce qui consomme 17,2% du nitrate d'argent total utilisé. En maintenant le pBr à 1,3 on ajoute une solution 5,0 M de bromure de sodium et 5,0 M  
20 de nitrate d'argent par double jet en 13,9 mn et avec des débits accélérés (les débits étant multipliés par 2,2 entre le début et la fin de l'opération) et on consomme 68,8% du nitrate d'argent total utilisé. On ajuste ensuite le pBr à 2,8 en ajoutant en 4 mn une solution 5,0 M de nitrate  
25 d'argent ce qui consomme 11,0% du nitrate d'argent total utilisé. On refroidit l'émulsion à 35°C et on ajuste le pBr à 3,0 par addition de  $\text{AgNO}_3$  (2,9% du nitrate d'argent total utilisé). Au total, on a engagé environ 4 moles de nitrate d'argent pour précipiter ces grains.

30 Les grains tabulaires de l'émulsion de bromiodure d'argent obtenue ont un diamètre moyen de 2,8  $\mu\text{m}$ , une épaisseur moyenne de 0,09  $\mu\text{m}$  et un indice de forme moyen d'environ 31:1.

35 On sensibilise chimiquement cette émulsion de la façon suivante. A 35°C, on ajuste son pH à 4,0 et son

7



pAg à 6,0. On ajoute ensuite, par mole d'argent, 3,0 mg de thiosulfate de sodium pentahydraté et 3,0 mg de tétrachloroaurate de potassium, puis on chauffe l'émulsion à 80°C et on la conserve 20 mn.

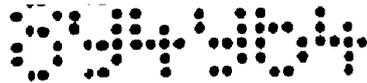
5 A 35°C, on ajuste à 6,0 le pH d'une solution de 2,5 l de gélatine à 0,4% contenant 0,20 mole d'argent de l'émulsion de bromiodure d'argent à grains tabulaires décrite ci-dessus. On élève la température à 80°C et on ajuste le pBr à 1,6. En maintenant le pBr à cette valeur, on ajoute 10 une solution 2,5 M de bromure de sodium et une solution 2,5 M de nitrate d'argent ; on réalise cette addition par double jet en 28 mn avec des débits accélérés (les débits étant multipliés par 6,6 entre le début et la fin de l'opération) ; on consomme ainsi 78,7% de la quantité totale 15 de nitrate d'argent engagée dans cette précipitation. On ajoute ensuite la solution de nitrate d'argent à débit constant pendant 9,5 mn jusqu'à obtenir un pBr de 3,0, ce qui consomme 21,3% du nitrate d'argent total utilisé. Au total 20 on a environ utilisé 0,8 mole de nitrate d'argent dans cette précipitation.

On refroidit l'émulsion à 35°C, on lui ajoute 30 g de gélatine phtalylée et on la lave deux fois par coagulation.

25 On a obtenu une émulsion de bromiodure d'argent à grains tabulaires possédant une sensibilité interne ; le diamètre moyen de ces grains est de 5,5  $\mu\text{m}$ , leur épaisseur moyenne de 0,14  $\mu\text{m}$  et leur indice de forme moyen est environ de 40:1. Les grains tabulaires représentent au moins 85% de la surface projetée totale des grains d'halogénures 30 d'argent.

On sensibilise ensuite spectralement cette émulsion en lui ajoutant 502 mg/mole d'argent du sel de sodium de l'hydroxyde d'anhydro 5-chloro-9-éthyl-5'-phényl-3'-(3-sulfobutyl)-3-(3-sulfopropyl)-oxacarbocyanine et 144 mg 35 par mole d'argent du sel de sodium de l'hydroxyde d'anhydro-

7



11-éthyl-1,1'-bis-(3-sulfopropyl)napht[1,2-d]oxazolocarbo-  
cyanine. En outre, on ajoute à cette solution sensibilisée  
spectralement une solution à 3,0% en mole d'iodure par  
rapport à la quantité totale d'halogénures d'argent.

- 5 On applique cette émulsion tabulaire à sensibilité  
interne sur un support de film en polyester à raison de  
2,15 g d'argent et de 10,4 g de gélatine par mètre carré.  
On expose pendant 1/100ème de seconde à travers une échelle  
de densités continue de 0 à 4,0, en intercalant un filtre  
10 Wratten 12 et en utilisant une source à lumière au tung-  
stène de 5500°K d'une puissance de 600 W. On traite pendant  
6 mn à 20°C dans un révélateur au sulfate de N-méthyl-p-  
aminophénol et à l'hydroquinone contenant en outre de  
15 l'iodure de potassium. L'image négative interne présente  
une bonne discrimination avec une densité minimale de 0,20  
et une densité maximale de 1,36.

ExempleA. Préparation des émulsions au bromure d'argentEmulsion 1

A 8,0 litres d'une solution de gélatine d'os à 1,5% en  
5 masse bien agitée, et contenant 0,14 M de bromure de potas-  
sium, on ajoute par double jet et avec des débits constants  
une solution 1,15 M de bromure de potassium et une solution  
1,0 M de nitrate d'argent. On réalise cette précipitation en  
2 minutes à pBr 0,85 et à 60°C et on consomme 2,3% de l'argent  
10 total. On ajoute ensuite une solution 2,0 M de nitrate d'ar-  
gent à débit constant et environ en 5 minutes, jusqu'à  
atteindre un pBr de 1,2 à 60°C ; on consomme ainsi 5,7% de  
l'argent total utilisé. Par double jet et avec des débits  
accélérés (multipliés par 5,6 entre le début et la fin de la  
15 précipitation), on ajoute une solution 2,3 M de bromure de  
potassium et une solution 2,0 M de nitrate d'argent. On réalise  
cette addition en 25,6 mn à 60°C en réglant le pBr à 1,2 et  
on consomme 49,4% de l'argent total utilisé. A débit constant,  
20 on ajoute une solution de nitrate d'argent 2,0 M ; on effec-  
tue cette addition en 5,4 mn à 60°C jusqu'à atteindre un pAg  
de 8,25, en consommant 7,7% de l'argent total utilisé. Par  
double jet, et à débits constants, on ajoute une solution  
2,3 M de bromure de potassium et une solution 2,0 M de nitrate  
d'argent. On effectue cette addition en 49,4 mn et à 60°C  
25 en réglant le pAg à 8,25 ce qui consomme 34,9% de l'argent  
total utilisé. Au total, on a consommé environ 11,3 moles  
d'argent pour la préparation de cette émulsion.

Après la précipitation, on refroidit l'émulsion à 40°C  
et on lui ajoute 2,2 litres d'une solution de gélatine phta-  
30 lylée à 15,3% en masse. On lave l'émulsion par coagulation  
selon le procédé décrit au brevet des Etats-Unis d'Amérique  
2 614 929. Puis, on ajoute 1,9 litre d'une solution de géla-  
tine d'os à 13,5% en masse et on ajuste le pH à 5,5 et le  
pAg à 8,2 à 40°C.

35 Les grains tabulaires de bromure d'argent obtenus ont

7



161

un diamètre moyen de  $1,67 \mu\text{m}$ , une épaisseur moyenne de  $0,10 \mu\text{m}$  et ces grains occupent plus de 95% de la surface projetée. L'indice de forme moyen est 16,7:1.

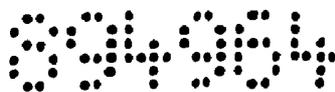
### Emulsion 2

5 A 6,0 litres d'une solution aqueuse bien agitée de  
gélatine d'os à 1,5% en masse, contenant 0,14 M de bromure  
de potassium, on ajoute par double jet une solution 1,15 M  
KBr et une solution 1,0 M de nitrate d'argent ; on effectue  
cette addition en 2 mn à débit constant en maintenant un  
10 pBr de 0,85 à  $65^\circ\text{C}$ , ce qui consomme 1,6% de l'argent total  
utilisé. Après 0,5 mn à pBr 0,85 à  $65^\circ\text{C}$ , on ajoute une  
solution 2,0 M de nitrate d'argent en approximativement  
7,5 mn jusqu'à atteindre un pBr de 1,23 à  $65^\circ\text{C}$ , ce qui con-  
somme 6,0% de l'argent total utilisé. Des solutions 2,3 M de  
15 bromure de potassium et 2,0 M de nitrate d'argent sont ajoutées  
en réglant le pBr à 1,23 à  $65^\circ\text{C}$  ; on effectue cette addition  
en 25,5 mn par double jet avec des débits accélérés (multi-  
pliés par 5,6 entre le début et la fin de l'addition), ce qui  
consomme 29,8% de l'argent total utilisé. On ajoute une solu-  
20 tion 2,0 M de nitrate d'argent à débit constant en environ  
6,5 mn jusqu'à atteindre un pAg de 8,15 à  $65^\circ\text{C}$ , ce qui con-  
somme 6,4% de l'argent total utilisé. Puis, on ajoute une  
solution 2,3 M de bromure de potassium et une solution 2,0 M  
de nitrate d'argent ; on effectue cette addition en 70,8 mn  
25 par double jet avec des débits constants pAg 8,15 et à  $65^\circ\text{C}$ ,  
en consommant 56,2% de l'argent total utilisé.

On a utilisé environ 10 moles d'argent pour préparer  
cette émulsion.

Après la précipitation de l'émulsion on la refroidit  
30 à  $40^\circ\text{C}$  et on lui ajoute 1,65 litre de gélatine phtalylée  
(solution à 15,3% en masse), puis on la lave deux fois par  
coagulation selon le procédé décrit dans le brevet des  
Etats-Unis d'Amérique 2 614 929. On ajoute ensuite 1,55 litre  
de gélatine d'os (solution à 13,3% en masse) et on ajuste  
35 le pH à 6,5 et le pAg à 8,3 à  $40^\circ\text{C}$ .

7



Les grains tabulaires de bromure d'argent obtenus ont un diamètre moyen de  $2,08 \mu\text{m}$ , une épaisseur moyenne de  $0,12 \mu\text{m}$ , un indice de forme moyen de 17,3:1 et ces grains occupent plus de 95% de la surface projetée.

5     Emulsion 3

A 8,0 litres d'une solution aqueuse de gélatine d'os (1,5% en masse) bien agitée contenant 0,14 M de bromure de potassium, on ajoute une solution 1,15 M de KBr et une solution 1,0 M de  $\text{AgNO}_3$  ; on effectue cette addition en 2 mn  
10 par double jet et avec des débits constants, en maintenant le pBr à 0,85 à  $60^\circ\text{C}$ , ce qui consomme 3,6% de l'argent total utilisé. On ajoute ensuite à débit constant en 5 mn une solution de 2,0 M de  $\text{AgNO}_3$  jusqu'à atteindre un pBr de 1,2 à  $60^\circ\text{C}$  ce qui consomme 8,8% de l'argent total utilisé. Par  
15 double jet et avec des débits accélérés (multipliés par 5,6 entre le début et la fin de l'addition), on ajoute une solution 2,3 M de KBr et une solution 2,0 M de  $\text{AgNO}_3$  ; on effectue cette addition en 25,5 mn en maintenant le pBr à 1,2 à  $60^\circ\text{C}$ , ce qui consomme 75,2% de l'argent total utilisé.

20     On ajoute ensuite en 5,73 mn une solution 2,0 M de  $\text{AgNO}_3$  à débit constant jusqu'à atteindre un pAg de 7,8 à  $60^\circ\text{C}$ , ce qui consomme 12,4% de l'argent total utilisé.

On a utilisé environ 7,4 moles d'argent au total pour préparer cette émulsion.

25     Après la précipitation, on refroidit l'émulsion à  $40^\circ\text{C}$  et on ajoute 1,4 litre de gélatine phtalylée (solution à 15,3% en masse). On lave l'émulsion par coagulation selon le procédé décrit au brevet des Etats-Unis d'Amérique 2 614 919, puis on ajoute 1,3 litre d'une solution de gélatine d'os à  
30 13,5% en masse et on ajuste le pH à 5,5 et le pAg à 8,2 à  $40^\circ\text{C}$ .

Les grains tabulaires de bromure d'argent obtenus ont un diamètre moyen de  $1,43 \mu\text{m}$ , une épaisseur moyenne de  $0,07 \mu\text{m}$ , un indice de forme moyen de 20,4:1 et ils occupent  
35 plus de 95% de la surface projetée.

Emulsion 4

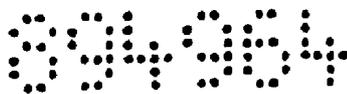
A 4,5 litres d'une solution aqueuse bien agitée de gélatine d'os (0,75% en masse), contenant 0,14 M de KBr, on ajoute une solution 0,39 M de KBr et une solution 0,10 M de  $\text{AgNO}_3$  ; on effectue cette addition en 8 mn avec des débits constants en maintenant le pBr à 0,85 à 55°C, ce qui consomme 3,4% de l'argent total utilisé. L'émulsion est maintenue pendant 0,5 mn à pBr 0,85 et à 55°C, après quoi on lui ajoute une solution  $\text{AgNO}_3$  2,0 M en 18 mn et à débit constant jusqu'à atteindre un pBr de 1,23 à 55°C, ce qui consomme 15,4% de l'argent total utilisé. Par double jet et avec des débits accélérés (multipliés par 5,6 entre le début et la fin de l'addition), on ajoute en 27 mn une solution KBr 2,3 M et une solution  $\text{AgNO}_3$  2,0 M en maintenant le pBr à 1,23 à 55°C, ce qui consomme 64,1% de l'argent total utilisé. On ajoute ensuite une solution 2,0 M de  $\text{AgNO}_3$  à débit constant en 8 mn environ jusqu'à atteindre un pAg de 8,0 à 55°C, ce qui consomme 17,1% de l'argent total utilisé.

On a utilisé environ 4,7 moles d'argent pour préparer cette émulsion.

Après la précipitation, on refroidit l'émulsion à 40°C, on lui ajoute 0,85 litre de gélatine phtalylée (solution à 15,3% en masse) et on la lave deux fois par coagulation selon le procédé décrit au brevet des Etats-Unis d'Amérique 2 614 929. On ajoute ensuite 0,8 litre d'une solution de gélatine d'os à 13,3% en masse et on ajuste le pH à 5,5 et le pAg à 8,3 à 40°C.

Les grains de bromure d'argent ont un diamètre moyen de 2,09  $\mu\text{m}$ , une épaisseur moyenne de 0,08  $\mu\text{m}$ , un indice de forme moyen de 26,1:1 et ils occupent plus de 95% de la surface projetée totale.

7

Emulsion 5

A 6,0 litres d'une solution aqueuse bien agitée de gélatine d'os à 1,5% en masse, contenant 0,14 M de KBr, on ajoute par double jet à débits constants, une solution  
5 1,15 M de KBr et une solution 1,10 M de  $\text{AgNO}_3$  ; on effectue cette addition en 16 mn en maintenant le pBr à 0,85 à 55°C, ce qui consomme 3,4% de l'argent total utilisé. On ajoute ensuite par double jet une solution 2,3 M de KBr et une solution 2,0 M de  $\text{AgNO}_3$  ; on effectue cette addition en 25 mn  
10 environ, avec des débits accélérés (multipliés par 5,0 entre le début et la fin), en maintenant le pBr à 0,85 à 55°C, ce qui consomme 64,4% de l'argent total utilisé.

On ajoute à débit constant, en 15 mn environ, une solution 2,0 M de nitrate d'argent, jusqu'à ce que le pAg atteigne 8,0 à 55°C, ce qui consomme 32,2% de l'argent total  
15 utilisé.

On a utilisé au total 4,66 moles d'argent pour préparer cette émulsion.

Après la précipitation, l'émulsion est refroidie à 40°C et on lui ajoute 0,85 litre d'une solution de gélatine phtalylée à 15,3% en masse, puis on la lave par coagulation selon le procédé du brevet des Etats-Unis d'Amérique 2 614 929. On ajoute ensuite 0,8 litre d'une solution de gélatine d'os à 13,3% en masse et on ajuste le pH à 5,5 et le pAg à 8,1 à  
25 40°C.

Les grains tabulaires de bromure d'argent obtenus ont un diamètre moyen de 2,96  $\mu\text{m}$ , une épaisseur moyenne de 0,08  $\mu\text{m}$ , un indice de forme de 37:1 et ils occupent plus de 95% de la surface projetée totale.

Emulsion A (témoin)

A 2,2 litres d'une solution aqueuse de gélatine phtalylée à 4,54% en masse, bien agitée, à pH 5,6, on ajoute par double jet une solution 3,5 M de KBr et une solution 3,5 M de  $\text{AgNO}_3$  ; on effectue cette addition en maintenant la tem-

7



pérature à 70°C et le pAg à 8,3. Les solutions d'halogénure et de nitrate sont ajoutées par étapes, selon le procédé décrit à la demande de brevet allemande 2 107 118 ; on effectue l'addition en sept étapes de 4 mn, en accroissant les débits suivant la progression X, (pas d'accélération des débits), 2,3 X ; 4 X ; 6,3 X ; 9 X ; 12,3 X et 16 X ml/mn, entre le début et la fin de l'addition.

On a utilisé environ 7,0 moles d'argent pour préparer cette émulsion.

10 Après la précipitation, on ajoute 0,4 litre d'une solution aqueuse de gélatine phtalylée à 10,0% en masse, à 40°C, et on lave l'émulsion deux fois par coagulation, selon le procédé du brevet des Etats-Unis d'Amérique 2 614 929. On ajoute ensuite 2,0 litres d'une solution aqueuse de gélatine d'os à 10,5% en masse et on ajuste le pH à 5,5 et le pAg à 8,5 à 40°C.

#### Emulsion B (témoin)

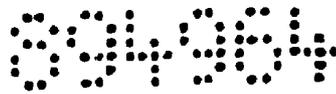
20 A 2,0 litres d'une solution aqueuse contenant 1,25% en masse de gélatine d'os et 3,75% en masse de gélatine phtalylée, on ajoute 558 g (0,6 mole) de l'émulsion A et on agite à pH 5,8.

On ajoute ensuite par double jet une solution 3,5 M de KBr et une solution 3,5 M de AgNO<sub>3</sub> ; on effectue cette addition à 70°C, en maintenant le pAg à 8,3. Les solutions d'halogénure et de nitrate sont ajoutées par étapes, selon le procédé décrit à la demande de brevet allemand 2 107 118 ; on effectue l'addition en sept étapes de 4 mn en accroissant les débits suivant la progression X ; 1,2 X ; 1,5 X ; 1,8 X ; 2,0 X ; 2,4 X et 2,7 X ml/mn entre le début et la fin de l'addition.

30 On a utilisé environ 6,4 moles d'argent en plus des grains d'ensemencement, pour préparer cette émulsion.

Après la précipitation, on ajoute à 40°C 0,65 litre d'une solution aqueuse de gélatine phtalylée à 10% en masse et on lave l'émulsion deux fois par coagulation selon le

35



procédé du brevet 2 614 929. On ajoute ensuite 2,0 litres d'une solution aqueuse de gélatine d'os à 10,5% en masse et on ajuste le pH à 5,5 et le pAg à 8,5 à 40°C.

Emulsion C (témoin)

5 A 2,0 litres d'une solution aqueuse contenant 2,8% en masse de gélatine d'os et 2,2% en masse de gélatine phtalylée, on ajoute 1169 g (1,3 mole) de l'émulsion B et on agite à pH 5,7.

On ajoute ensuite par double jet une solution 3,5 M de  
10 KBr et une solution 3,5 M de  $\text{AgNO}_3$  ; on effectue cette addition à 70°C en maintenant le pAg à 8,3. Les solutions d'halogénure et de nitrate sont ajoutées par étapes selon le procédé de la demande de brevet allemand 2 107 118 ; on effectue l'addition en douze étapes de 4 mn en accroissant les débits  
15 suivant la progression X ; 1,2 X ; 1,3 X ; 1,5 X ; 1,6 X ; 1,8 X ; 1,9 X ; 2,1 X ; 2,3 X ; 2,5 X ; 2,7 X et 2,9 X ml/mn entre le début et la fin.

On a utilisé 5,7 moles d'argent, en plus des grains d'ensemencement pour préparer cette émulsion.

20 Après la précipitation, on ajoute à 40°C 0,96 litre d'une solution aqueuse de gélatine phtalylée à 10% en masse et on lave l'émulsion deux fois par coagulation selon le procédé décrit au brevet des Etats-Unis d'Amérique 2 614 929. On ajoute ensuite 2,0 litres d'une solution aqueuse de géla-  
25 tine d'os à 10,5% en masse et on ajuste le pH à 5,5 et le pAg à 8,5 à 40°C.

Emulsion D (témoin)

A 1,3 litre d'une solution aqueuse de gélatine d'os (5,07% en masse) on ajoute 1395 g (1,4 mole) de l'émulsion C  
30 et on agite à pH 5,3. On ajoute ensuite par double jet, en maintenant le pAg à 8,3 à 70°C, une solution 3,5 M de KBr et une solution 3,5 de  $\text{AgNO}_3$ . Les solutions d'halogénure et de nitrate sont ajoutées pendant 60 mn avec des débits accélérés (multipliés par 1,86 entre le début et la fin), ce qui con-  
35 somme 89% de l'argent total utilisé. On ajoute ensuite les

7



solutions d'halogénure et de nitrate à débit constant pendant 5 mn, ce qui consomme 11% de l'argent total utilisé.

On a utilisé environ 2,1 moles d'argent en plus des grains d'ensemencement pour préparer cette émulsion.

5       Après la précipitation, on ajoute 0,70 litre d'une solution aqueuse de gélatine phtalylée (10% en masse) à 40°C et on lave l'émulsion deux fois par coagulation suivant le procédé du brevet des 'Etats-Unis d'Amérique 2 614 929. On ajoute ensuite 1,0 litre d'une solution aqueuse de géla-  
10       tine d'os (10,5% en masse) et on ajuste le pH à 5,5 et le pAg à 8,5 à 40°C.

Les caractéristiques physiques des émulsions à grains tabulaires et des émulsions témoins sont rassemblées au Tableau XVIII.

7

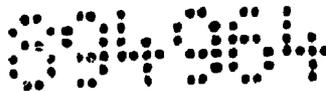


TABLEAU XVIII

Emulsion	Forme de grain	Diamètre moyen de grain	Epaisseur moyenne de grain	Indice de forme	% de surface projetée des grains tabulaires
1	tabulaire	1,67 $\mu\text{m}$	0,10 $\mu\text{m}$	16,7:1	>95
2	"	2,08 $\mu\text{m}$	0,12 $\mu\text{m}$	17,2:1	>95
3	"	1,43 $\mu\text{m}$	0,07 $\mu\text{m}$	20,4:1	>95
4	"	2,09 $\mu\text{m}$	0,08 $\mu\text{m}$	26,1:1	>95
5	"	2,96 $\mu\text{m}$	0,08 $\mu\text{m}$	37:1	>95
A	octaédrique	0,27 $\mu\text{m}$	*	$\approx$ 1:1	**
B	"	0,64 $\mu\text{m}$	*	$\approx$ 1:1	**
C	"	1,20 $\mu\text{m}$	*	$\approx$ 1:1	**
D	"	1,30 $\mu\text{m}$	*	$\approx$ 1:1	**

\* Environ égale au diamètre du grain.

\*\* Pas de grains tabulaires d'un diamètre supérieur à 0,6  $\mu\text{m}$ .



**B. Sensibilisation des émulsions**

Les émulsions AgBr à grains tabulaires et les émulsions AgBr témoins à grains octaédriques sont sensibilisées de façon optimale, chimiquement, puis spectralement dans le 5 vert selon ce qui est précisé au Tableau XIX ci-dessous.

Les valeurs sont exprimées en mg de sensibilisateur par mole d'argent.

7

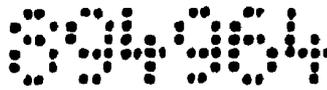


TABLEAU XIX

Emulsion Tabulaire	SENSIBILISATION CHIMIQUE*				SENSIBILISATION SPECTRALE**	
	Or	Soufre	Thiocyanate	Durée & Température	Colorant A	Colorant A
1	3,5	7,0	175	30'	≈70°C	500
2	5,0	10,0	175	10'	≈70°C	700
3	5,0	10,0	225	30'	≈70°C	750
4	5,0	10,0	225	10'	≈70°C	750
5	4,0	8,0	225	30'	≈70°C	700
Témoin						
A	10,0	15,0	800	30'	≈70°C	700
B	3,2	4,8	800	30'	≈70°C	370
C	0,9	1,35	150	30'	≈70°C	170
D	1,0	1,5	150	30'	≈70°C	80

\* Or = tétrachloroaurate de potassium  
 Soufre = thiosulfate de sodium pentahydraté  
 Thiocyanate = thiocyanate de sodium

\*\* Colorant A = hydroxyde d'anhydro-5-chloro-9-éthyl-5'-phényl-3'-  
 (3-sulfobutyl)-3-(3-sulfopropyl)oxacarbocyanine,  
 sel de sodium.



### C. Couches d'émulsion

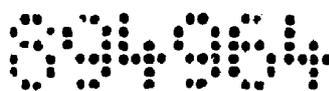
On applique les émulsions à grains tabulaires et les émulsions témoins en couche unique sur support de triacétate de cellulose, à raison par mètre carré de 1,07 g d'argent et 2,15 g de gélatine. Les couches contiennent en outre, une dispersion en solvant d'un coupleur formateur d'image magenta, la 1-(2,4-di-méthyl-6-chlorophényl)-3- $\alpha$ -(3-n-pentadécyl-phénoxy)-butyramido- $\gamma$ -5-pyrazolone à raison de 0,75 g/m<sup>2</sup>, un antivoile, le 4-hydroxy-6-méthyl-1,3,3a,7-tétrazaindène (sel de sodium), à raison de 3,6 g/mole d'argent et 3,5 g/mole d'argent de 5-sec-octadécylhydroquinone-2-sulfonate de potassium.

On applique une surcouche de gélatine (0,51 g/m<sup>2</sup>) et on tanne avec 1% de bis(vinylsulfonylméthyléther) par rapport à la gélatine totale.

### D. Comparaison des relations rapidité/granularité

Au moyen d'une source de lumière au tungstène de 3000°K et d'une puissance de 600 watts, on expose les couches pendant 1/100ème s à travers un ensemble constitué par une échelle de densités de 0 à 3,0, un filtre Wratten N° 9 et un filtre neutre d'une densité de 1,2. On traite avec des durées différentes, échelonnées entre 1,5 mn et 6 mn à 37,7°C dans un révélateur du type décrit dans British Journal of Photography Annual, 1979, page 204, (révélateur chromogène), de façon à obtenir des niveaux de voile harmonisés.

Les mesures de rapidité relative et de granularité sont faites indépendamment à 0,25 unités de densité au-dessus du voile. La variation du logarithme de la rapidité dans le vert, en fonction de la granularité rms  $\times 10^3$  est représentée à la figure 7. Le logarithme de la rapidité est égal à 100 (1-log E), où E représente l'exposition en lx.s à une densité de 0,25 au dessus du voile. On constate que les émulsions à grains tabulaires de bromure d'argent ont une relation rapidité/granularité meilleure que celle des



émulsions témoins non tabulaires.

E. Séparation de la rapidité dans le bleu et de la rapidité dans le minus bleu

Les émulsions à grains tabulaires N° 1, 3, 4 et 5, sont comparées avec les émulsions à grains non tabulaires A, B et D, en ce qui concerne la séparation des rapidités dans le bleu et dans le minus bleu. On sensibilise les émulsions chimiquement et spectralement, de façon optimale. On les applique en couches et on les expose pendant 1/100ème s dans la région bleue du spectre en utilisant une source de lumière au tungstène de 5500°K d'une puissance de 600 watts et un ensemble constitué par une échelle de densités de 0 à 3,0 et un filtre Wratten N° 36 + 38 A. L'exposition dans le minus bleu est réalisé de la même façon mais avec un filtre Wratten N° 9 à la place du filtre Wratten N° 36 + 38 A.

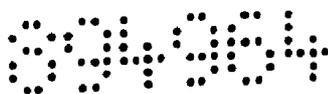
Les sensibilisations chimique et spectrale ont été faites comme décrit ci-dessus.

Les échantillons sont ensuite traités de la même façon que pour l'essai relatif à l'évaluation de la rapidité/granularité.

Les valeurs de la rapidité relative sont mesurées à 0,25 unité de densité au-dessus du voile. Les résultats sensitométriques sont rassemblés au tableau XX.

7





Les résultats du tableau XX montrent que dans le cas des émulsions AgBr à grains tabulaires, la séparation de la rapidité dans le bleu et de la rapidité dans le minus bleu est meilleure. Des émulsions AgBr à grains tabulaires d'indice de forme élevé qui ont été sensibilisées de façon optimale dans le minus bleu présentent donc une séparation de sensibilité dans le minus bleu et le bleu, meilleure que celle d'émulsions AgBr à grains non tabulaires qui ont été sensibilisées de façon optimale.

10 Exemples illustrant les propriétés des bromiodures d'argent dont la distribution en iodure est uniforme

A. Préparation d'émulsions

Emulsion 1

15 A 30,0 litres d'une solution aqueuse de gélatine d'os à 0,8% en masse et contenant 0,10 M de KBr, bien agitée, on ajoute par double jet et à débits constants une solution 1,20 M de KBr et 1,2 M de  $\text{AgNO}_3$ ; on effectue cette addition en 5 mn à pBr 1,0 et 75°C, ce qui consomme 2,40% de l'argent total utilisé. On ajoute ensuite 2,4 litres d'une solution à 20% en masse de gélatine phtalylée dans le réacteur et l'on 20 agite pendant 1 mn à 75°C. On ajoute ensuite la solution de nitrate d'argent à débit constant pendant environ 5 mn jusqu'à atteindre un pBr de 1,36 à 75°C, ce qui consomme 4,80% de l'argent total utilisé. Par double jet, on ajoute ensuite 25 une solution aqueuse 1,06 M de KBr contenant en outre 0,14 M de KI et une solution  $\text{AgNO}_3$  1,2 M; on effectue cette addition avec des débits accélérés, multipliés par 2,4 entre le début et la fin de l'addition, à pBr 1,36 et à 75°C, en 50 mn jusqu'à épuisement de la solution de nitrate d'argent, 30 ce qui consomme 92,8% de l'argent total utilisé.

On a utilisé au total environ 20 moles d'argent pour préparer cette émulsion.

Après la précipitation, on refroidit l'émulsion à 35°C, on lui ajoute 350 g de gélatine phtalylée, on agite et on lave 35 trois fois par coagulation selon le procédé décrit au brevet





des Etats-Unis d'Amérique 2 614 929. On ajoute ensuite 2,0 litres d'une solution de gélatine d'os à 12,3% en masse et on ajuste le pH à 5,5 et le pAg à 8,3 à 40°C.

Les grains/<sup>tabulaires</sup>de bromiodure d'argent obtenus (88:12) ont un diamètre moyen de 2,8  $\mu\text{m}$ , une épaisseur moyenne de 0,095 $\mu\text{m}$  et un indice de forme moyen de 29,5:1 ; ils occupent plus de 85% de la surface projetée totale des grains de bromiodure d'argent présents dans l'émulsion.

#### Emulsion 2

10 A 7,5 litres d'une solution à 0,8% en masse de gélatine d'os bien agitée, contenant en outre 0,10 M de KBr, on ajoute par double jet une solution 1,20 M de KBr et 1,20 M de  $\text{AgNO}_3$ ; on effectue cette addition à débit constant en 5 mn à un pBr de 1,0 et à 65°C, ce qui consomme 2,4% de l'argent total  
15 utilisé. On ajoute une solution aqueuse de gélatine phtalylée (0,7 litre, 17,1% en masse) puis on agite l'émulsion pendant 1 mn à 65°C. On ajoute ensuite une solution 1,20 M de nitrate d'argent à 65°C jusqu'à atteindre un pBr de 1,36, ce qui consomme 4,1% de l'argent total utilisé.

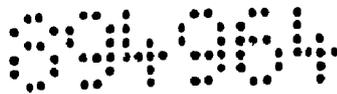
20 Par double jet, on ajoute ensuite une solution 1,06 M de KBr contenant aussi 0,14 M de KI et une solution 1,20 M de  $\text{AgNO}_3$ .

On effectue cette addition avec des débits accélérés multipliés par deux entre le début et la fin de l'addition,  
25 en 52 mn à pBr 1,36 et 65°C, ce qui consomme 93,5% de l'argent total utilisé.

On a utilisé au total environ 5,0 moles d'argent pour préparer cette émulsion.

Après la précipitation, on refroidit l'émulsion à 35°C,  
30 on ajuste le pH à 3,7 et on lave selon le procédé du brevet des Etats-Unis d'Amérique 2 614 929. On ajoute ensuite 0,5 litre d'une solution de gélatine phtalylée à 17,6% ; puis, après avoir agité pendant 5 mn on refroidit de nouveau l'émulsion à 35°C (pH 4,1) et on la lave par le même procédé  
35 que précédemment. On ajoute 0,7 litre d'une solution aqueuse

7



176  
de gélatine d'os à 11,4% en masse, puis on ajuste le pH à 5,5 et le pAg à 8,3 à 40°C.

Les grains tabulaires de bromiodure d'argent obtenus (88:12) ont un diamètre moyen de 2,2  $\mu\text{m}$ , une épaisseur moyenne de 0,11  $\mu\text{m}$ , un indice de forme moyen de 20:1 ; ils occupent plus de 85% de la surface projetée totale des grains de bromiodure d'argent présents dans l'émulsion.

### Emulsion 3

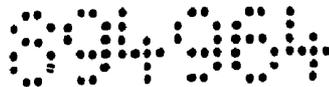
A 7,5 litres d'une solution bien agitée de gélatine d'os à 0,8% en masse, contenant 0,10 M de KBr, on ajoute une solution 1,20 M de KBr et une solution 1,20 M de  $\text{AgNO}_3$  ; on effectue cette addition par double jet avec des débits constants, en 5 mn à pBr 1,0 et à 55°C, ce qui consomme 2,40% de l'argent total utilisé.

Après avoir ajouté 0,7 litre d'une solution aqueuse de gélatine phtalylée à 17,1%, et agité pendant 1 mn à 55°C, on ajoute à débits constants une solution 1,20 M de  $\text{AgNO}_3$  jusqu'à atteindre un pBr de 1,36, ce qui consomme 4,1% de l'argent total utilisé. Par double jet et avec des débits accélérés (multipliés par deux entre le début et la fin de l'addition), on ajoute en 52 mn une solution 1,06 M de KBr contenant 0,6 M de KI et une solution 1,20 M de  $\text{AgNO}_3$  ; on effectue cette addition à pBr 1,36 et 55°C, ce qui consomme 93,5% de l'argent total utilisé.

On a utilisé environ 5,0 moles d'argent pour préparer cette émulsion.

Après la précipitation, on refroidit l'émulsion à 35°C, on ajuste le pH à 3,7 et on lave selon le procédé décrit au brevet des Etats-Unis d'Amérique 2 614 929. On ajoute 0,5 litre d'une solution de gélatine phtalylée à 17,6% en masse et après avoir agité pendant 5 mn, on refroidit à nouveau à 35°C (pH 4,1) et on lave comme précédemment. On ajoute ensuite 0,7 litre d'une solution aqueuse de gélatine d'os à 11,4% en masse, on ajuste le pH à 5,5 et le pAg à 8,3 à 40°C.

7



L'émulsion de bromoiodure d'argent obtenue (88:12) comprend des grains tabulaires dont le diamètre moyen est de  $1,7 \mu\text{m}$ , l'épaisseur moyenne est de  $0,11 \mu\text{m}$  et l'indice de forme moyen de 15,5:1 ; ces grains tabulaires occupent plus de 85% de la surface projetée totale des grains de bromoiodure d'argent présents dans l'émulsion.

#### Emulsion 4

A 7,5 litres d'une solution bien agitée de gélatine d'os à 0,8% en masse contenant 0,10 M de KBr, on ajoute une solution 1,20 M de KBr et une solution 1,20 M de  $\text{AgNO}_3$ . On effectue cette addition par double jet et avec des débits constants en 2,5 mn à pBr 1,0 et à  $55^\circ\text{C}$ , ce qui consomme 2,40% de la quantité totale d'argent utilisée.

On ajoute 0,7 litre d'une solution aqueuse de gélatine phtalylée à 17,1% en masse, et on agite pendant 1 mn à  $55^\circ\text{C}$ , puis on ajoute une solution 1,20 M de nitrate d'argent à débit constant, jusqu'à ce que le pBr atteigne 1,36, ce qui consomme 4,1% de l'argent total utilisé.

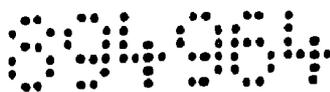
On ajoute une solution d'halogénure contenant 1,06 M de KBr et 0,14 M de KI et une solution contenant 1,20 M de  $\text{AgNO}_3$ . On effectue cette addition par double jet avec des débits accélérés multipliés par deux entre le début et la fin de l'addition, en 52 mn à pBr 1,36 et à  $55^\circ\text{C}$ , ce qui consomme 93,5% de l'argent total utilisé.

Au total, on a utilisé environ 5,0 moles d'argent pour préparer cette émulsion.

Après la précipitation, on refroidit l'émulsion à  $35^\circ\text{C}$ , on ajuste le pH à 3,7 et on lave selon le procédé décrit au brevet des Etats-Unis d'Amérique 2 614 929. On ajoute 0,5 litre d'une solution de gélatine phtalylée à 17,6% en masse et on redisperse l'émulsion à pH 6,0 et à  $40^\circ\text{C}$ .

Après avoir agité pendant 5 mn, on refroidit de nouveau l'émulsion à  $35^\circ\text{C}$  (pH 4,1) et on la lave comme précédemment. On ajoute 0,7 litre d'une solution aqueuse de gélatine d'os à 11,4% en masse et on ajuste le pH à 5,5 et le pAg à 8,3 à

7



40°C.

L'émulsion obtenue comprend des grains tabulaires de bromiodure d'argent (88:12) dont le diamètre moyen est de 0,8  $\mu\text{m}$ , l'épaisseur moyenne de 0,08  $\mu\text{m}$  et l'indice de  
5 forme moyen de 10:1. Ces grains tabulaires occupent plus de 55% de la surface projetée totale des grains de bromiodure d'argent présents dans l'émulsion.

Emulsion A (témoin)

9 litres d'une solution aqueuse de gélatine phtalylée  
10 à 1,7% en masse, contenant 0,045 M de KBr, 0,01 M de KI et 0,11 M de thiocyanate de sodium sont introduits dans un réacteur et agités. On ajuste la température à 60°C. On ajoute, par double jet, une solution 1,46 M de KBr contenant  
15 0,147 M de KI et une solution 1,57 M de  $\text{AgNO}_3$  ; on effectue cette addition en 40 mn à 60°C et avec des débits constants, ce qui consomme 4,0 moles d'argent. Environ 1 mn avant la fin de l'addition, on arrête le jet d'halogénure. Après la précipitation, on refroidit l'émulsion à 33°C et on lave deux fois  
20 2 614 929. On ajoute ensuite 680 ml d'une solution de gélatine d'os à 16,5% en masse et on ajuste le pH à 6,4 à 40°C.

Emulsion B (témoin)

Le mode opératoire est identique à celui utilisé pour préparer l'émulsion A, excepté que la température est abaissée  
25 à 50°C et la durée totale d'addition est abaissée à 20 mn.

Emulsion C (témoin)

Le mode opératoire est identique à celui utilisé pour préparer l'émulsion A, excepté que la température est abaissée à 50°C et la durée de précipitation est abaissée à 30 mn.

30 Emulsion D (témoin)

Le mode opératoire est identique à celui utilisé pour préparer l'émulsion A, excepté que la température est élevée à 75°C. La durée totale de l'addition est de 40 mn.

35 Les caractéristiques physiques des émulsions à grains tabulaires et des émulsions témoins sont rassemblées au Tableau XXI.



TABLEAU XXI

Emulsion	Forme de grain	Diamètre moyen de grain	Epaisseur moyenne de grain	Indice de forme moyen	% de surface projetée des grains tabulaires
1	Tabulaire	2,8 $\mu\text{m}$	0,095 $\mu\text{m}$	29,5:1	>85
2	Tabulaire	2,2 $\mu\text{m}$	0,11 $\mu\text{m}$	20:1	>85
3	Tabulaire	1,7 $\mu\text{m}$	0,11 $\mu\text{m}$	15,5:1	>85
4	Tabulaire	0,8 $\mu\text{m}$	0,08 $\mu\text{m}$	10:1	>55
A	Sphérique	0,99 $\mu\text{m}$	*	$\approx$ 1:1	**
B	Sphérique	0,89 $\mu\text{m}$	*	$\approx$ 1:1	**
C	Sphérique	0,91 $\mu\text{m}$	*	$\approx$ 1:1	**
D	Sphérique	1,10 $\mu\text{m}$	*	$\approx$ 1:1	**

\* approximativement égale au diamètre de grain

\*\* il n'y a pratiquement pas de grains tabulaires d'un diamètre supérieur à 0,6  $\mu\text{m}$ .

Chacune des émulsions 1 à 4 et A à D contient 88% en mole de bromure et 12% en mole d'iode. Dans chacune de ces émulsions, l'iode est réparti de façon uniforme dans les grains.

B. Formation d'images en couleurs

Les émulsions à grains tabulaires de bromiodure d'argent et les émulsions témoins sont sensibilisées chimiquement avec un pAg ajusté à 8,25 à 40°C selon les indications fournies au Tableau XXII. Les émulsions à grains tabulaires sont sensibilisées spectralement à pAg 9,95 à 40°C, avant la sensibilisation chimique, alors que les émulsions témoins sont sensibilisées spectralement après la sensibilisation chimique et sans ajuster le pAg. Toutes les valeurs de quantité de sensibilisateur sont exprimées en mg/mole d'argent.

7

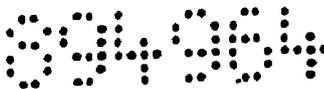


TABLEAU XXII

SENSIBILISATION  
SPECTRALE\*\*

SENSIBILISATION CHIMIQUE\*

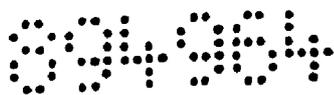
Emulsion	Or	Soufre	Thiocyanate	Durée & Température	Colorant A
<b>Tabulaire</b>					
1	3,0	9,0	100	5' $\approx 60^{\circ}\text{C}$	700
2	4,0	12,0	100	0' $\approx 60^{\circ}\text{C}$	793
3	4,0	12,0	100	0' $\approx 65^{\circ}\text{C}$	800
4	5,0	15,0	100	5' $\approx 60^{\circ}\text{C}$	900
<b>Témoin</b>					
A	1,0	2,9	0	5' $\approx 65^{\circ}\text{C}$	210
B	1,1	3,2	0	5' $\approx 65^{\circ}\text{C}$	290
C	0,8	2,4	0	5' $\approx 65^{\circ}\text{C}$	233
D	0,5	1,5	0	5' $\approx 65^{\circ}\text{C}$	200

\* Or = tétrachloroaurate de potassium

Soufre = thiosulfate de sodium pentahydraté

Thiocyanate = thiocyanate de sodium

\*\* Colorant A = hydroxyde d'anhydro-5-chloro-9-éthyl-5'-phényl-3'-  
(3-sulfobutyl)-3-(3-sulfopropyl)oxacarbocyanine,  
sel de sodium.



Les différences qui apparaissent dans la sensibilisation, au tableau XXII, sont nécessaires pour obtenir la sensibilisation optimale dans chacune des émulsions. Si les émulsions témoins avaient été sensibilisées chimiquement et spectralement d'une manière identique à celle des émulsions à grains tabulaires, leurs performances relatives ne seraient pas optimales.

Pour montrer les résultats d'une sensibilisation identique des émulsions témoins et des émulsions à grains tabulaires, des échantillons de l'émulsion 2 et de l'émulsion C, appelés ci-après émulsion 2x et émulsion Cx, sont sensibilisés chimiquement et spectralement d'une manière identique de la façon suivante : On sensibilise spectralement chaque émulsion avec 900 mg de colorant A par mole d'argent, à pAg 9,95 à 40°C ; on ajuste le pAg à 8,2 à 40°C, puis on sensibilise chimiquement pendant 20 mn à 65°C, avec 4,0 mg de tétrachloroaurate de potassium par mole d'argent, 12,0 mg de thiosulfate de sodium pentahydraté par mole d'argent et 100 mg de thiocyanate de sodium par mole d'argent.

On applique séparément sur un support de film en triacétate de cellulose les émulsions à grains tabulaires et les témoins pour obtenir deux produits à une seule couche magenta, à raison de 1,07 g d'argent par mètre carré et 2,15 g de gélatine par mètre carré. Les produits contiennent aussi une dispersion, dans un solvant, d'un coupleur formateur de colorant magenta, la 1-(2,4-diméthyl-6-chlorophényl)-3- $\alpha$ -(3-n-pentadécylphénoxy)-butyramido-5-pyrazolone à raison de 0,75 g par mètre carré, un antivoile, le sel de sodium de 4-hydroxy-6-méthyl-1,3,3a,7-tétrazaindène à raison de 3,6 g par mole d'argent et un agent inhibant la coloration parasite, le 5-sec-octadécylhydroquinone-2-sulfonate de potassium à raison de 3,5 g par mole d'argent. On recouvre les couches d'une couche de gélatine (0,51 g/m<sup>2</sup>) et on tanne avec du bis(vinylsulfonylméthyl)éther (1,5% par rapport à la masse totale de gélatine).





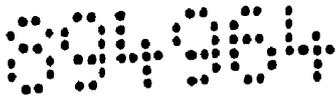
On expose les couches pendant 1/100ème de seconde à une source de lumière au tungstène de 600 W et 3000 °K derrière une échelle de densités de 0 à 3,0 , un filtre Wratten n° 9 et un filtre neutre de densité 1,8. On traite  
5 les produits, à 37,2°C, pendant des durées variant entre 1,5 mn et 6 mn pour obtenir des niveaux de voile concordants, par un révélateur chromogène du type décrit dans The British Journal of Photography Annual, 1979, pages 204 à 206.

On mesure indépendamment la granularité et la rapidité  
10 relative, pour une densité de 0,25 au dessus du voile. La figure 8 donne le logarithme de la rapidité dans le vert en fonction de la granularité RMS multipliée par  $10^3$ . Comme on peut le voir, les émulsions de bromiodure d'argent à grains tabulaires présentent une relation rapidité/granularité  
15 supérieure à celle des émulsions témoins.

On doit particulièrement comparer la relation rapidité/  
granularité des émulsions 2x et Cx donnée à la figure 8. En sensibilisant les émulsions 2x et Cx, chimiquement et spectralement, d'une manière identique (contrairement aux sensi-  
20 bilisations chimiques et spectrales optimales obtenues individuellement dans le cas des émulsions 2 et C), on obtient, pour l'émulsion 2x (grains tabulaires) une relation rapidité/granularité encore supérieure à celle de émulsion Cx (témoin). C'est particulièrement surprenant puisque les  
25 émulsions 2x et Cx présentent des volumes moyens de grain pratiquement similaires de  $0,418 \mu\text{m}^3$  et  $0,394 \mu\text{m}^3$ , respectivement.

On compare les séparations relatives entre les rapidités dans le minus bleu et le bleu des émulsions selon l'in-  
30 vention et témoin. Pour cela, on expose les émulsions sensibilisées et couchées, comme indiqué précédemment, à la région bleue du spectre pendant 1/100ème de seconde à une source de lumière au tungstène de 600 W et 3000°K derrière une échelle de densités de 0 à 3,0 (plages de densité 0,15),  
35 un filtre Wratten N° 36 +38A et un filtre neutre de densité





1,0. L'exposition au minus bleu a lieu de la même façon avec, cependant, l'utilisation de filtres différents (filtre Wratten n° 9 et filtre neutre de densité 1,8). On traite les produits par un révélateur chromogène du type décrit dans The British Journal of Photography Annual, 1979, pages 204 à 206. Le traitement a lieu à 37,7°C pendant des durées variables (1,5 mn à 6 mn). On obtient des courbes donnant la rapidité en fonction du voile et on enregistre les rapidités relatives dans le bleu et le minus bleu, pour une densité de 0,2 au-dessus du voile. Le tableau XXIII donne les résultats sensitométriques.

TABLEAU XXIII

<u>Emulsion</u>	<u><math>\Delta</math> (rapidité) **</u>
Tabulaire	
1	+45*
2	+42
3	+43
4	+37
Témoin	
A	-5
B	+5
C	+0
D	-5

\* 30 unités de rapidité relative =  $0,30 \log E$

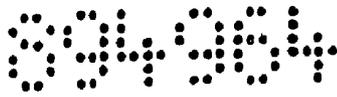
\*\*  $\Delta$  (rapidité) = rapidité dans le minus bleu moins rapidité dans le bleu.

15

Comme le montre le tableau XXIII, les émulsions de bromoiodure d'argent à grains tabulaires présentent une séparation entre les rapidités dans le minus bleu et le bleu et le bleu nettement supérieure à celle des émulsions témoins ayant la même composition en halogénure. Ces résultats

20

7



montrent que des émulsions AgBr I à grains tabulaires d'indice de forme élevé sensibilisées d'une manière optimale présentent en général une sensibilité accrue dans la région du spectre considérée, par rapport à celle d'émul-  
5 sions AgBr I classiques sensibilisées aussi d'une manière optimale. Si la teneur en iodure diminue, on obtient une beaucoup plus grande séparation entre les rapidités dans le minus bleu et le bleu, comme cela a déjà été montré dans des exemples précédents.

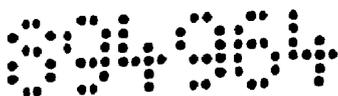
10 On compare la netteté des émulsions 1, 2 et 3 et celle des émulsions témoins A, B, C et D. La sensibilisation, le couchage et le traitement de ces émulsions sont ceux indiqués précédemment. On obtient les fonctions de transfert de modulation pour une exposition dans le vert en exposant  
15 les couches, pendant des durées variant entre 1/30ème et 1/2 seconde, à une modulation de 60% en utilisant un filtre Wratten n° 99. Après traitement, on détermine, à partir des courbes de transfert de modulation, les taux d'acutance par transfert de modulation en cascade (CMT) au grossissement  
20 utilisé pour un film de 16 mm de largeur.

L'acutance CMT pour l'exposition dans le vert des émulsions selon l'invention est comprise entre 98,6 et 93,5 : celle des émulsions témoins est comprise entre 93,1 et 97,6. Les valeurs de l'acutance CMT dans le vert des émulsions 2  
25 et C, qui ont des volumes par grain pratiquement similaires, sont données au tableau XXIV.

TABLEAU XXIV

	<u>Acutance CMT dans le vert</u>
Emulsion 2 (selon l'invention)	97,2
Emulsion C (témoin)	96,1





C. Formation d'images argentiques

On ajuste le pH des émulsions témoins à 6,2 et le pAg à 8,2 , à 40°C. On les sensibilise dans les conditions indiquées au tableau XXV. On les sensibilise chimiquement d'une manière optimale par addition de tétrachloroaurate de potassium et de thiosulfate de sodium pentahydraté et on maintient les émulsions à une température et pendant une durée indiquées au tableau XXV. La sensibilisation spectrale a lieu en ajoutant du sel de sodium de l'hydroxyde d'anhydro-5-chloro-9-éthyl-5'-phényl-3'-(3-sulfobutyl)-3-(3-sulfopropyl)oxacarbocyanine (colorant A) et de l'hydroxyde d'anhydro-3-éthyl-9-méthyl-3'-(3-sulfobutyl)thiocarbocyanine (colorant B) en quantités indiquées au tableau XXV.

On sensibilise spectralement les émulsions à grains tabulaires par addition des colorants A et B à pAg 9,95 à 40°C. La sensibilisation chimique a lieu après la sensibilisation spectrale par addition de thiocyanate de sodium, de thiosulfate de sodium pentahydraté et de tétrachloroaurate de potassium, les conditions de température et de durée étant données au tableau XXV.

7

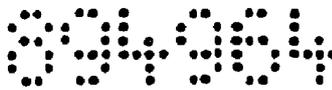


TABLEAU XXV

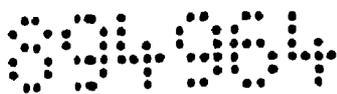
Emulsion	Sensibilisation *SCN/S/Au (mg/mole d'Ag)	Durée/t° (min/°C)	Sensibilisation Colorants A/B (mg/mole d'Ag)	Acutance CMT (35 mn)
1	100/4,5/1,5	0/60	387/236	101,3
2	100/4,5/1,5	5/60	387/236	101,5
3	100/4,5/1,5	5/60	581/354	100,8
4	100/12/4	0/55	581/354	97,3
A	0/1,94/0,97	5/65	123/77	97,6
B	0/1,94/0,97	15/65	139/88	96,5
C	0/1,94/0,97	10/65	116/73	97,5
D	0/1,50/0,525	5/60	68,1/73	98,0

\*

SCN = thiocyanate de sodium

S = thiosulfate de sodium pentahydraté

Au = tétrachloroaurate de potassium



On applique les émulsions sur un support de film à raison de 4,3 g d'argent par mètre carré et 7,53 g de gélatine par mètre carré. Toutes les couches sont tannées avec de l'acide mucochlorique (1,0% en masse par rapport à la  
5 gélatine). On enduit chaque couche d'une couche de gélatine (0,89 g/m<sup>2</sup>).

La méthode pour obtenir les fonctions de transfert de modulation est décrite dans Journal of Applied Photographic Engineering, 6 (1) : 1-8, 1980.

10 On obtient les fonctions de transfert de modulation par exposition, pendant 1/15ème de seconde, à une modulation de 60% en utilisant un filtre neutre de densité 1,2. On traite, pendant 6 mn, à 20°C, dans un révélateur au sulfate de N-méthyl-p-aminophénol et à l'hydroquinone (Révélateur Kodak  
15 D-76). Après traitement, on détermine, à partir des courbes de transfert de modulation, les taux d'acutance par transfert de modulation en cascade (CMT) au grossissement utilisé pour un film de 35 mm de largeur (voir tableau XXV).

20 Les résultats donnés au tableau XXV montrent clairement que l'on obtient une meilleure netteté avec un produit noir et blanc contenant une émulsion à grains tabulaires.

Pour comparer les relations rapidité/granularité des images argentiques, on expose des échantillons distincts des couches décrites précédemment, pendant 1/100ème de seconde, à une source de lumière au tungstène de 600 W et  
25 5500°K derrière une échelle de densités continues de 0 à 4,0. On traite les échantillons pendant 4 mn, 6 mn et 8 mn, à 20°C dans un révélateur au sulfate de N-méthyl-p-aminophénol et à l'hydroquinone (Révélateur Kodak D-76). On mesure les  
30 rapidités relatives pour une densité de 0,30 au-dessus du voile et on détermine la granularité semispéculaire rms (dans le vert) pour une densité de 0,6 au-dessus du voile. La figure 9 donne le logarithme de la rapidité en fonction de la granularité semispéculaire rms ( $\times 10^3$ ) pour 6 mn de  
35 développement. Les relations rapidité/granularité des



émulsions AgBr I à grains tabulaires sont nettement supérieures à celles des émulsions AgBr I témoins. Avec des durées de développement de 4 mn et 8 mn, on obtient des résultats similaires. Dans les cas où les contrastes ne sont pas concordants, les émulsions à grains tabulaires ont des contrastes plus élevés. Ceci montre que les émulsions à grains tabulaires de contraste plus élevé ont une granularité supérieure à celle qui serait obtenue si les contrastes des émulsions étaient concordants. Ainsi, bien que la figure 9 montre que les émulsions à grains tabulaires sont nettement supérieures aux émulsions témoins, dans la mesure où les émulsions à grains tabulaires présentent des contrastes plus élevés que ceux des émulsions témoins, toute la supériorité de leur relation rapidité/granularité ne peut être démontrée.

Exemple d'une émulsion ayant un indice de forme de 175:1

On utilise dans cet exemple une émulsion de bromiodure d'argent à grains tabulaires d'indice de forme élevé. Les grains tabulaires ont un diamètre moyen d'environ 27  $\mu\text{m}$ , une épaisseur moyenne de 0,156  $\mu\text{m}$  et un indice de forme moyen d'environ 175:1. Ces grains représentent plus de 95% de la surface totale projetée des grains de bromiodure d'argent présents.

On sensibilise chimiquement et spectralement l'émulsion en la maintenant pendant 10 mn à 65°C en présence de thiocyanate de sodium (150 mg par mole d'argent), de sel de triéthylamine de l'hydroxyde d'anhydro-5,5-dichloro-3,3'-bis-(3-sulfopropyl)thiacyanine (850 mg par mole d'argent), de thiosulfate de sodium pentahydraté (1,50 mg par mole d'argent) et de tétrachloroaurate de potassium (0,75 mg par mole d'argent).

On associe à l'émulsion ainsi sensibilisée un coupleur formateur de colorant jaune, l' $\alpha$ -pivalyl- $\alpha$ - $\sqrt{4}$ -(4-hydroxybenzène-sulfonyl)phényl $\sqrt{7}$ -2-chloro-5-(n-hexadécane sulfonamido)-acétanilide (0,91 g par mètre carré), du 4-hydroxy-6-

)

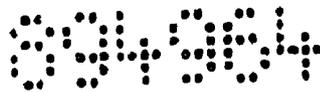
méthyl-1,3,3a,7-tétrazaindène (3,7 g par mètre carré), et du sel de sodium de la 2-(2-octadécyl)-5-sulfohydroquinone (3,4 g par mole d'argent). On couche l'émulsion sur un support de polyester à raison de 1,35 g d'argent par mètre carré et 2,58 g de gélatine par mètre carré. On applique sur l'émulsion une surcouche de gélatine (0,54 g/m<sup>2</sup>) contenant du bis(vinyl-sulfonylméthyl)éther (1,0% de la masse totale de gélatine).

On expose le produit sec, pendant 1/100ème de seconde, à une source de lumière au tungstène de 500 W et 5500°K, derrière une échelle de densités graduée associée à un filtre neutre de densité 1,0 et un filtre Wratten 2B. On traite le produit pendant 4,5 mn à 37,8°C dans un révélateur chromogène du type décrit dans The British Journal of Photography Annual 1979, pages 204 à 206. Le produit a une densité minimale de 0,13, une densité maximale de 1,45 et un contraste de 0,56.

7

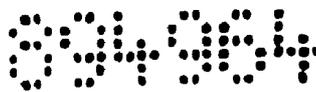
REVENDEICATIONS

1. Produit photographique avec au moins une couche d'émulsion comprenant des grains tabulaires d'halogénures d'argent et un milieu de dispersion, caractérisé en ce qu'au moins 50% de la surface projetée totale des grains d'halogénures d'argent est constituée de grains tabulaires sensibilisés chimiquement et spectralement, dont l'épaisseur est inférieure à  $0,5 \mu\text{m}$ , le diamètre est au moins de  $0,6 \mu\text{m}$  et l'indice de forme moyen est au moins de 8:1, l'indice de forme étant le rapport du diamètre à l'épaisseur du grain et le diamètre du grain étant le diamètre d'un cercle dont la surface est égale à la surface projetée du grain.
2. Produit conforme à la revendication 1, caractérisé en ce que les grains tabulaires qui représentent au moins 50% de la surface projetée totale ont une épaisseur inférieure à  $0,3 \mu\text{m}$ .
3. Produit conforme à l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'émulsion est constituée de grains de bromure d'argent.
4. Produit conforme à l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'émulsion est constituée de grains de bromiodure d'argent.
5. Produit conforme à l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les grains tabulaires de l'émulsion ont un indice de forme moyen d'au moins 12:1.
6. Produit conforme à l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les grains tabulaires de l'émulsion ont un indice de forme moyen d'au moins 20:1.
7. Produit conforme à l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les grains tabulaires de la couche d'émulsion représentent au moins 70% de la surface projetée totale des grains d'halogénures d'argent.

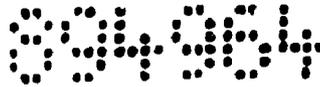


8. Produit conforme à l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les grains tabulaires de la couche d'émulsion représentent au moins 90% de la surface projetée totale des grains d'halogénures d'argent.
- 5 9. Produit conforme à l'une des revendications 1, 2 et 4 à 8, caractérisé en ce que les grains d'halogénures d'argent comprennent jusqu'à 40% en mole d'iodure.
- 10 10. Produit conforme à l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la partie interne des grains d'halogénures d'argent est dopée avec un composé modifiant la sensibilité.
- 15 11. Produit conforme à la revendication 10, caractérisé en ce que la partie interne des grains est dopée avec un métal noble du groupe VIII de la classification périodique des éléments.
- 20 12. Produit conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que les grains tabulaires — sont sensibilisés chimiquement en surface avec un métal noble, un chalcogène, un sensibilisateur par réduction ou une association de ces sensibilisateurs.
- 25 13. Produit conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que les grains tabulaires d'halogénure d'argent sont sensibilisés chimiquement en présence d'un agent de maturation.
- 30 14. Produit conforme à la revendication 13, caractérisé en ce que l'agent de maturation contient du soufre.
15. Produit conforme à l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que les grains de l'émulsion sont sensibilisés de façon optimale, chimiquement et spectralement, jusqu'à 60% du maximum du logarithme de la rapidité qu'on peut obtenir avec ces grains dans la région de sensibilisation spectrale.

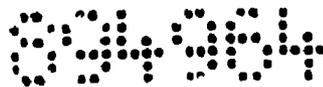




16. Produit conforme à la revendication 4, caractérisé en ce que les grains de bromiodure d'argent comprennent de 0,1 à 20% en mole d'iodure et en ce que les grains de bromiodure d'argent sensibilisés de façon optimale chimiquement et spectralement, et ayant une épaisseur inférieure à 0,3  $\mu\text{m}$ , un diamètre d'au moins 0,6  $\mu\text{m}$  et un indice de forme moyen d'au moins 12:1, occupent au moins 70% de la surface projetée totale des grains d'halogénures d'argent.
17. Produit conforme à l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'un sensibilisateur pour le bleu est adsorbé à la surface des grains tabulaires de bromure ou de bromiodure d'argent.
18. Produit conforme à l'une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que le sensibilisateur pour le bleu est choisi dans la classe constituée par les colorants cyanine, mérocyanine, hémioxonol, mérostyryle, hémicyanine.
19. Produit conforme à l'une des revendications 1 à 18, caractérisé par les points suivants :
- les grains tabulaires de l'émulsion sont des grains de bromiodure d'argent contenant jusqu'à 40% en mole d'iodure, dont l'épaisseur est inférieure à 0,3  $\mu\text{m}$ , le diamètre au moins de 0,6  $\mu\text{m}$  et un indice de forme moyen au moins de 12:1 et occupent au moins 50% de la surface projetée totale des grains de bromiodure d'argent ;
  - ces grains sont sensibilisés de façon optimale, chimiquement avec de l'or en combinaison avec au moins un sensibilisateur au soufre ou au sélénium, en présence d'un thiocyanate comme agent de maturation, et spectralement avec un sensibilisateur spectral ayant un pic d'absorption dans le minus bleu du spectre.
20. Produit photographique conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que les grains tabulaires ont un indice de forme moyen compris entre 20:1 et 100:1.

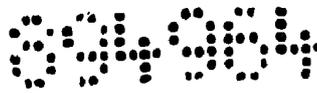


21. Produit conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisé en ce que les grains sont sensibilisés chimiquement en présence d'au moins une partie de la quantité du colorant utilisée pour la sensibilisation spectrale.
- 5
22. Produit photographique conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé en ce que un halogénure d'argent supplémentaire est présent à la surface des grains de bromiodure d'argent, en quantité suffisante pour augmenter la sensibilité.
- 10
23. Produit conforme à l'une des revendications 11 à 21, caractérisé en ce que les grains tabulaires contiennent du rhodium à raison d'une quantité provoquant une augmentation du contraste.
- 15
24. Produit conforme à l'une des revendications 1 à 23 comprenant une première couche d'émulsion aux halogénures d'argent disposée pour recevoir une lumière qui est transmise sans diffusion et une seconde couche disposée pour recevoir la lumière transmise à travers cette couche, caractérisé en ce qu'au moins cette première couche contient des grains tabulaires d'halogénures d'argent sensibilisés chimiquement et spectralement, dont l'épaisseur est inférieure à  $0,5 \mu\text{m}$ , le diamètre au moins de  $0,6 \mu\text{m}$ , l'indice de forme moyen supérieur à 8:1 et qui occupent au moins 50% de la surface projetée totale des grains d'halogénures d'argent.
- 20
25. Produit conforme à la revendication 24, caractérisé en ce que les grains tabulaires d'halogénures d'argent ont un diamètre moyen d'au moins  $2 \mu\text{m}$ .
- 25
26. Produit conforme à l'une des revendications 1 à 25, pour la photographie en noir et blanc, caractérisé en ce que les grains tabulaires de bromiodure d'argent sont de façon optimale, sensibilisés chimiquement et spectralement, orthochromatiquement ou pantachromatiquement.
- 30
- 35



27. Produit conforme à la revendication 26, pour la photographie en noir et blanc, caractérisé en ce que la couche d'émulsion comprenant les grains tabulaires est disposée pour recevoir durant l'exposition une lumière non diffusée ou pratiquement non diffusée par une couche disposée au-dessus.
28. Produit conforme à la revendication 26, pour la photographie en noir et blanc, caractérisé en ce que la couche d'émulsion contenant les grains tabulaires d'halogénures d'argent est la couche la plus externe du produit photographique.
29. Produit conforme à l'une des revendications 26 à 28, caractérisé en ce que la couche d'émulsion contenant les grains tabulaires est disposée de façon à recevoir durant l'exposition la lumière incidente dans les limites d'un angle de captage inférieur à  $10^\circ$ .
30. Produit conforme à l'une des revendications 1 à 25, pour la photographie en couleurs, comprenant des couches d'émulsion pour enregistrer séparément le bleu, le vert et le rouge ; les couches d'émulsion enregistrant le vert et le rouge contenant respectivement des colorants sensibilisateurs spectraux pour le vert et pour le rouge, caractérisé en ce qu'au moins une des couches d'émulsion enregistrant le vert et le rouge contient des grains tabulaires d'halogénures d'argent sensibilisés chimiquement et spectralement dont l'épaisseur est inférieure à  $0,5 \mu\text{m}$ , le diamètre au moins de  $0,6 \mu\text{m}$ , l'indice de forme moyen au moins de 8:1 et qui occupent au moins 50% de la surface projetée totale des grains d'halogénures d'argent.
31. Produit conforme à la revendication 30, caractérisé en ce qu'une des couches d'émulsion contenant les grains tabulaires d'halogénure d'argent est placée pour recevoir la radiation d'exposition avant les autres couches d'émulsion du produit.
32. Produit conforme à la revendication 30, caractérisé en ce que l'une des couches d'émulsion contenant les grains tabulaires de bromiodure d'argent est placée pour





recevoir de la lumière transmise sans diffusion, et est située au-dessus d'au moins une autre couche d'émulsion du produit photographique.

- 5 33. Produit conforme à l'une des revendications 30 à 32, caractérisé en ce que la couche d'émulsion enregistrant le bleu comprend des grains tabulaires d'halogénures d'argent sensibilisés chimiquement et spectralement dont l'épaisseur est inférieure à  $0,5 \mu\text{m}$ , le diamètre est au moins de  $0,6 \mu\text{m}$ , l'indice de forme moyen supérieur à 8:1 et qui occupent au moins 50% de la surface projetée
- 10 totale des grains d'halogénures d'argent.
- 15 34. Produit conforme à l'une des revendications 30 à 33, caractérisé en ce qu'au moins une des couches d'émulsion enregistrant le rouge et le vert comprend des grains de bromure ou de bromiodure d'argent.
- 20 35. Produit conforme à la revendication 34, caractérisé en ce que les grains de bromure ou de bromiodure d'argent sont sensibilisés chimiquement et spectralement de façon optimale
- 25 36. Produit conforme à l'une quelconque des revendications 30 à 35, caractérisé en ce que les grains tabulaires d'halogénures d'argent sont sensibilisés chimiquement en surface avec un sensibilisateur à l'or et au moins un sensibilisateur au soufre ou au sélénium.
- 30 37. Produit conforme à l'une des revendications 30 à 36, caractérisé en ce qu'il comprend des grains tabulaires de bromiodure d'argent sensibilisés chimiquement de façon optimale en présence d'un agent de maturation contenant du soufre.
- 35 38. Produit conforme à la revendication 37, caractérisé en ce que l'agent de maturation est un thiocyanate.
39. Produit conforme à l'une des revendications 30 à 38, caractérisé en ce qu'au moins une des couches d'émulsion enregistrant le vert ou le rouge contient des grains de bromure ou de bromiodure d'argent tabulaires sensibilisés chimiquement ou spectralement de façon optimale, ayant

7



une épaisseur inférieure à 0,3  $\mu\text{m}$ , un diamètre d'au moins 0,6  $\mu\text{m}$  et un indice de forme moyen d'au moins 12:1 et qui occupent au moins 70% de la surface totale projetée des grains de bromure ou de bromiodure d'argent de cette couche et au moins une des couches d'émulsion à grains tabulaires de bromure ou de bromiodure d'argent est placée pour recevoir, pendant l'exposition du produit photographique à une température de couleurs de 5500°K, de la lumière bleue en plus de la lumière que la couche est destinée à enregistrer,  $\Delta \log E$  pour la dite couche d'émulsion étant inférieur à 0,6, où

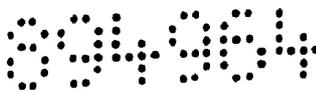
$$\Delta \log E = \log E_T - \log E_B$$

$\log E_T$  étant le logarithme de l'exposition à la lumière rouge ou verte que la dite couche d'émulsion est destinée à enregistrer, et

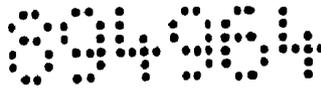
$\log E_B$  étant le logarithme de l'exposition à la lumière bleue de la dite couche d'émulsion.

40. Produit conforme à la revendication 39, caractérisé en ce que le produit contient une quantité de filtre jaune inférieure à la quantité habituelle ou est exempt de substance filtre jaune, entre la radiation d'exposition incidente et au moins une des couches d'émulsion contenant des grains tabulaires.
41. Produit conforme aux revendications 39 ou 40, caractérisé en ce qu'au moins une des couches contenant les grains tabulaires de bromure ou de bromiodure d'argent est placée pour recevoir la radiation d'exposition avant la couche d'émulsion enregistrant le bleu.
42. Produit conforme aux revendications 39 ou 40, caractérisé en ce qu' — une des couches contenant les grains tabulaires de bromure ou de bromiodure d'argent est placée pour recevoir la radiation d'exposition avant toutes les autres couches d'émulsion aux halogénures d'argent du produit photographique.

7



43. Produit conforme à l'une des revendications 39 à 42, caractérisé en ce que les grains tabulaires de bromure ou de bromiodure d'argent sont présents dans la couche d'émulsion enregistrant le vert et/ou la couche d'émulsion enregistrant le rouge.
- 5
44. Produit conforme aux revendications 30 à 43, formé d'un support et d'éléments de couches formateurs de colorant enregistrant séparément le bleu, le vert et le rouge, choisis de telle sorte qu'après exposition du produit à une température de couleurs de 5500°K à travers une échelle de densités spectralement non sélective/et traitement le produit présente, par rapport à son contraste et à sa rapidité dans le bleu, des variations de contraste dans le vert et dans le rouge inférieures à 20% et des variations de rapidité dans le vert et dans le rouge inférieures à 0,3 log E, ces variations de contraste et de rapidité étant déterminées en mesurant les densités bleu, verte et rouge conformément à la norme américaine PH2.1.1952,
- 10
- 20
- chaque élément formateur de colorant comprenant au moins une couche d'émulsion constituée d'un milieu de dispersion et de grains d'halogénures d'argent, les grains d'halogénures d'argent d'au moins un ensemble de trois couches d'émulsion enregistrant séparément le bleu, le vert et le rouge étant placés de façon à recevoir le rayonnement d'exposition avant toute autre couche d'émulsion, et ayant un diamètre moyen d'au moins 0,7  $\mu\text{m}$ , caractérisé par les points suivants :
- 25
- 30
- 35
- les grains de bromiodure d'argent dans les couches enregistrant le vert et le rouge du dit ensemble de trois couches ont une épaisseur de 0,3  $\mu\text{m}$ , un diamètre d'au moins 0,6  $\mu\text{m}$ , et un indice de forme moyen d'au moins 12:1, représentent au moins 70% de la surface totale projetée des grains de bromiodure d'argent présents dans la même couche d'émulsion, et sont sensibilisés
- 



chimiquement en surface avec de l'or et au moins un sensibilisateur au soufre et au sélénium,

5 - le produit est pratiquement exempt de substance filtre jaune entre le rayonnement d'exposition incident et les couches d'émulsion enregistrant le vert et le rouge de l'ensemble de trois couches.

45. Produit conforme à la revendication 44, caractérisé en ce que les éléments formateurs de colorant enregistrant le vert et le rouge d'un ensemble de trois éléments pré-  
10 sentent une rapidité dans le minus bleu supérieure à au moins dix fois leur rapidité dans le bleu.

46. Produit conforme à la revendication 44, caractérisé en ce que les éléments de couches formateurs de colorant enregistrant le vert et le rouge d'un ensemble de trois éléments présentent une rapidité dans le minus bleu au moins  
15 vingt fois supérieure à leur rapidité dans le bleu.

47. Produit conforme à la revendication 44, caractérisé en ce que la rapidité dans le bleu de l'enregistrement du bleu fourni par le produit est au moins six fois supérieure à la rapidité dans le bleu de l'enregistrement du  
20 minus bleu fourni par le produit.

48. Produit conforme à la revendication 47, caractérisé en ce que la rapidité dans le bleu de l'enregistrement du bleu fourni par le produit est au moins huit fois supérieure à la rapidité dans le bleu de l'enregistrement du  
25 minus bleu fourni par le produit.

49. Produit conforme à l'une des revendications 44 à 48, caractérisé en ce que les éléments de couches formateurs de colorant enregistrant séparément le bleu, le vert et  
30 le rouge contiennent des coupleurs formateurs de colorants respectivement jaune, magenta et bleu-vert.

50. Produit conforme à l'une des revendications 44 à 49, caractérisé en ce que la couche d'émulsion enregistrant le bleu d'un ensemble de trois <sup>éléments</sup> ~~contient~~ un pourcentage en  
35 mole d'iodure plus élevé que les couches d'émulsion

7



enregistrant le vert et le rouge de cet ensemble de trois éléments.

51. Produit conforme à l'une des revendications 44 à 50, caractérisé en ce que l'une des couches d'émulsion d'un ensemble de trois éléments est disposée pour recevoir pratiquement toute la radiation envoyée sur le produit pour l'exposer.

Bruxelles, le 9 novembre 1982  
P. Pon. de EASTMAN KODAK COMPANY  
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.

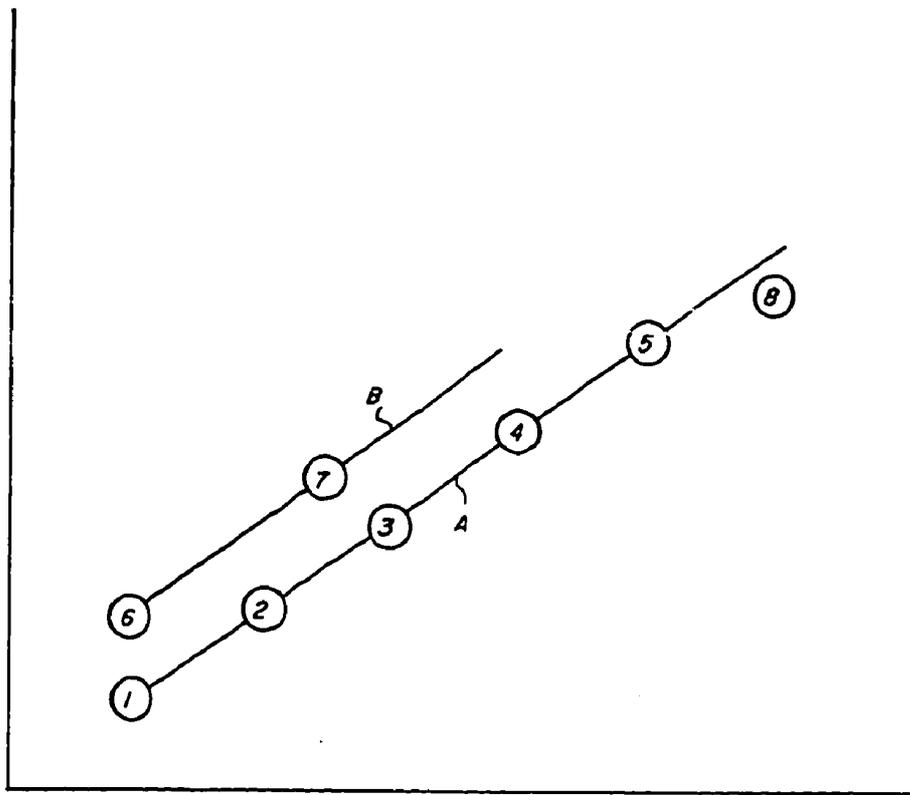


FIG. 1

Bruxelles, le 9 novembre 1982  
P.Pon.de EASTMAN KODAK COMPANY  
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.

BELGIUM

EASTMAN KODAK COMPANY

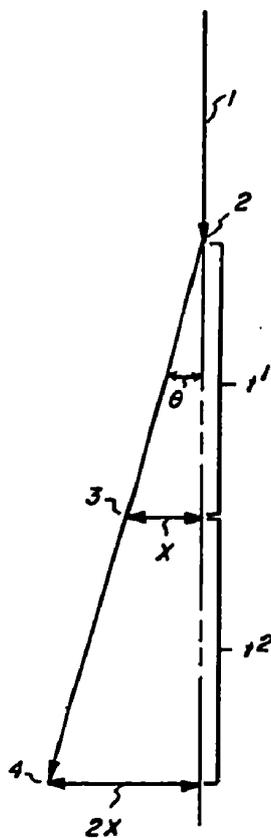


FIG. 2

Bruxelles, le 9 novembre 1982  
P. Pon. de EASTMAN KODAK COMPANY  
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.

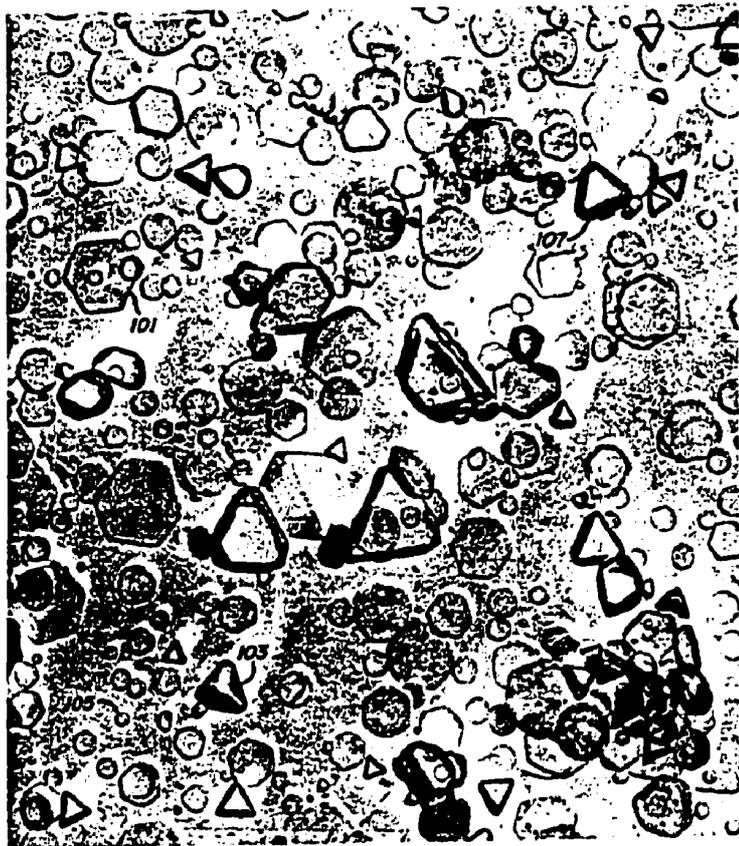


FIG. 3

Bruxelles, le 9 novembre 1982  
P.Pon.de EASTMAN KODAK COMPANY  
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLÜCKER.

00004

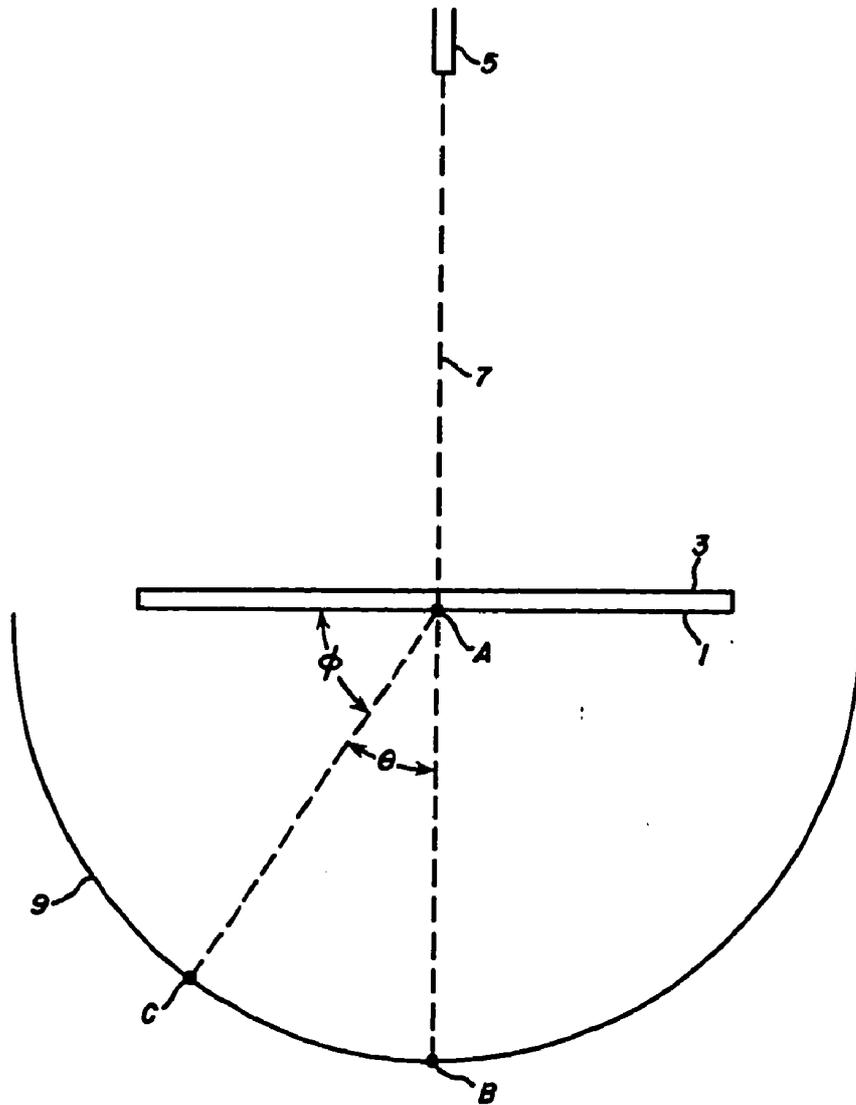


FIG. 4

Bruxelles, le 9 novembre 1982  
P.Pon.de EASTMAN KODAK COMPANY  
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.

09904

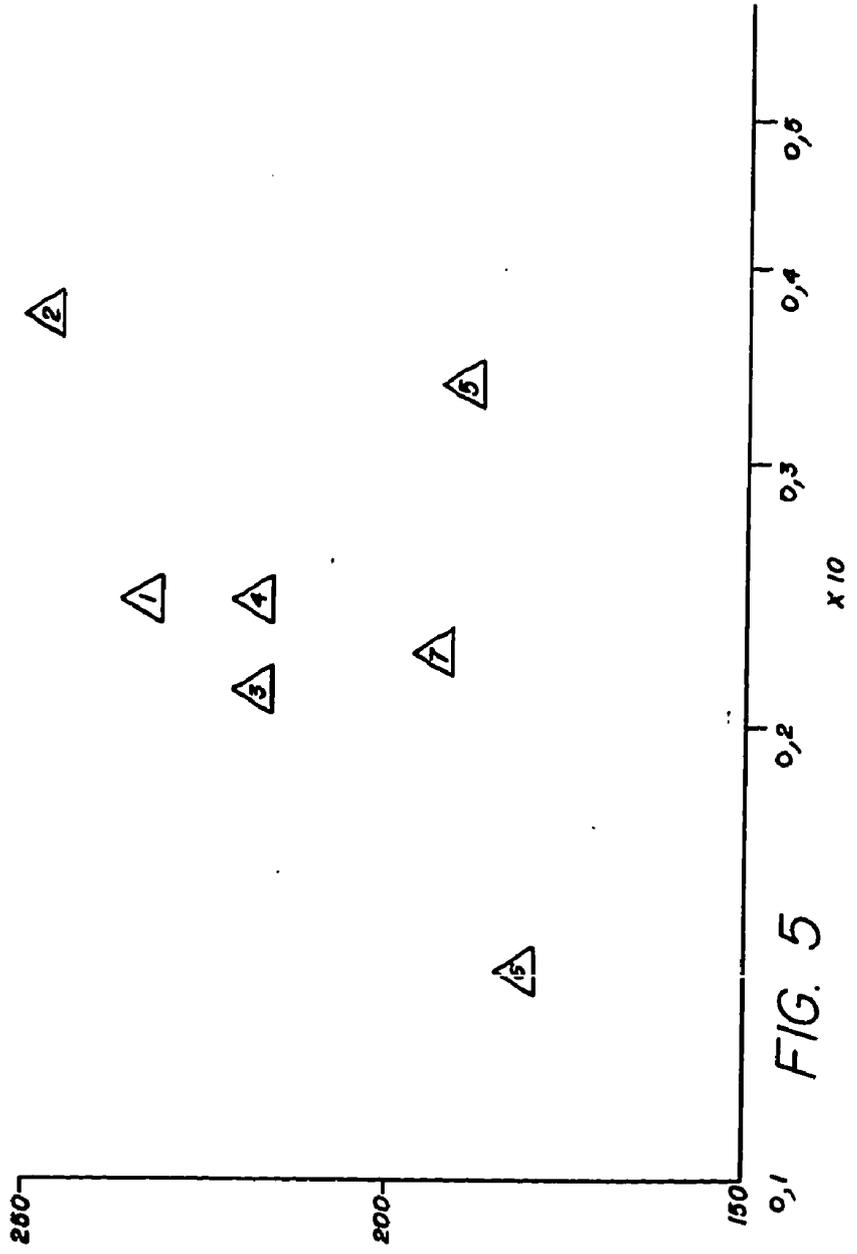
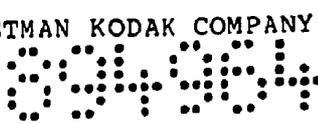


FIG. 5

Bruxelles, le 9 novembre 1982  
P.Pon.de EASTMAN KODAK COMPANY  
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.



△

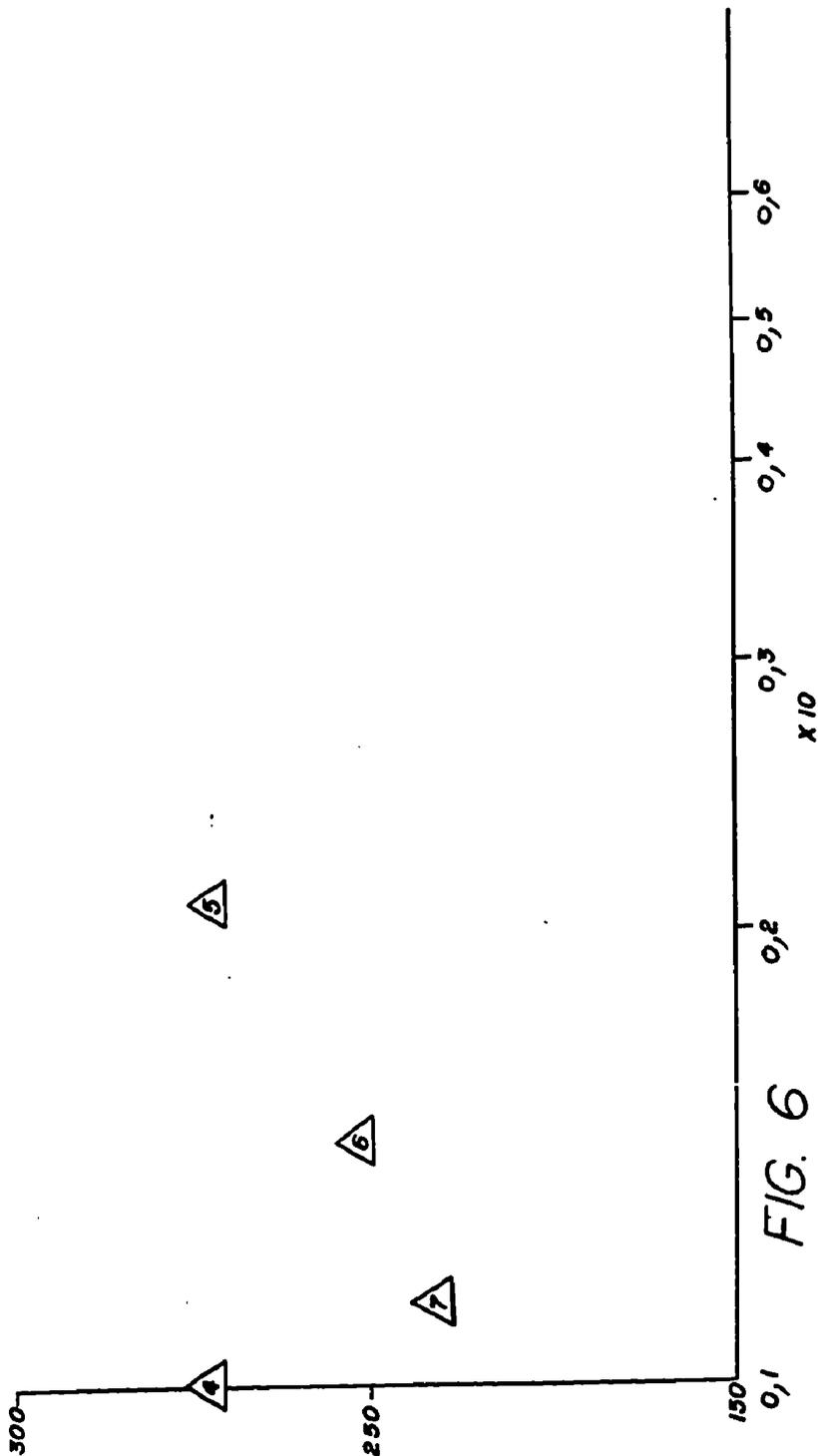


FIG. 6

Bruxelles, le 9 novembre 1982  
P.Pon.de EASTMAN KODAK COMPANY  
OFFICE KIRKPATRICK G.C. PLUCKER.

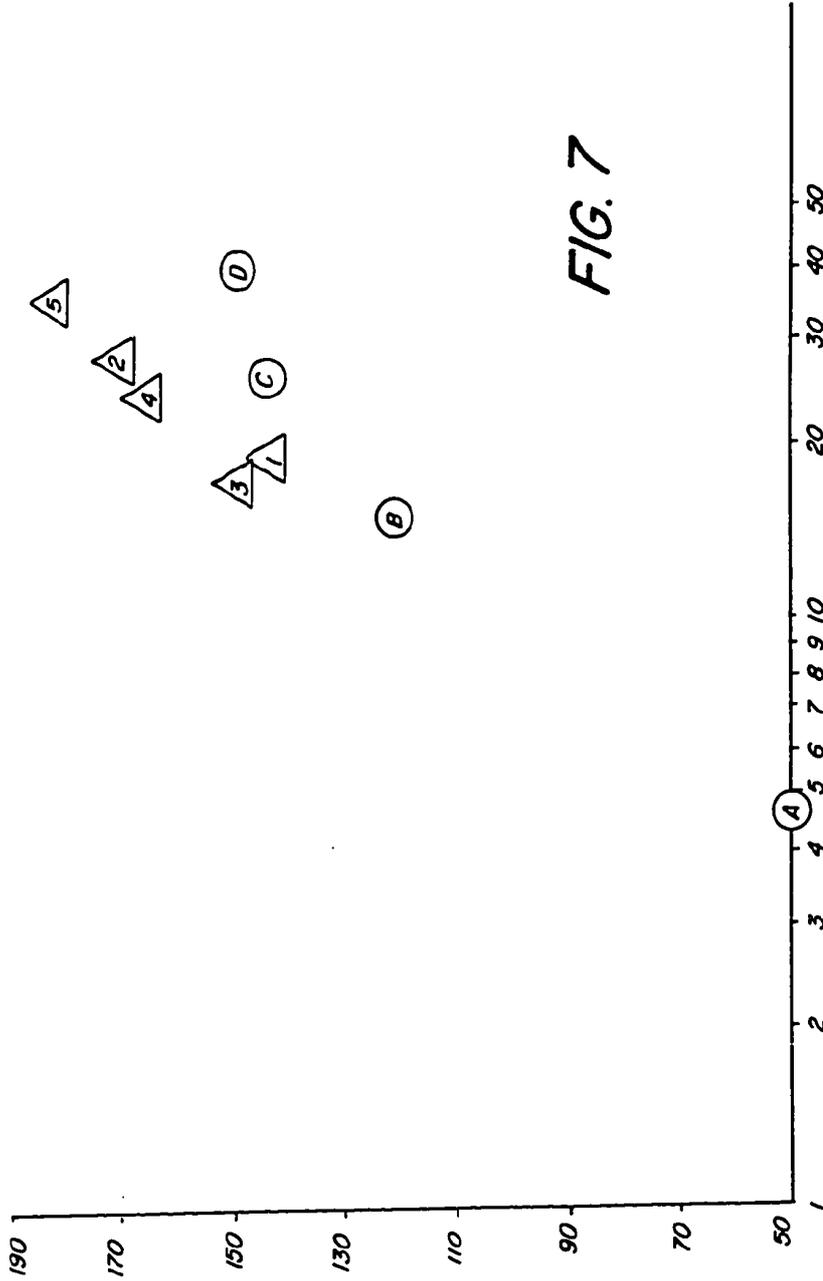


FIG. 7

Bruxelles, le 9 novembre 1982  
P. Pon. de EASTMAN KODAK COMPANY  
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.

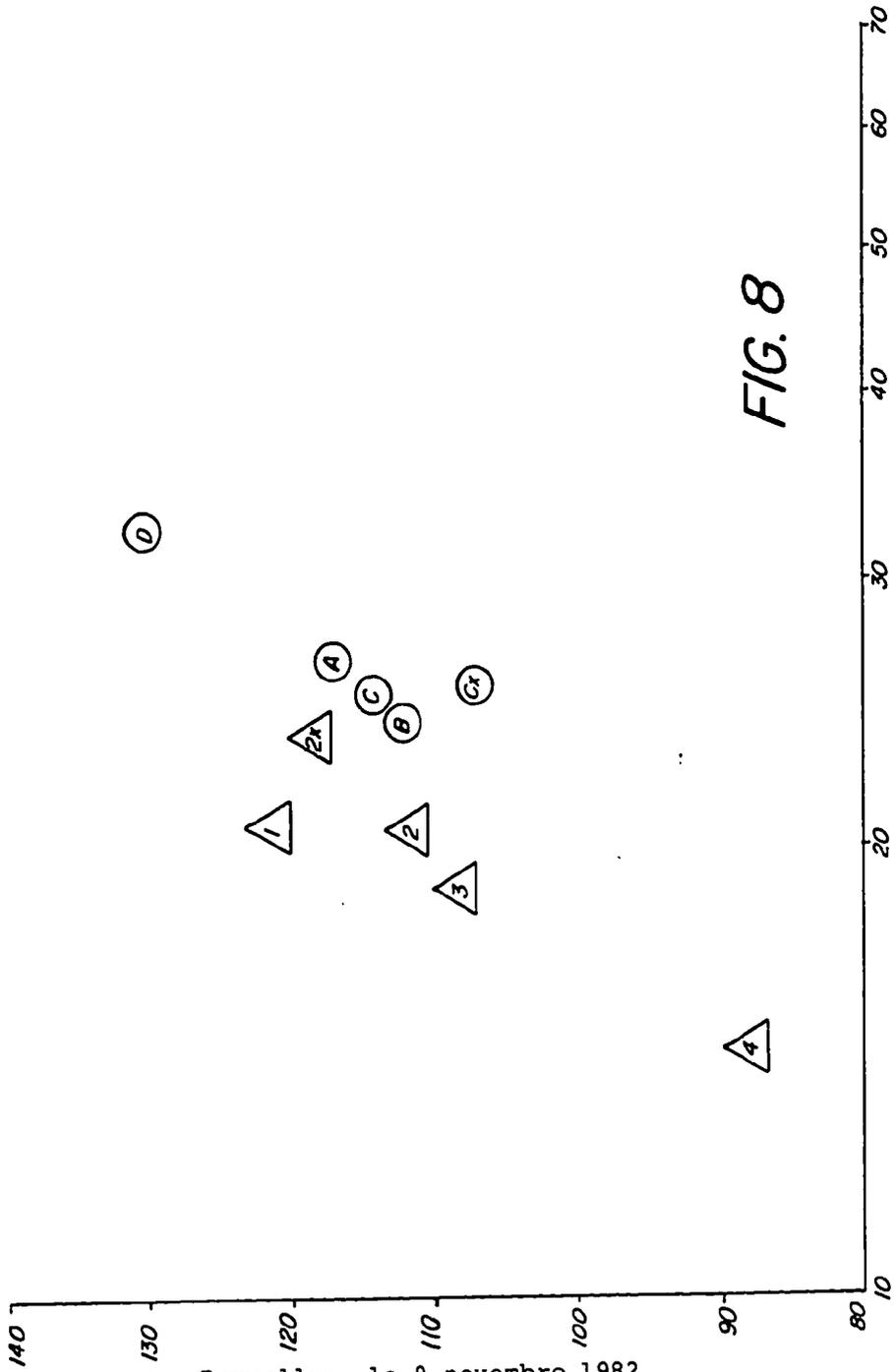


FIG. 8

Bruxelles, le 9 novembre 1982  
P. Pon. de EASTMAN KODAK COMPANY  
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER

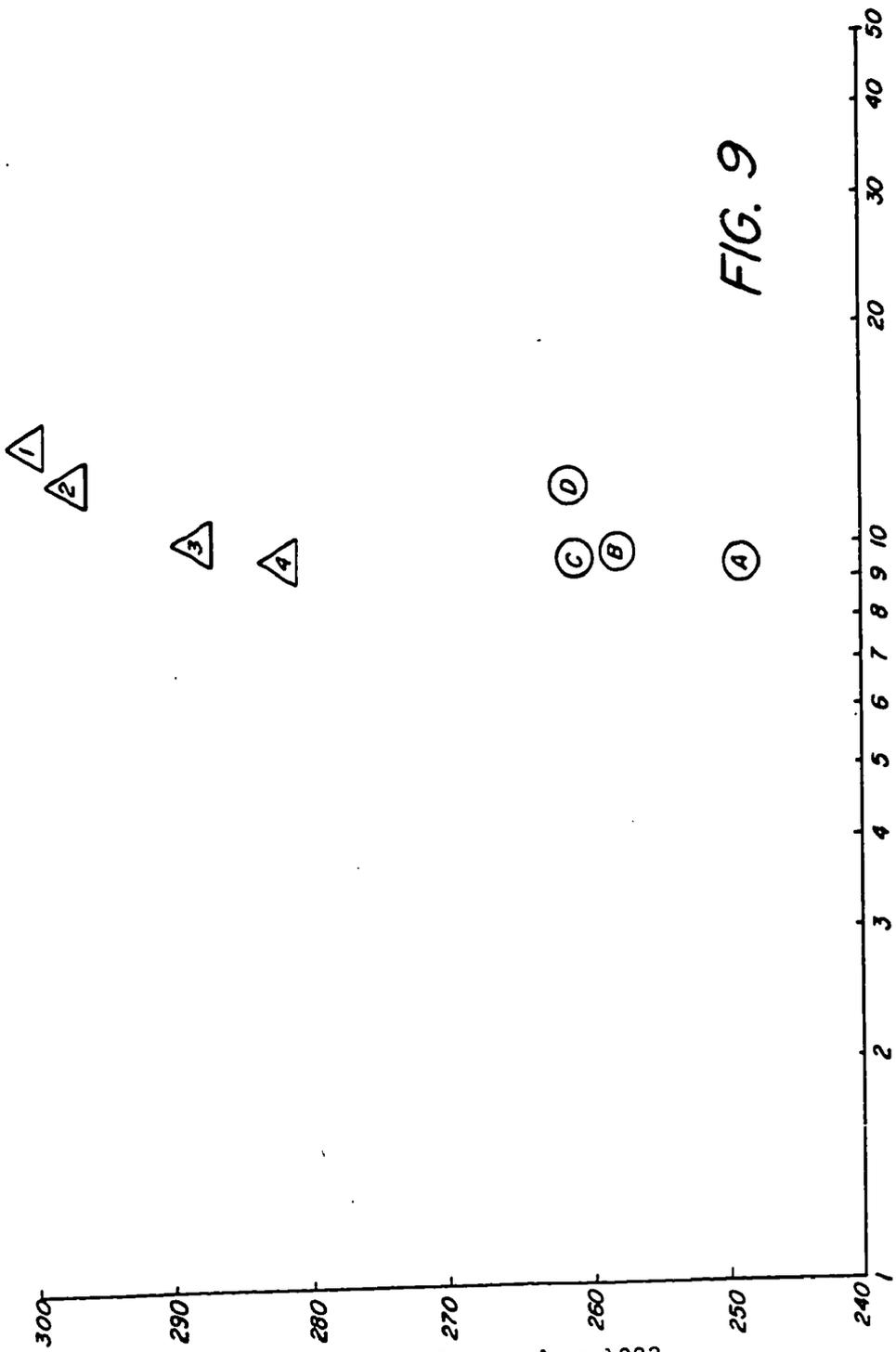


FIG. 9

Bruxelles, le 9 novembre 1982  
P.Pon.de EASTMAN KODAK COMPANY  
OFFICE KIRKPATRICK - G. PLUCKER.